

ZAŁĄCZNIK 2

Autoreferat

2.1.	ŻYCIORYS (DANE OSOBOWE, WYKSZTAŁCENIE, ZATRUDNIENIE)	3
2.2.	OMÓWIENIE JEDNOTEMATYCZNEGO CYKLU PRAC STANOWIĄCYCH PODSTAWĘ POSTĘPOWANIA HABILITACYJNEGO	5
2.2.1.	<i>Wykaz jednotematycznych artykułów naukowych stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego</i>	5
2.2.2.	<i>Wstęp i cel rozprawy habilitacyjnej</i>	7
2.2.3.	<i>Omówienie najważniejszych osiągnięć zawartych w pracach przedstawionych do habilitacji</i>	9
2.2.4.	<i>Podsumowanie – najważniejsze osiągnięcia i elementy nowości naukowej</i>	19
2.2.5.	<i>Literatura</i>	21
2.3.	OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO - BADAWCZYCH	24
2.3.1.	<i>Tabelaryczne zestawienie dorobku naukowego</i>	24
2.3.2.	<i>Udział w projektach badawczych</i>	25
2.3.3.	<i>Nagrody i stypendia wynikające z prowadzonych działań naukowych</i>	26
2.4.	WYKSZTAŁCENIE, ZATRUDNIENIE I DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWA	27
2.4.1.	<i>Studia i zatrudnienie</i>	27
2.4.2.	<i>Działalność naukowa</i>	29
2.4.2.1	<i>Tlenki metali przejściowych osadzone na MgF₂</i>	30
2.4.2.2	<i>Metaliczne katalizatory rutenowe</i>	34
2.4.2.3	<i>Modyfikacja fluorku magnezu przez wprowadzenie MgO</i>	36

2.1. Życiorys (dane osobowe, wykształcenie, zatrudnienie)

MICHAŁ ZIELIŃSKI

DANE OSOBOWE

Data urodzenia	04.12.1974
Miejsce urodzenia	Wągrowiec
Adres zamieszkania	Os. Wschód 6b/1 62-100 Wągrowiec
Adres do korespondencji	Os. Leśne 1a/24 62-028 Koziegłowy
Miejsce pracy	Uniwersytet im. Adama Mickiewicza Wydział Chemii Umultowska 89b 61-614 Poznań
Stanowisko	Adiunkt
E-mail	mardok@amu.edu.pl
Tel. służbowy	(61) 829 1470
Tel. prywatny	604 304 630

WYKSZTAŁCENIE

1993 – matura	I Liceum Ogólnokształcące im. Powstańców Wielkopolskich w Wągrowcu
1998 – magister chemii	Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu Promotor: prof. dr hab. Maria Wojciechowska Tytuł pracy: „Katalizatory do usuwania tlenków azotu z gazów spalinowych – redukcja NO propenem”
2003 – doktor nauk chemicznych	Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu Promotor: prof. dr hab. Maria Wojciechowska Tytuł pracy: „Katalizatory do usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych”
2011 – studia podyplomowe	Wyższa Szkoła Bankowa w Poznaniu Roczne studia „Menadżer projektu badawczo-rozwojowego”

ZATRUDNIENIE

1998-2003	Studia doktoranckie; Wydział Chemii UAM
2001-	Adiunkt; Wydział Chemii UAM

Załącznik 2

AUTOREFERAT – Wykaz jednotematycznych artykułów naukowych

2.2. Omówienie jednotematycznego cyklu prac stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego

2.2.1. Wykaz jednotematycznych artykułów naukowych stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego

(Impact Factor z roku wydania i średni 5-letni wg bazy JCR, udział procentowy Habilitanta)

Nr	Publikacja	IF w roku wydania	IF 5-letni	Udział, %
H1	R. Wojcieszak, M. Zieliński , S. Monteverdi, M.M. Bettahar <i>Study of Nickel Nanoparticles Supported on Activated Carbon Prepared by Aqueous Hydrazine reduction</i> <i>Journal of Colloid and Interface Science</i> , 299 (2006) 238–248.	2.233	3.263	65
H2	M. Zieliński , A. Wajnert, M. Wojciechowska <i>Hydrogenation of benzene over Ni particles supported on MgF₂</i> <i>Polish J. of Environ. Stud.</i> , 18(1B) (2009) 269-273.	0.947	0.808	75
H3	M. Zieliński , M. Pietrowski, M. Wojciechowska <i>The effect of preparation of Ni/MgF₂ catalysts on the hydrogenation of benzene activity</i> <i>Polish J. of Environ. Stud.</i> , 18(5) (2009) 965-969.	0.947	0.808	75
H4	M. Wojciechowska, A. Wajnert, I. Tomska-Foralewska, M. Zieliński , B. Czajka <i>Properties of magnesium oxo-fluoride supports for metal catalysts</i> <i>Catalysis Letters</i> , 128 (2009) 77–82.	2.021	2.314	25
H5	M. Zieliński , M. Wojciechowska <i>Preparation of MgF₂-MgO supports with specified acid-base properties, and their influence on nickel catalyst activity in toluene hydrogenation</i> <i>Studies in Surface Science and Catalysis</i> , 175 (2010) 429-432.	brak	brak	85
H6	M. Zieliński , M. Wojciechowska <i>Studies of new magnesium fluoride supported nickel catalysts for toluene hydrogenation</i> <i>Catalysis Today</i> , 169 (2011) 175–180.	3.407	3.584	80
H7	M. Zieliński , M. Pietrowski, M. Wojciechowska <i>New promising iridium catalysts for toluene hydrogenation</i> <i>ChemCatChem</i> , 3 (2011) 1653–1658.	5.207	5.207	75

Załącznik 2

AUTOREFERAT – Wykaz jednotematycznych artykułów naukowych

H8	M. Zieliński , M. Wojciechowska <i>Iridium Supported on MgF₂-MgO as Catalyst for Toluene Hydrogenation</i> <i>Catalysis Communications</i> , 18 (2012) 1-4.	2.986	3.299	80
H9	I. Tomska-Foralewska, M. Zieliński , M. Pietrowski, W. Przystajko, M. Wojciechowska <i>Iridium supported on MgF₂-MgO as catalyst for CO oxidation</i> <i>Catalysis Today</i> , 176 (2011) 263-266.	3.407	3.584	60
H10	M. Zieliński , I. Tomska-Foralewska, M. Pietrowski, W. Przystajko, M. Wojciechowska <i>MgF₂-MgO system as a potential support in NiO catalysts for NO_x reduction by propene</i> <i>Catalysis Today</i> , 191 (2012) 75–78.	3.407	3.584	65
H11	M. Zieliński <i>The catalytic and physico-chemical properties of Ni/MgF₂-MgO catalysts</i> <i>Applied Catalysis A-General</i> , 2012, doi.: 10.1016/j.apcata.2012.09.033	3.903	3.961	100
Sumaryczny IF:		28.465	30.412	-
Średni IF dla 11 publikacji:		2.588	2.765	-
Średni udział autora:				71.4

Michał Zieliński

2.2.2. Wstęp i cel rozprawy habilitacyjnej

Badania wchodzące w zakres niniejszej rozprawy habilitacyjnej wpisują się w nurt poszukiwania nowych, aktywnych i selektywnych katalizatorów zawierających metale osadzone na różnego rodzaju nośnikach. Ogromne zainteresowanie tego typu katalizatorami wynika z faktu ich potencjalnego wykorzystania w przemyśle do katalizowania procesów uwodornienia czy ochrony środowiska.

Procesy uwodornienia, ze względu na ich zastosowanie w wielkotonażowych procesach przemysłowych oraz do usuwania związków azotu, siarki, tlenu oraz obniżenia stężenia rakotwórczych związków aromatycznych stały się procesami najwyższej wagi [1]. Znajdują one zastosowanie np. w tak ważnych dziedzinach jak poprawa jakości paliw silnikowych, produkcja włókien nylonowych czy utwardzanie tłuszczów.

Podjęta przeze mnie tematyka dotyczyła głównie katalitycznego uwodornienia węglowodorów aromatycznych. Proces ten jest szczególnie ważny w przypadku usunięcia związków aromatycznych z paliw silnikowych. W wyniku spalania oleju napędowego w silnikach wysokoprężnych uwalniane są do atmosfery cząstki stałe. Wzrost zawartości węglowodorów aromatycznych w paliwie sprzyja ich powstawaniu. Wynika to z faktu, że duża zawartość związków aromatycznych powoduje wzrost gęstości i lepkości paliwa, co zmniejsza rozproszenie wtryskiwanego paliwa w cylindrze i wydłuża okres pomiędzy wtryskiem paliwa, a jego samozapłonem i powoduje jego niepełne spalanie. W konsekwencji następuje podwyższenie emisji cząstek stałych. Dodatkowo obecność wielopierścieniowych związków aromatycznych w olejach napędowych powoduje wzrost temperatury spalania. Przyczynia się to do zwiększenia emisji tlenków azotu powstających w wyniku łączenia się tlenu atmosferycznego z azotem w temperaturach powyżej 1300°C. Na przykład zmniejszenie zawartości węglowodorów aromatycznych w paliwie, poprzez ich uwodornienie z 30 do 10% objętościowych, powoduje obniżenie emisji tlenków azotu o 5% w zależności od rodzaju silnika [2].

W przemyśle produkty uwodornienia związków aromatycznych są surowcami do wielkotonażowych syntez np. w produkcji nylonu. Produkt uwodornienia benzenu – cykloheksan, jest materiałem wyjściowym w produkcji kaprolaktamu (substratu do produkcji nylonu) oraz kwasu adypinowego (substratu do produkcji poliestrów nasyconych i zmiękczaczy tworzyw sztucznych). Około 80-85% rocznej produkcji cykloheksanu zużywane jest do otrzymywania nylonu 6 czy nylonu 6.6 i pochodzi właśnie z katalitycznego uwodornienia benzenu [3].

Z uwagi na to, że wymienione powyżej procesy są natury katalitycznej, konieczne jest prowadzenie badań mających na celu polepszenie właściwości katalizatorów uwodornienia na drodze doboru aktywnej, selektywnej oraz taniej fazy aktywnej, najlepszego nośnika dla tej fazy oraz odpowiednich metod syntezy i aktywacji otrzymanych katalizatorów.

Jako fazę aktywną katalizatorów uwodornienia węglowodorów aromatycznych najczęściej stosuje się metale z grupy platynowców – platynę [4], pallad [5] i ruten [6]. Najdroższym z wymienionych metali jest platyna [7,8]. Zalety tego metalu sprawiają, że popyt na ten metal jest bardzo wysoki, co skutkuje jego wysokimi cenami. Tańszym zamiennikiem dla platyny, rzadziej wykorzystywanym w katalizie może być iryd (w lipcu 2012 roku, średnia cena irydu wynosiła ~1000\$, a platyny ~1500\$ za uncję) [8]. Jednak o ogólnoswiatowym zainteresowaniu irydem niech świadczy fakt, że w 2007 roku, czyli w momencie podjęcia przeze mnie badań nad katalizatorami z tym metalem jego cena wynosiła niespełna 450\$ za uncję [8]. Jak dotąd iryd znajduje niewielkie zastosowanie w katalizie. Stosowany jest w przemysłowym procesie produkcji kwasu octowego - proces Cativa™ [9] czy w procesach hydrosulfuryzacji [10]. Oprócz niższej ceny, ma jeszcze taką przewagę nad platyną, że jest bardziej odporny na zatrucia związkami siarki. Jeszcze tańszym metalem stosowanym w reakcjach uwodornienia jest nikiel. Jego aktywność uwodorniająca jest gorsza aniżeli wymienionych platynowców, jednak układy zawierające Ni, choć mniej aktywne, używane są w wielu bardzo

Załącznik 2

AUTOREFERAT – Wstęp i cel rozprawy habilitacyjnej

ważnych procesach hydrogenacji, takich jak np. uwodornienie CO [11,12] i CO₂ [13,14] czy selektywne uwodornienie chloronitrobenzenu do chloroaniliny [15,16]. Na ich korzyść przemawia przede wszystkim niska cena i łatwa dostępność, czyniąc nikiel bardzo atrakcyjnym konkurentem platynowców.

Większość faz metalicznych osadzona jest na nośnikach, które mają również wpływ na jakość otrzymywanych katalizatorów. Aktywność katalityczna w dużej mierze zależy od natury nośnika, struktury krystalicznej, charakteru chemicznego powierzchni, porowatości itd., które nie tylko wpływają na dyspersję składnika aktywnego, ale również determinują jego redukowalność w obecności H₂. Tekstura nośnika, jego kwasowość bądź zasadowość, odgrywają decydującą rolę w tworzeniu centrów aktywnych naniesionego metalu. Powszechnie stosowanymi nośnikami faz metalicznych są: Al₂O₃ [17], SiO₂ [13], TiO₂ [18], a także układy podwójne jak SiO₂-TiO₂ [19] czy SiO₂-Al₂O₃ [5]. Nośniki te różnią się naturą powierzchni (kwasowe, obojętne, zasadowe) przez co mają wpływ nie tylko na rozwinięcie powierzchni właściwej nanoszonych faz, ale także na rodzaj oddziaływań metal-nośnik, które przekładają się na właściwości katalityczne fazy metalicznej.

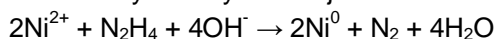
W moich badaniach postanowiłem wykorzystać bardzo obiecujący a mało dotąd rozpowszechniony nośnik, jakim jest fluorek magnezu. Jest on twardy (ważne dla katalizatorów do procesów fluidalnych), mezoporowaty, osiąga powierzchnię właściwą rzędu 45 m²/g, jest odporny termicznie do temperatury ~400°C. Ponadto jest on tani, a jego preparatyka jest łatwa. Synteza i zastosowanie MgF₂ jako nośnika jest przedmiotem patentu [20]. W literaturze przedmiotu brak jest jakichkolwiek informacji na temat wykorzystania fluorku magnezu jako nośnika katalizatorów uwodornienia związków aromatycznych. Fluorek magnezu jest nośnikiem, który sprawdził się wcześniej jako podłoże dla faz tlenkowych i metalicznych. Pozwolił na uzyskanie tlenkowych katalizatorów aktywnych i selektywnych w reakcjach ważnych z ekologicznego punktu widzenia, takich jak redukcja NO propenem w obecności tlenu [21-24], rozkład NO [25-27] czy utlenianie CO [28]. Jako nośnik faz metalicznych umożliwił otrzymanie aktywnych i selektywnych katalizatorów utleniania CO [29,30], hydroodchlorowania chlorofluorowęglowodorów [31,32], hydrodesulfuryzacji tiofenu i jego pochodnych [33-36], czy selektywnego uwodornienia chloronitrobenzenu do chloroaniliny [37-41]. Pokrewnym nośnikiem, wydaje się, że nawet ciekawszym niż czysty MgF₂, który przetestowałem w mojej pracy, jest układ podwójny MgF₂-MgO. Wprowadzenie tlenku magnezu do MgF₂ zwiększa powierzchnię nośnika, wpływa na właściwości kwasowo-zasadowe powierzchni a także podwyższa jego odporność termiczną.

Jak dotąd nie prowadzono badań nad procesami uwodornienia węglowodorów w obecności katalizatorów niklowych i irydowych z MgF₂ czy MgF₂-MgO jako nośnikami. Wybór nośnika i faz aktywnych docenili również recenzenci akceptując projekt badawczy - *Katalizatory irydowe i nikłowe z MgF₂ jako nośnikiem do procesów uwodornienia węglowodorów aromatycznych* (N N204 141339, 2010-2013), którego jestem kierownikiem.

2.2.3. Omówienie najważniejszych osiągnięć zawartych w pracach przedstawionych do habilitacji

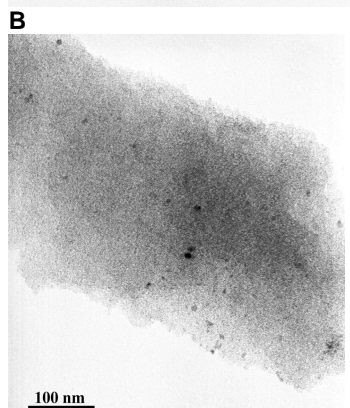
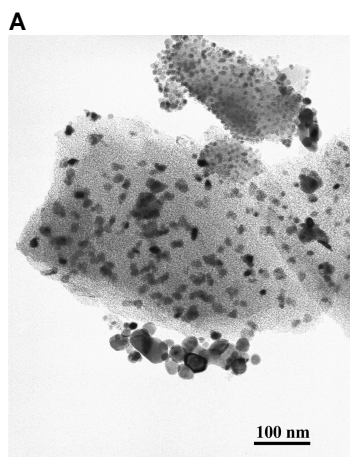
Pierwsze badania nad wykorzystaniem katalizatorów niklowych w reakcji uwodornienia benzenu przeprowadziłem podczas stażu naukowego w Laboratoire de Catalyse Hétérogène, Université Henri Poincaré w Nancy we Francji. Praca **H1** zawiera pełną charakterystykę katalizatorów niklowych z węglem aktywnym jako nośnikiem. Badano wpływ obciążenia powierzchni nośnika (1-10% wag.), rodzaju prekursora niklu użytego do impregnacji ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ lub $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) oraz metody redukcji katalizatora (tradycyjna redukcja wodorem a redukcja hydrazyną). Określenie tych parametrów jest bardzo istotne, gdyż decydują one o aktywności katalizatora. Metoda redukcji prekursorów niklu na węglu aktywnym hydrazyną to pierwsze próby tego typu, nie opisywane wcześniej w literaturze.

Tradycyjna metoda polegała na redukcji katalizatora w wodorze w 350°C , podczas gdy redukcja chemiczna hydrazyną przeprowadzona była w myśl reakcji:



w roztworze czynnika redukującego w 80°C przez 4h. Katalizatory niklowe otrzymano w dwojaki sposób przez: redukcję octanu niklu osadzonego na węglu aktywnym, lub przez osadzenie cząstek niklu powstałych przez redukcję octanu niklu w roztworze w obecności węgla aktywnego.

Ważną częścią badań było określenie wpływu metody redukcji octanu niklu na stopień dyspersji niklu i aktywność w procesie uwodornienia. Na podstawie badań XRD i TEM katalizatorów



Rys. 1. Wpływ sposobu redukcji katalizatora Ni/węgiel aktywny na rozmiar krystalitów niklu [**H1**]:
A - redukcja wodorem;
B - redukcja hydrazyną.

zawierających 10%wag. Ni, stwierdzono, że niezależnie od sposobu redukcji na powierzchni katalizatora występuje nikiel w formie metalicznej. Notowano jednak znaczące różnice w rozmiarach krystalitów – rys. 1. Podczas klasycznej redukcji wodorem przeważały krystality o rozmiarach 20-40nm (rys. 1A), podczas gdy redukcja hydrazyną pozwalała otrzymać krystality o rozmiarach poniżej 5nm (rys 1B). Redukcja hydrazyną sprzyjała również rozwinięciu powierzchni właściwej katalizatora, która była niemal 2 razy większa aniżeli powierzchnia katalizatora zredukowanego wodorem. W przypadku katalizatora otrzymanego z azotanu niklu jedynym możliwym sposobem jego redukcji była redukcja w wodorze.

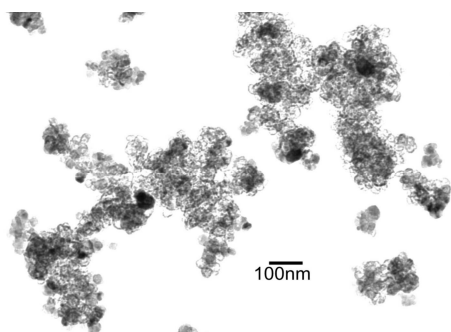
Rodzaj zastosowanego prekursora niklu i sposób redukcji katalizatora wyraźnie wpływał na jego aktywność w uwodornieniu benzenu. Wykorzystując badania chemisorpcji wodoru określono liczbę miejsc aktywnych na powierzchni katalizatora. Znajomość tego parametru pozwoliła na przedstawienie aktywności w zależności od liczby centrów aktywnych (TOF, s^{-1}). Analizując wpływ prekursora niklu stwierdzono, że po bezpośredniej redukcji w wodorze aktywności katalizatorów serii azotanowej były wyższe aniżeli serii octanowej, zwłaszcza przy niewielkim obciążeniu powierzchni niklem. Jednak redukcja katalizatorów serii octanowej hydrazyną pozwoliła otrzymać układy, których aktywności były 10 razy wyższe aniżeli analogicznych katalizatorów zredukowanych H_2 . W porównaniu z katalizatorami platynowymi, aktywność układu zawierającego 5%wag. Ni/węgiel aktywny po redukcji hydrazyną (0.221s^{-1}) była tylko 2 razy niższa aniżeli aktywność klasycznie zredukowanego katalizatora Pt(5% wag.)/węgiel aktywny (0.470s^{-1}).

Załącznik 2

AUTOREFERAT – Omówienie prac włączonych do habilitacji

Przeprowadzono również szereg badań pozwalających wyjaśnić źródło wysokiej aktywności katalizatorów niklowych z węglem aktywnym jako nośnikiem. Za aktywność tę odpowiedzialny jest efekt splotowania (*spillover*) wodoru, występujący zarówno na katalizatorach otrzymanych z azotanu(V) jak i octanu niklu, przy czym efekt ten był silniejszy w przypadku katalizatorów serii azotanowej. Występowanie zjawiska splotowania wodoru jak i silnych oddziaływań metal-nośnik potwierdziły badania termoprogramowanej redukcji wodorem (TPR-H₂) i termoprogramowanej desorpcji wodoru (TPD-H₂).

Prace dotyczące uwodornienia węglowodorów aromatycznych, zapoczątkowane na stażu naukowym w Nancy przeniosłem do naszego laboratorium. W początkowym okresie badań nad wykorzystaniem niklu jako fazy aktywnej katalizatorów uwodornienia benzenu do cykloheksanu, zastosowałem jako nośnik fluorki magnezu. Był on wykorzystywany już wcześniej jako nośnik tlenków metali i faz metalicznych. Praca **H2** zawiera pierwsze wyniki badań nad aktywnością preparatów Ni/MgF₂ w reakcji uwodornienia benzenu. Katalizatory zawierające 1% wagowy Ni uzyskano metodą impregnacji fluorku magnezu wodnymi roztworami octanu (Ni/MgF₂-Ac), azotanu (Ni/MgF₂-N) bądź chlorku (Ni/MgF₂-Cl) niklu. Początkowo reakcję uwodornienia benzenu prowadzono na katalizatorach redukowanych w 300°C. Temperaturę tę wybrano na podstawie badań termoprogramowanej redukcji wodorem katalizatorów otrzymanych metodą impregnacji i wysuszonych w temperaturze 110°C. Z badań TPR-H₂ wynikało, że maksimum redukcji dla katalizatorów otrzymanych z octanu i azotanu niklu przypada w temperaturze 300°C, a dla układu otrzymanego z chlorku niklu przesunięte było o 30°C w kierunku wyższych temperatur. Przetestowano wpływ czasu redukcji i temperatury



Rys. 2. Zdjęcie TEM katalizatora Ni/MgF₂-Cl po redukcji w 400°C [**H3**].

przewodzenia reakcji. Najwyższe stopnie przemiany uzyskano w temperaturze 175°C dla katalizatorów redukowanych przez 2h. Jednak w trakcie badań stwierdzono, że aktywność hydrogenacyjna katalizatorów wzrastała wraz z temperaturą ich redukcji. Okazało się, że temperatura redukcji miała wpływ na stopień dyspersji niklu, co przekładało się na aktywność w procesie uwodornienia. Poszerzeniem tej tematyki były badania nad strukturą i aktywnością przedstawione w pracy **H3**. Dyspersja niklu wzrastała wraz z temperaturą redukcji katalizatora. Zestawienie dyspersji podano w tabeli poniżej.

Tabela 1. Zestawienie dyspersji niklu dla katalizatorów Ni/MgF₂ o zawartości 1% wag. Ni po redukcji przez 2h w wodorze.

Temperatura redukcji:	300°C (praca H2)	400°C (praca H3)
Katalizator	Dyspersja, %	
Ni/MgF ₂ -Ac	8.0	20.7
Ni/MgF ₂ -N	5.2	22.8
Ni/MgF ₂ -Cl	0.2	0.4

Niewielka dyspersja katalizatora otrzymanego z chlorku niklu związana jest z tłumieniem chemisorpcji, wynikającym z blokowania centrów niklowych przez obecne na powierzchni katalizatora jony chlorkowe. Obecność elektroujemnych jonów chloru w katalizatorze niklowym znacznie podwyższa energię aktywacji chemisorpcji wodoru, co prowadzi do drastycznego spadku pojemności chemisorpcyjnej. Wielkość krystalitów obliczona na podstawie badań chemisorpcyjnych powinna sięgać 300nm, podczas gdy zdjęcia TEM katalizatora Ni/MgF₂-Cl wskazują na krystality o rozmiarach poniżej 100nm – rysunek 2 (praca **H3**). Wielkość krystalitów niklu miała wpływ na aktywność

Załącznik 2

AUTOREFERAT – Omówienie prac włączonych do habilitacji

katalizatorów. Najbardziej aktywnymi w reakcji uwodornienia benzenu były układy Ni/MgF₂-N i Ni/MgF₂-Ac. Aktywność tych katalizatorów była 10-krotnie wyższa aniżeli układu Ni/MgF₂-Cl. Wprowadzenie większych ilości niklu (5 i 10% wag.) powodowało niewielki wzrost aktywności w porównaniu z katalizatorem zawierającym 1%wag. Ni. Także zmiana sposobu redukcji z wodoru na hydrazynę nie prowadziła do zwiększenia aktywności katalizatorów niklowych z MgF₂ jako nośnikiem. Dlatego też w dalszych badaniach ograniczyłem się do tradycyjnej metody redukcji katalizatorów wodorem.

Obiecujące wyniki uzyskane dla katalizatora niklowego otrzymanego z azotanu(V) niklu stały się inspiracją do podjęcia próby poprawy aktywności katalizatora poprzez modyfikację sposobu jego preparatyki i aktywacji. Kolejne prace dotyczyły uwodornienia toluenu. Zmiana węglowodoru z benzenu na toluen wynikała z jednej strony z faktu, że toluen jest trudniejszy do uwodornienia [42] – co zwiększa wymagania stawiane katalizatorowi uwodornienia, a z drugiej strony ze względu na znane właściwości kancerogenne benzenu.

Ważnym parametrem mającym wpływ na aktywność katalizatorów uwodornienia jest metoda ich preparatyki [43]. W pracy **H6** porównano aktywności katalizatorów niklowych, otrzymanych z azotanu(V) niklu metodą impregnacji wcześniej otrzymanego nośnika (metoda najczęściej wykorzystywana w literaturze dla katalizatorów o niewielkim obciążeniu powierzchni fazą aktywną) i metodą wprowadzenia roztworu azotanu(V) niklu do hydrożelu formującego się MgF₂ (metoda wykorzystywana do przemysłowego otrzymywania katalizatorów). Oprócz sposobu preparatyki przebadano również wpływ aktywacji katalizatora (bezpośrednia redukcja, utlenianie/redukcja czy rozkład prekursora w gazie obojętnym/redukcja) na aktywność w uwodornieniu toluenu. W celu obszerniejszej charakterystyki wykonano badania: BET, TPR-H₂, XRD i chemisorpcji wodoru, pozwalające wyjaśnić przyczyny różnic w aktywnościach katalizatorów. Wyniki badań zebrano w tabeli 2 – praca **H6**.

Tabela 2. Charakterystyka katalizatorów niklowych (1%wag. Ni, prekursor – azotan(V) niklu) otrzymanych różnymi metodami i poddanych różnym sposobom aktywacji – praca **H6**.

Symbol	Sposób preparatyki	Metoda aktywacji	Powierzchnia właściwa ¹ [m ² /g]	Dyspersja Ni ² [%]	Pozorna szybkość reakcji [min ⁻¹]
MgF ₂	MgCO ₃ +2HF	kalcynacja (powietrze, 4h, 400°C)	39.7	-	-
Ni/MF-S-R		redukcja (H ₂ , 2h, 400°C)	31.0	22.8	2.18
Ni/MF-S-RR	impregnacja wypróżnionego nośnika	rozkład prekursora (He, 4h, 400°C)/ redukcja (H ₂ , 2h, 400°C)	28.8	6.1	0.30
Ni/MF-S-KR		kalcynacja (powietrze, 4h, 400°C)/ redukcja (H ₂ , 2h, 400°C)	30.5	4.3	0.24
Ni/MF-G-R		redukcja (H ₂ , 2h, 400°C)	45.5	8.1	0.80
Ni/MF-G-RR	dodatek prekursora do hydrożelu MgF ₂	rozkład prekursora (He, 4h, 400°C)/ redukcja (H ₂ , 2h, 400°C)	39.4	3.9	0.23
Ni/MF-G-KR		Kalcynacja (powietrze, 4h, 400°C)/ redukcja (H ₂ , 2h, 400°C)	38.1	3.1	0.19

¹ Powierzchnia właściwa wyznaczona na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji azotu.

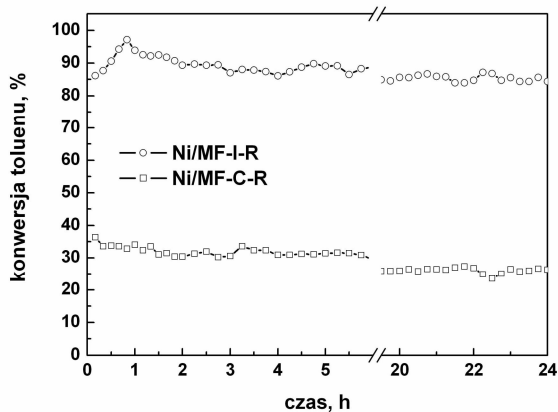
² Dyspersja niklu wyznaczona na podstawie chemisorpcji wodoru.

Załącznik 2

AUTOREFERAT – Omówienie prac włączonych do habilitacji

Badania strukturalne wykazały wyraźne różnice między katalizatorami uzyskanymi przez impregnację wyprażonego MgF_2 a impregnację hydrożelu MgF_2 . W tej pierwszej grupie katalizatorów powierzchnie właściwe miały o 25% w stosunku do wyjściowego nośnika, natomiast w drugiej grupie były one wyższe lub zbliżone do niego. Powodem takich różnic jest działanie wody wprowadzonej z roztworem soli niklu na wyprażony MgF_2 i powtórna obróbka termiczna (w wodorze, powietrzu bądź helu), której nie ma w przypadku osadzania prekursora niklu na hydrożelu (pojedyncza obróbka termiczna). Ponadto obecność niklu w hydrożelu może hamować proces krystalizacji MgF_2 podczas obróbki termicznej. Najwyższą dyspersję (22.8%) otrzymano dla katalizatora Ni/MF-S-R. Była ona 3.5 razy wyższa niż dla Ni/MF-S-RR i 5 razy niż dla Ni/MF-S-KR. Wynika z tego, że obróbka termiczna w powietrzu lub helu, poprzedzająca redukcję w wodorze powoduje spadek dyspersji, co wiąże się ze wzrostem krystalitów podczas prażenia. Jest to zjawisko znane w literaturze przedmiotu [44], jednak wcześniejsze utlenienie czy rozkład prekursora poprzedzające redukcję prowadzi do stabilizacji fazy aktywnej na powierzchni katalizatora. Redukowalność katalizatorów określono na podstawie badań TPR- H_2 . Okazało się, że całkowitą redukcję fazy aktywnej do $400^\circ C$ uzyskano dla katalizatorów Ni/MF-S-R i Ni/MF-G-R, przy czym maksimum redukcji tego ostatniego było przesunięte o $50^\circ C$ w kierunku wyższych temperatur, co świadczyło o trudniejszej dostępności fazy aktywnej. Wstępna obróbka termiczna – utlenianie bądź rozkład w gazie obojętnym powodowały przesunięcie maksimum redukcji w kierunku wyższych temperatur zwłaszcza dla katalizatorów otrzymanych przez wprowadzenie prekursora do hydrożelu MgF_2 . Związane to jest z wbudowywaniem tlenu niklu w sieć nośnika. Faza ta jest trudniej dostępna wobec czego wymaga wyższych temperatur redukcji. Prawdopodobnie w trakcie preparatyki tworzą się połączenia Mg-O-Ni. Połączenia te nie powstają w przypadku impregnacji uformowanego nośnika.

Wszystkie te parametry opisane powyżej przełożyły się na aktywność w procesie uwodornienia toluenu. Najwyższą aktywność rejestrowano dla katalizatora redukowanego bezpośrednio po



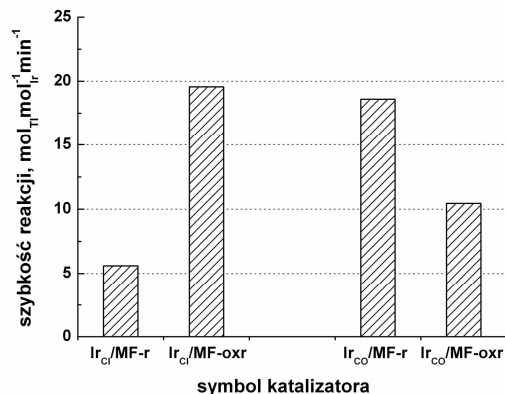
Rys. 3. Stabilność aktywności katalizatorów niklowych w czasie prowadzenia reakcji uwodornienia toluenu [H6].

impregnacji wcześniej wyprażonego nośnika - Ni/MF-S-R w temperaturze $175^\circ C$. Z drugiej grupy katalizatorów najbardziej aktywnym był układ Ni/MF-G-R, choć jego aktywność była niemal o rząd wielkości niższa. Jednak i on był o ponad dwa rzędy wielkości bardziej aktywny niż katalizator w którym nikiel był osadzony na Al_2O_3 . Należy również zaznaczyć, że katalizatory z MgF_2 jako nośnikiem odznaczały się stabilną pracą w trakcie prowadzenia reakcji. Po 24h reakcji konwersja toluenu wynosiła odpowiednio 85% dla Ni/MF-S-R i niemal 30% dla Ni/MF-G-R – rysunek 3 (praca H6).

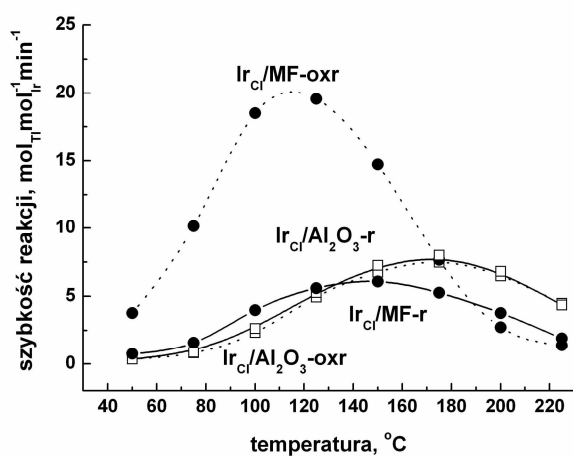
Pozostając w tematyce uwodornienia węglowodorów aromatycznych, a jednocześnie kierując się informacjami literaturowymi o wysokiej aktywności

hydrogenacyjnej irydu i coraz większym zainteresowaniu katalizatorami zawierającymi iryd, podjąłem prace nad wprowadzeniem tego metalu na MgF_2 . Uzyskane wyniki opisane zostały w pracy H7. Iryd w ilości 1% wag. wprowadzono metodą impregnacji z dwóch prekursorów: $Ir_4(CO)_{12}$ i H_2IrCl_6 . Fluorek magnezu został tutaj wykorzystany po raz pierwszy jako nośnik irydowej fazy aktywnej w reakcji hydrogenacji toluenu. W pierwszym etapie badań określono wpływ metody aktywacji katalizatora i temperatury reakcji na jego aktywność. Maksimum aktywności hydrogenacyjnej rejestrowano w

125°C. Dalsze zwiększanie temperatury reakcji prowadziło do spadku aktywności spowodowanej konkurencyjną reakcją odwodornienia metylocykloheksanu, czy też reakcją krakingu katalitycznego.



Rys. 5. Wpływ sposobu aktywacji (-r – redukcja, -oxr – utlenianie/redukcja) na aktywność katalizatorów irydowych otrzymanych z Ir_{Cl} - H₂IrCl₆, Ir_{CO} - Ir₄(CO)₁₂ [H7].



Rys. 6. Wpływ nośnika i metody aktywacji na aktywność katalizatorów irydowych otrzymanych z H₂IrCl₆ [H7].

Zestawiając wyniki aktywności katalizatora Ir_{Cl}/MgF₂ z układem gdzie nośnikiem jest powszechnie używany tlenek glinu zaobserwowano, że aktywność katalizatora z fluorkiem magnezu jest niemal 4 razy wyższa aniżeli Ir/Al₂O₃, zwłaszcza po aktywacji utlenianie/redukcja – rysunek 6, praca H7.

Ciekawe wyniki otrzymano w przypadku badań wpływu metody aktywacji katalizatorów na ich aktywność w reakcji uwodornienia. Utlenienie, a następnie redukcja katalizatora otrzymanego stosując kwas heksachloroirydowy jako prekursor irydu powodowało niemal 4-krotny wzrost aktywności w porównaniu z katalizatorem bezpośrednio redukowanym (rysunek 5 – praca H7), podczas gdy katalizator otrzymany z karbonylku irydu wykazywał dwukrotny spadek aktywności po takiej redukcji. Badania chemisorpcji wodoru wykazały, że obecność jonów chlorkowych sprzyja rozwinięciu powierzchni metalicznej w przypadku aktywacji (utlenianie/redukcja) w przeciwieństwie do jej spadku jak to było rejestrowane dla katalizatora otrzymanego z Ir₄(CO)₁₂. Podczas impregnacji karbonylek irydu adsorbowany jest na powierzchni MgF₂ z wykorzystaniem grup hydroksylowych –OH. Powstające ugrupowania Mg-O-Ir (potwierdzone między innymi badaniami TPR-H₂) występujące w katalizatorze Ir_{CO}/MgF₂ sprzyjają otrzymaniu wysokiej dyspersji irydu, jednak po rozkładzie prekursora (utlenieniu) i dalszej obróbce termicznej (redukcja), cząstki irydu ulegają spiekaniu. Powoduje to wzrost krystalitów irydu odzwierciedlony spadkiem aktywności.

Wykazano w ten sposób, że utlenianie katalizatora a następnie jego redukcja niweluje negatywny wpływ jonów Cl⁻ na jego aktywność zapobiegając aglomeracji irydu i pozwalając otrzymać aktywniejszy katalizator uwodornienia toluenu.

Załącznik 2

AUTOREFERAT – Omówienie prac włączonych do habilitacji

Kolejną grupą katalizatorów uwodornienia toluenu, bazującą na fluoru magnezu były układy, podwójne MgF_2 - MgO . Inspiracją do podjęcia badań nad nośnikami podwójnymi były publikacje, w których to wykorzystanie bitlenkowego (SiO_2 - TiO_2 czy SiO_2 - Al_2O_3) nośnika niklu znacznie zmieniło właściwości powierzchniowe i katalityczne badanych układów [5,45].

Dlaczego układ podwójny MgF_2 - MgO ? Otóż, jak już przedstawiłem wcześniej, sam fluorek magnezu jako nośnik katalityczny sprawdza się doskonale. Właściwości takie jak: dobrze rozwinięta struktura porowata, duża inercja chemiczna, duża twardość, stawiają fluorek magnezu wśród dobrych nośników mezoporowatych. Jednak jego odporność termiczna jest zadawalająca tylko do temperatury $\sim 400^\circ C$ a powierzchnia właściwa jest kilkukrotnie mniejsza od powszechnie stosowanych nośników jak Al_2O_3 czy SiO_2 . Fluorek magnezu uzyskiwany metodą „węglanową” w reakcji zasadowego węglanu magnezu i wodnego roztworu kwasu fluorowodorowego charakteryzuje się powierzchnią właściwą nieprzekraczającą $50\text{ m}^2/\text{g}$ po prażeniu w $400^\circ C$. Metoda uzyskiwania wielkopowierzchniowych fluorków metali poprzez fluorowanie ich organicznych prekursorów została zaproponowana przez Kemnitz i współpracowników początkowo do syntezy AlF_3 [46], a następnie zaadoptowana do syntezy MgF_2 [47-49]. Szczegółowe analizy wykonane w naszym zespole wykazały jednak, że wielkopowierzchniowy MgF_2 , opisywany w literaturze, jest w rzeczywistości układem mieszanym MgF_2 - MgO . Właśnie obecność MgO odpowiedzialna jest za dużą powierzchnię właściwą nośników podwójnych. Stąd też kolejną część moich badań stanowią prace dotyczące syntezy i wykorzystania układów MgF_2 - MgO otrzymanych metodą zol-żel i metodą „węglanową” polegającą na dodatku kontrolowanych ilości roztworu kwasu fluorowodorowego do zawiesiny zasadowego węglanu magnezu. Nasze badania (praca **H4**) nad czystym chemicznie MgF_2 otrzymywanym metodą zol-żel z metanolanu magnezu i roztworu kwasu fluorowodorowego a następnie kalcynowanym w stosowanych przez nas temperaturach do $400^\circ C$, nie różni się on pod względem wielkości powierzchni właściwej od fluoru magnezu uzyskiwanego w reakcji kwasu fluorowodorowego z zasadowym węglanem magnezu.

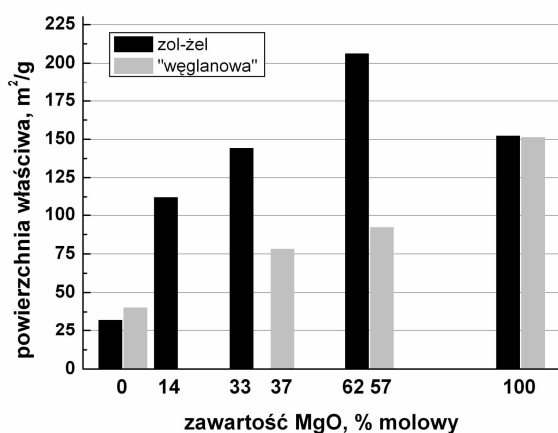
Metoda zol-żel sprawdziła się w preparatyce nośników podwójnych: Al_2O_3 - SiO_2 [50], Al_2O_3 - TiO_2 [51], MgO - Al_2O_3 [52]. Kontynuując badania nad wpływem MgO na właściwości MgF_2 , opracowaliśmy bardzo ekonomiczną, jednoetapową metodę zol-żel preparatyki układów MgF_2 - MgO , zastępując zwykle stosowany, agresywny gazowy HF, kwasem fluorowodorowym – praca **H4**. Niewątpliwymi zaletami tej metody są duża czystość uzyskiwanych materiałów, możliwość kontroli wielkości cząstek produktu, niska temperatura prowadzenia procesu ($<100^\circ C$), a także stosunkowo niskie koszty. Szczegółowej charakterystyki nośników otrzymanych tą metodą dokonano w pracach **H4** i **H5**.

Ponadto podjęliśmy próbę uproszczenia preparatyki układów mieszanych MgF_2 - MgO przez rezygnację z reagentów organicznych zastępując metanolan magnezu zasadowym węglanem magnezu. Umożliwiło to wyeliminowanie domieszek organicznych, które mogą pozostać w nośniku. Układy podwójne otrzymane metodą „węglanową” opisane i scharakteryzowane zostały w pracach **H10** i **H11**.

Nośniki MgF_2 - MgO , jak wykazały badania rentgenograficzne, są jednorodną mieszaniną MgF_2 i MgO . Badania rentgenograficzne posłużyły również do określenia składu nośników. Okazało się, że obydwie metody preparatyki (zol-żel oraz „węglanowa”) pozwalają na precyzyjną kontrolę składu otrzymywanych preparatów. W zależności od stosunku MgF_2/MgO i metody preparatyki wielkości powierzchni właściwej zmieniały się. Jednak największe zmiany powierzchni uzyskano w preparatyce zol-żel. W przypadku metody „węglanowej” wielkość powierzchni właściwej rosła wraz z ilością wprowadzonego MgO . Rysunek 7 przedstawia zestawienie wielkości powierzchni właściwej wraz z ilością wprowadzonego MgO dla preparatów prażonych w $400^\circ C$. Jak widać metoda zol-żel posiadała tę przewagę nad „węglanową”, że otrzymane preparaty charakteryzowały się zdecydowanie wyższymi powierzchniami właściwymi. W przypadku pojedynczych nośników MgF_2 i MgO sposób preparatyki nie miał większego wpływu na powierzchnię właściwą.

Załącznik 2

AUTOREFERAT – Omówienie prac włączonych do habilitacji



Rys. 7. Wpływ zawartości tlenku magnezu na wielkość powierzchni właściwej układów MgF_2 - MgO prażonych w $400^\circ C$ - preparowanych metodą zól-żel [H4] i „węglanową” [H10].

Obok ilości wprowadzonego MgO na powierzchnię właściwą układów podwójnych wpływ miała również temperatura prażenia nośnika. Tabela 3 prezentuje zestawienie powierzchni właściwej układów MgF_2 - MgO otrzymanych obiema metodami („węglanowa” i zól-żel), a następnie prażonych w różnych temperaturach. Wraz ze wzrostem temperatury prażenia powierzchnia właściwa nośników spada, przy czym nawet po prażeniu w temperaturze $800^\circ C$ zarówno układy otrzymane metodą „węglanową” jak i zól-żel o zawartości MgO ~60%mol. posiadają powierzchnię właściwą wystarczającą do wykorzystania ich w roli nośnika katalitycznego. Natomiast pojedyncze nośniki wraz ze wzrostem temperatury prażenia silnie krystalizują, czemu towarzyszy gwałtowny spadek powierzchni właściwej. Jak wykazano

na podstawie badań XRD (prace H4, H10 i H11), w układach podwójnych MgF_2 - MgO następuje opóźnienie przebiegu krystalizacji fluoru magnezu spowodowane obecnością tlenku magnezu. Można zatem stwierdzić, że uzyskane materiały dwuskładnikowe MgF_2 - MgO podczas obróbki termicznej wykazują znacznie wyższą stabilność teksturalną oraz odporność na rekrystalizację niż czysty MgF_2 czy MgO .

Tabela 3. Wpływ obróbki termicznej na powierzchnię właściwą wybranych nośników – wyniki zebrane z prac H4, H10, H11 i J1 i przygotowane do druku.

Temperatura kalcynacji, $^\circ C$	Powierzchnia właściwa, m^2/g			
	MgF_2 metoda „węglanowa” – praca J1	$60MgO^1$ metoda „węglanowa”	MgF_2 zól-żel	$60MgO^2$ zól-żel – praca H4
400	44.6	91.9 – praca H10	32.0	208.0
500	22.7	85.2 – praca H11	24.0	194.1
600	18.8	-	13.4	147.7
700	4.3	33.4 ³	4.9	99.8 ³
800	0.5	22.1 ³	2.3	32.0 ³

¹ rzeczywista zawartość MgO wyznaczona na podstawie badań XRD – 56.4%mol.

² rzeczywista zawartość MgO wyznaczona na podstawie badań XRD – 62%mol.

³ przygotowane do druku

Załącznik 2

AUTOREFERAT – Omówienie prac włączonych do habilitacji

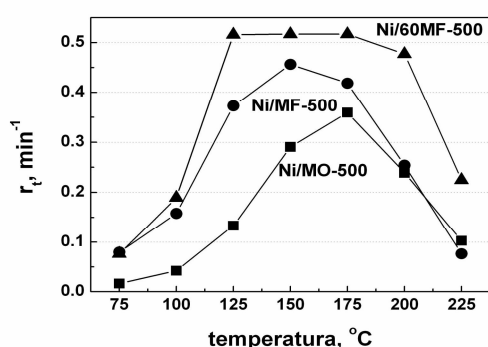
Pod względem właściwości powierzchniowych preparaty MgF_2 - MgO są materiałami o zmieniających się właściwościach zasadowych. Wraz z zawartością MgO obserwowano wzrost zasadowości powierzchni, przy czym dominowały centra zasadowe o dużej mocy, co zostało określone na podstawie badań termoprogramowanej desorpcji tlenku węgla(IV) (TPD- CO_2) – praca **H5**. W przypadku czystego fluorku magnezu nie rejestrowano żadnych efektów desorpcyjnych, co może wskazywać na brak centrów zasadowych na jego powierzchni lub występowanie centrów zbyt słabych, by związać CO_2 w temperaturze pokojowej. Wyniki uzyskane dla układów podwójnych MgF_2 - MgO , analogicznie jak dla czystego MgO , zawierają kilka sygnałów desorpcyjnych, co sugeruje obecność na powierzchni kilku typów centrów zasadowych o różnej mocy. Sygnały te odpowiadają:

- centrom słabym – desorpcja do $160^\circ C$ przypisywana CO_2 związanemu liniowo z grupami OH^- ;
- centrom średniej mocy – desorpcja w zakresie temperatur $160-380^\circ C$ przypisywana CO_2 związanemu mostkowo z kationem magnezu i anionem tlenu;
- centrom silnym – desorpcja powyżej $380^\circ C$ przypisywana CO_2 związanemu liniowo z jonami O^{2-} .

Na podstawie badań TPD- CO_2 dokonano również ilościowych pomiarów centrów zasadowych – tabela 4 (praca **H5**). Całkowitą liczbę centrów zasadowych wyrażono jako ilość mmoli CO_2 zdesorbowanego z 1 g próbki w zakresie temperatur od 50 do $750^\circ C$. Zaobserwowano duży wpływ zawartości tlenku magnezu na zasadowość układów MgF_2 - MgO otrzymanych metodą zol-żel. Całkowita liczba centrów zasadowych mieściła się w przedziale od 5.74 $mmol_{CO_2}/g$ dla próbki zawierającej 33%mol. MgO do 7.90 $mmol_{CO_2}/g$ dla czystego tlenku magnezu. Wzrost zasadowości układów MgO - MgF_2 wyraża się głównie wzrostem liczby centrów silnych.

Tabela 4. Stężenie centrów zasadowych oznaczone na podstawie desorpcji CO_2 , znajdujących się na powierzchni MgF_2 , MgO i układów podwójnych MgF_2 - MgO otrzymanych metodą zol-żel (praca **H5**).

Nośnik	Centra zasadowe, $mmol_{CO_2}/g$			
	słabej mocy	średniej mocy	silnych	całkowita
MgF_2	0	0	0	0
33%mol. MgO	0.23	0	5.51	5.74
62%mol. MgO	0.24	0	6.78	7.02
MgO	1.10	2.28	4.52	7.90



Rys. 8. Wpływ temperatury reakcji i zawartości MgO w nośniku na pozorną szybkość reakcji na katalizatorach niklowych zredukowanych w $500^\circ C$ [**H11**].

Otrzymane układy podwójne posłużyły jako nośniki w katalizatorach niklowych (prace **H5** i **H11**) oraz irydowych (praca **H8**) do uwodornienia toluenu.

W przypadku katalizatorów niklowych, przebadano między innymi wpływ temperatury redukcji katalizatorów na aktywność uwodornienia. Próbkę redukowano w zakresie temperatur $400-550^\circ C$. Po redukcji w $400^\circ C$ obserwowano spadek aktywności hydrogenacyjnej wraz z ilością wprowadzonego MgO do nośnika – zarówno w przypadku katalizatorów z nośnikami otrzymanymi metodą zol-żel (praca **H5**) jak i nośnikami otrzymanymi metodą „węglanową” (praca **H11**). Spadek ten

Załącznik 2

AUTOREFERAT – Omówienie prac włączonych do habilitacji

związany jest z obecnością na powierzchni nośnika grup hydroksylowych, a przez to wzrostem zasadowości nośników. Dehydroksylacja nośnika, potwierdzona badaniami termogravimetrycznymi, następowała po aktywacji w 500°C (praca **H 11**). Dodatkowo z badań TPR-H₂ wynika, że całkowita redukcja fazy aktywnej w przypadku katalizatorów Ni/MgF₂-MgO następuje w temperaturach ~500°C, co związane jest z występowaniem silnych oddziaływań NiO-MgO. Dlatego to w przypadku układów Ni/MgF₂-MgO maksima aktywności rejestrowano po aktywacji w 500°C. Aktywność tych katalizatorów była wyższa aniżeli aktywność układów gdzie nośnikami był czysty MgF₂ lub MgO – rysunek 8. Dalsze zwiększanie temperatury redukcji powodowało spadek aktywności związany ze spiekaniem fazy aktywnej i spadkiem dyspersji niklu.

W przypadku katalizatorów irydowych (prace **H8** i **H9**), rodzaj nośnika a także prekursora irydu wpływają przede wszystkim na dyspersję fazy aktywnej. W tabeli poniżej podano dyspersję irydu w zależności od rodzaju stosowanego prekursora, składu nośnika, temperatury i czasu redukcji.

Tabela 5. Wpływ nośnika, prekursora fazy aktywnej i metody aktywacji na wielkość krystalitów irydu – wyniki zebrane z prac **H8** i **H9**.

Symbol katalizatora ¹	Temperatura i czas redukcji	Rodzaj prekursora	Wielkość krystalitów irydu, nm
Ir/MgF ₂ -4	400°C, 2h		2.58
Ir/60MgO-4	400°C, 2h	Ir ₄ (CO) ₁₂	1.04
Ir/MgO-4	400°C, 2h		1.26
Ir/MgF ₂ -5	500°C, 2h		4.33
Ir/60MgO-5	500°C, 2h	Ir ₄ (CO) ₁₂	1.39
Ir/MgO-5	500°C, 2h		2.12
Ir/MgF ₂ -4	400°C, 4h		2.99
Ir/60MgO-4	400°C, 4h	Ir ₄ (CO) ₁₂	0.75
Ir/MgO-4	400°C, 4h		1.30
Ir/MgF ₂ -4	400°C, 4h		4.67
Ir/60MgO-4	400°C, 4h	H ₂ IrCl ₆	0.82
Ir/MgO-4	400°C, 4h		1.44
Ir/MgF ₂ -4	400°C, 4h		24.11
Ir/60MgO-4	400°C, 4h	Ir(acac) ₃	1.15
Ir/MgO-4	400°C, 4h		1.38

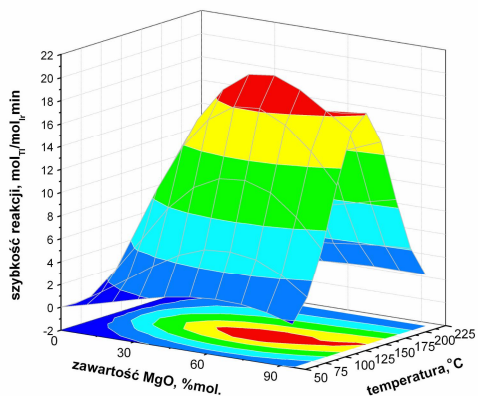
¹ 30 i 60 przy MgO oznacza odpowiednio 33 i 62% molowe MgO w nośniku, natomiast cyfra za symbolem temperaturę redukcji (4 - 400°C).

Wcześniejsze badania wykazały, że całkowity rozkład/redukcja prekursorów Ir₄(CO)₁₂ czy H₂IrCl₆ zachodzi w temperaturze 475°C (praca **H7**). Podwyższenie temperatury redukcji z 400 do 500°C powodowało niemal dwukrotne zwiększenie wielkości krystalitów irydu w przypadku katalizatorów gdzie nośnikami były sam MgF₂ lub MgO. Najmniejszy wpływ temperatury obserwowano dla katalizatora z nośnikiem podwójnym. Natomiast czas redukcji (2 lub 4h) nie miał większego wpływu na wielkość krystalitów irydu. Zmiany w rozmiarach krystalitów obserwowano również wraz ze zmianą prekursora fazy aktywnej. W przypadku tlenku magnezu wielkość krystalitów irydu utrzymywała się w zakresie 1.3-1.5 nm. Natomiast dla MgF₂ wielkości te zmieniały się w zakresie od 3 (dla Ir₄(CO)₁₂) do 25nm (dla Ir(acac)₃). Najmniejsze krystality Ir uzyskano w przypadku układu podwójnego MgF₂-MgO. Ponadto w tym ostatnim przypadku zmiany wielkości krystalitów metalu związane ze zmianą prekursora były niewielkie.

Załącznik 2

AUTOREFERAT – Omówienie prac włączonych do habilitacji

Układ Ir/60MgO okazał się również doskonałym katalizatorem uwodornienia toluenu – rysunek 9.



Rys. 9. Wpływ temperatury reakcji i zawartości MgO w nośniku na pozorną szybkość reakcji prowadzonej na katalizatorze irydowym [H8].

Katalizatory wykazywały maksimum konwersji w zależności od temperatury prowadzenia reakcji. W przypadku katalizatorów, gdzie nośnikiem był czysty MgF_2 oraz nośniki mieszane $\text{MgF}_2\text{-MgO}$ temperatura ta wynosiła 125°C . Natomiast dla katalizatora na czystym MgO (Ir/MgO-5) temperatura ta rosła do 150°C . Aktywność hydrogenacyjna układu $\text{Ir/MgF}_2\text{-MgO}$ była wyższa niżeli Ir/MgO-5 . Najniższą aktywność wykazał katalizator $\text{Ir/MgF}_2\text{-5}$. Zapewniając wysoką dyspersję i wysoką aktywność w reakcji uwodornienia toluenu układy podwójne $\text{MgF}_2\text{-MgO}$ sprawdziły się jako nośniki irydowej fazy aktywnej.

Michał Zrelinski

2.2.4. Podsumowanie – najważniejsze osiągnięcia i elementy nowości naukowej

Rozprawa habilitacyjna została oparta na publikacjach, tematykę których można podzielić według typu nośników użytych do osadzenia faz aktywnych (Ni, Ir) w uwodornieniu węglowodorów aromatycznych, mianowicie nośniki jednoskładnikowe i dwuskładnikowe.

Do najważniejszych osiągnięć i elementów nowości naukowej z przeprowadzonych badań nad syntezą i charakterystyką niklowych i irydowych katalizatorów procesów uwodornienia **na jednoskładnikowych nośnikach** zaliczam:

1. Wykazanie, że redukcja katalizatora niklowego Ni/węgiel aktywny hydrazyną prowadzi do otrzymania układów aktywniejszych w uwodornieniu benzenu aniżeli tradycyjna redukcja wodorem. Zastosowanie hydrazyny pozwala otrzymywać lepiej zdyspergowane krystality niklu aniżeli obróbka katalizatora w wodorze. Aktywność układów niklowych redukowanych hydrazyną była porównywalna z aktywnością dużo droższych katalizatorów platynowych (Pt/węgiel aktywny) redukowanych wodorem. Były to pierwsze badania nad aktywnością katalizatorów niklowych z nośnikiem węglowym redukowanych hydrazyną.
2. Wy tłumaczenie wysokiej aktywności katalizatorów Ni/węgiel aktywny w reakcji uwodornienia benzenu efektem *spilloveru* wodoru i silnymi oddziaływaniami metal-nośnik.
3. Zaproponowanie nowego nośnika, fluorku magnezu, dla katalizatorów metalicznych (Ni, Ir) do uwodornienia węglowodorów (benzen, toluen). Nośnik ten zapewnia lepszą aktywność katalizatorów aniżeli powszechnie stosowany $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
4. Przeprowadzenie szczegółowych badań nad syntezą katalizatorów Ni/MgF₂ z zastosowaniem różnych metod preparatyki, prekursorów niklu oraz sposobów aktywacji. Pozwoliło to na ocenę wpływu tych czynników na:
 - dyspersję niklu;
 - aktywność fazy niklowej;
 - dezaktywację anionami pozostałymi w katalizatorze.
5. Przeprowadzenie podobnych (jak w pkt. 4) badań nad syntezą katalizatorów Ir/MgF₂ z różnych prekursorów i wpływu sposobu aktywacji na ich aktywność. Szczególnie istotna jest aktywacja w sekwencji utlenianie-redukcja preparatów „chlorkowych” (prekursor H₂IrCl₆) pozwalająca zniwelować zatrważający wpływ jonów Cl⁻, a nawet uzyskać katalizatory aktywniejsze aniżeli z prekursora karbonylkowego. Są one niemal czterokrotnie bardziej aktywne niż analogiczne katalizatory irydowe z nośnikiem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Załącznik 2

AUTOREFERAT – Podsumowanie – elementy nowości naukowej

W przypadku **nośników podwójnych MgF_2 - MgO** wykorzystywanych do nanoszenia niklowych lub irydowych faz aktywnych do najważniejszych osiągnięć można zaliczyć:

1. Opracowanie jednoetapowej metody syntezy zol-żel nośników podwójnych MgF_2 - MgO (stanowiącej udoskonalenie znanej metody dwuetapowej) w reakcji metanolanu magnezu z roztworem kwasu fluorowodorowego. Uzyskuje się nią nośniki o wysokiej czystości chemicznej i kontrolowanym składzie. Przeprowadzono charakterystykę struktury i natury powierzchni.
2. Opracowanie nowej, prostszej i tańszej metody otrzymywania nośników podwójnych MgF_2 - MgO z wykorzystaniem zasadowego węgla magnezu i roztworu kwasu fluorowodorowego.
3. Wykazanie, że układy MgF_2 - MgO są kompozytowymi materiałami wielkopowierzchniowymi z dobrze rozwiniętą strukturą mezoporowatą o właściwościach zasadowych. Wielkość powierzchni właściwej, rozmiar i geometria porów oraz zasadowość w układach MgF_2 - MgO zależy od zawartości tlenku magnezu i metody preparatyki układu.
4. Stwierdzenie, że w układach mieszanych MgF_2 - MgO , obecność drugiej fazy powoduje wzrost stabilności termicznej w porównaniu z nośnikami jednoskładnikowymi (MgF_2 i MgO). Polega to na:
 - trwałości struktury mezoporowatej w temperaturach do 800°C ;
 - opóźnieniu krystalizacji zarówno fluorku magnezu jak i tlenku magnezu;
 - wzroście temperatury dehydroksylacji powierzchni tlenku magnezu.
5. Zastosowanie po raz pierwszy nośników podwójnych MgF_2 - MgO do syntezy katalizatorów niklowych i irydowych do reakcji uwodornienia toluenu.
6. Wykazanie, że skład nośnika mieszanego wpływa na dyspersję osadzonego metalu oraz wysoką i stabilną aktywność w uwodornieniu węglowodorów aromatycznych.

Michał Zuchowicz

2.2.5. Literatura

- [1] A. Stanislaus, B.H. Cooper, Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 36 (1994) 75-123.
- [2] Worldwide Fuel Charter, Fourth Edition, September 2006.
- [3] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH, 2003.
- [4] N.A. Gaidai, R.V. Kazantsev, N.V. Nekrasov, Yu.M. Shulga, I.N. Ivleva, S.L. Kiperman, Kinetics of toluene hydrogenation over platinum-titania catalysts in conditions of strong metal-support interaction, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 75 (2002) 55-61.
- [5] V.L. Barrio, P.L. Arias, J.F. Cambra, M.B. Güemez, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, Aromatics hydrogenation on silica–alumina supported palladium–nickel catalysts, *Appl. Catal. A* 242 (2003) 17-30.
- [6] P. Chen, B. Fan, M. Song, C. Jin, R. Li, Effect of Substituents of Ru-Schiff Base/Y Catalysts on Hydrogenation Activity, *Petrochemical Technology* 35 (8) (2006) 740-744.
- [7] J. Matthey, *Platinum Today*, 2009
- [8] www.platinum.matthey.com
- [9] J. H. Jones, The Cativa™ Process for the Manufacture of Acetic Acid, *Platinum Metals Rev.*, 44 (2000) 94-105.
- [10] Z. Vit, Iridium sulfide and Ir promoted Mo based catalysts, *Appl. Catal. A*, 322 (2007) 142-151.
- [11] M. Ackermann, O. Robach, C. Walker, C. Quiros, H. Isern, S. Ferrer, Hydrogenation of carbon monoxide on Ni(111) investigated with surface X-ray diffraction at atmospheric pressure, *Surface Science* 557 (2004) 21–30.
- [12] L. Znak, K. Stołecki, J. Zieliński, The effect of cerium, lanthanum and zirconium on nickel/alumina catalysts for the hydrogenation of carbon oxides, *Catal. Today* 101 (2005) 65–71.
- [13] F. Pompeo, N.N. Nichio, M.G. González, M. Montes, Characterization of Ni/SiO₂ and Ni/Li-SiO₂ catalysts for methane dry reforming, *Catal. Today* 107–108 (2005) 856–862.
- [14] I. Omae, Aspects of carbon dioxide utilization, *Catal. Today* 115 (2006) 33–52.
- [15] F. Cárdenas-Lizana, S. Gómez-Quero, M.A. Keane, Clean production of chloroanilines by selective gas phase hydrogenation over supported Ni catalysts, *Appl. Catal. A.*, 334 (2008) 199–206.
- [16] J. Xiong, J. Chen, J. Zhang, Liquid-phase hydrogenation of *o*-chloronitrobenzene over supported nickel catalysts, *Catal. Commun.* 8 (2007) 345–350.
- [17] C. Resini, M.C.H. Delgado, L. Arrighi, L.J. Alemany, R. Marazza, G. Busca, Propene versus propane steam reforming for hydrogen production over Pd-based and Ni-based catalysts, *Catal. Commun.* 6 (2005) 441-445.
- [18] K. Takanabe, K. Nagaoka, K. Nariai, K. Aika, Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane, *J. Catal.* 232 (2005) 268-275.
- [19] J.R. Grzechowiak, I. Szyszka, A. Masalska, Effect of TiO₂ content and method of titania–silica preparation on the nature of oxidic nickel phases and their activity in aromatic hydrogenation, *Catal. Today* 137 (2008) 433-438.
- [20] M. Wojciechowska, M. Pietrowski, S. Łomnicki, Patent Nr PL 191845 B1 07/2006
- [21] M. Wojciechowska, M. Zielinski, M. Pietrowski, Reduction of NO by C₃H₆ over CuO-MnO/MgF₂ in the presence of H₂O, *Catal. Today*, 90 (2004) 35-38.

Załącznik 2

AUTOREFERAT – Literatura

- [22] 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.
- [23] M. Wojciechowska, A. Malczewska, B. Czajka, M. Zielinski, J. Goslar, The structure and catalytic activity of the double oxide system Cu-Mn-O/ MgF_2 , *Appl. Catal. A*, 237 (2002) 63-70.
- [24] M. Wojciechowska, M. Zieliński, 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.
- [25] 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.
- [26] M. Zieliński, M. Wojciechowska, W. Przystajko, Transition metal oxides supported on MgF_2 as catalysts of NO decomposition, *Pol. J. Environ. Stud.*, 14 (2005) 55-57.
- [27] M. Wojciechowska, W. Przystajko, M. Zieliński, CO oxidation catalysts based on copper and manganese or cobalt oxides supported on MgF_2 and Al_2O_3 , *Catal. Today*, 119 (2007) 338-341.
- [28] M. Wojciechowska, I. Tomska-Foralewska, W. Przystajko, M. Zieliński, Catalytic properties of Cr_2O_3 doped with MgO supported on MgF_2 and Al_2O_3 , *Catal. Lett.*, 104 (3-4) (2005) 121-128.
- [29] I. Tomska-Foralewska, W. Przystajko, M. Pietrowski, M. Zielinski, M. Wojciechowska, Effect of MgO content in the support of Au/ MgF_2 -MgO catalysts on CO oxidation, *React. Kinet. Mech. Catal.*, 100 (2010) 111-121.
- [30] M. Ruszel, B. Grzybowska, M.A. Małecka, L. Kępinski, J. Sobczak, M. Wojciechowska, Nano-Au/ MgF_2 and Au/MgO catalysts in oxidation of CO, *Pol. J. Chem.*, 83 (2009) 1185-1193.
- [31] A. Malinowski, W. Juszczyk, M. Bonarowska, M. Wojciechowska, Z. Kowalczyk, Z. Karpinski, Supported ruthenium catalysts in hydrodechlorination of CCl_2F_2 (CFC-12), *React. Kinet. Catal. Lett.*, 68 (1999) 53-60.
- [32] A. Malinowski, W. Juszczyk, J. Pielaszek, M. Bonarowska, M. Wojciechowska, Z. Karpinski, Magnesium fluoride as a catalytic support in hydrodechlorination of CCl_2F_2 (CFC-12), *Chem. Commun.*, (1999) 685-686.
- [33] A. Wajnert, M. Wojciechowska, M. Pietrowski, W. Przystajko, Novel supported catalyst for hydrodesulfurization reaction, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 1493-1496.
- [34] 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.
- [35] M. Wojciechowska, M. Pietrowski, B. Czajka, New supported ruthenium catalyst for hydrodesulfurization reaction, *Catal. Today*, 65 (2001) 349-353.
- [36] M. Wojciechowska, M. Pietrowski, S. Lomnicki, Novel supported catalyst for hydrodesulfurization reaction, *Chem. Commun.*, (1999) 463-464.
- [37] M. Pietrowski, M. Zieliński, M. Wojciechowska, Selective reduction of chloronitrobenzene to chloroaniline on Ru/ MgF_2 catalysts., *Catal. Lett.*, 128 (2009) 31-35.
- [38] M. Pietrowski, M. Wojciechowska, An efficient ruthenium-vanadium catalyst for selective hydrogenation of ortho-chloronitrobenzene., *Catal. Today*, 142(3-4) (2009) 211-214.
- [39] M. Pietrowski, M. Wojciechowska, The Origin of Increased Chemoselectivity of Platinum Supported on Magnesium Fluoride in the Hydrogenation of Chloronitrobenzene., *Catal. Today*, 169 (2011) 217-222.
- [40] M. Pietrowski, M. Zieliński, M. Wojciechowska, High-Selectivity Hydrogenation of Chloronitrobenzene to Chloroaniline over Magnesium Fluoride-Supported Bimetallic Ruthenium-Copper Catalysts., *ChemCatChem*, 3 (2011) 835-838.

Załącznik 2

AUTOREFERAT – Literatura

- [41] M. Pietrowski, Selective hydrogenation of ortho-chloronitrobenzene over Ru and Ir catalysts in the conditions of aqueous-phase reforming of bioethanol., *Green Chemistry*, 13 (2011) 1633-1635.
- [42] S. Nishimura, S. Nishimura, Handbook of heterogeneous catalytic hydrogenation for organic synthesis, John Wiley & Sons, Inc. 2001, p. 21.
- [43] M.D. Navalikhina, O.V. Krylov, Heterogeneous hydrogenation catalysts, *Rus. Chem. Rev.* 67 (7) (1998) 587-616.
- [44] A.-G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, G. Ghanbaja, M.M. Bettahar, Nickiel nanoparticles supported on silica of low surface area. Hydrogen chemisorption and TPD and catalytic properties, *Catal. Lett.* 84 (2002) 115-122
- [45] J.R. Grzechowiak, I. Szyszka, J. Rynkowski, D. Rajski, *Appl. Catal. A*, Preparation, characterisation and activity of nickel supported on silica-titania, 247 (2003) 193–206.
- [46] E. Kemnitz, U. Groß, S. Rüdiger, C. S. Shekar, Amorphous Metal Fluorides with Extraordinary High Surface Areas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42 (2003) 4251-4254.
- [47] J. K. Murthy, U. Groß, S. Rüdiger, E. Kemnitz, J. M. Winfield, Sol–gel-fluorination synthesis of amorphous magnesium fluoride, *J. Solid State Chem.*, 179 (2006) 739-746.
- [48] J. K. Murthy, U. Groß, S. Rüdiger, E. Unveren, E. Kemnitz, Mixed metal fluorides as doped Lewis acidic catalyst systems: a comparative study involving novel high surface area metal fluorides, *J. Fluorine Chem.*, 125 (2004) 937-949.
- [49] S. Rüdiger, U. Groß, E. Kemnitz, *J. Fluorine Chem.*, Non-aqueous sol–gel synthesis of nano-structured metal fluorides, 128 (2007) 353-368.
- [50] B. Pawelec, R.M. Navarro, J.M. Campos-Martin, A. López Agudo, P.T. Vasudevan, J.L.G. Fierro, Silica–alumina-supported transition metal sulphide catalysts for deep hydrodesulphurization, *Catal. Today* 86 (2003) 73-85.
- [51] G. Murali Dhar, B.N. Srinivas, M.S. Rana, M. Kumar, S.K. Maity, Mixed oxide supported hydrodesulfurization catalysts—a review, *Catal. Today*, 86 (2003) 45-60.
- [52] P. Kirszensztein, R. Przekop, A. Szymkowiak, E. Maćkowska, J. Gaca, Preparation of MgO–Al₂O₃ binary gel system with mesoporous structure, *Micropor. Mesopor. Mater.* 89 (2006) 150-157.

Załącznik 2

POZOSTAŁE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWO-BADAWCZE

2.3. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych

2.3.1. Tabelaryczne zestawienie dorobku naukowego

	Przed dr	Po dr	Całk.
OGÓLNA LICZBA PRAC NAUKOWYCH	10	50	60
Publikacja w czasopiśmie znajdującym się w bazie <i>Journal Citation Reports</i> (JCR)	4	30	34
Publikacja w recenzowanym czasopiśmie spoza bazy <i>Journal Citation Reports</i> (JCR)	2	4	6
Publikacja w recenzowanym wydawnictwie zbiorowym	3	8	11
Autorstwo rozdziału w monografii w języku polskim	1	3	4
Uzyskane patenty	0	1	1
Zgłoszenia patentowe	0	1	1
Skrypty akademickie	0	3	3

Szczegółowy spis prac naukowych zawarto w ZAŁĄCZNIKU 3 – „Wykaz wszystkich opublikowanych prac naukowych i komunikatów konferencyjnych”

Sumaryczny <i>Impact factor</i> publikacji naukowych wg bazy <i>Journal Citation Reports</i> , zgodnie z rokiem opublikowania	67.703
Średni <i>Impact factor</i> publikacji naukowych wg bazy <i>JCR</i>	1.991
Sumaryczny <i>Impact factor</i> publikacji naukowych wg bazy <i>Journal Citation Reports</i> – średnia 5-letnia	82.600
Średni <i>Impact factor</i> publikacji naukowych wg bazy <i>JCR</i>	2.429

Załącznik 2

POZOSTAŁE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWO-BADAWCZE

Sumaryczna liczba cytowań z dnia 01 października 2012 roku.

	wg bazy <i>Web of Science</i>	wg bazy SCOPUS
Liczba cytowań publikacji	289	304
w tym bez autocytowań	227	241
Indeks Hirscha	10	10
Indeks Hirscha bez autocytowań	-	9

Szczegółową analizę bibliometryczną zamieszczono w ZAŁĄCZNIKU 3 – „Wykaz wszystkich opublikowanych prac naukowych i komunikatów konferencyjnych”

	Przed dr	Po dr	Całk.
Referaty wygłoszone na krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych	1	6	7
Wystąpienia na zjazdach i konferencjach naukowych	12	68	80
Sumaryczna liczba wystąpień	13	74	87

Szczegółowy spis referatów i wystąpień konferencyjnych zawarto w ZAŁĄCZNIKU 3 – „Wykaz wszystkich opublikowanych prac naukowych i komunikatów konferencyjnych”

2.3.2. Udział w projektach badawczych

2001-2003	Grant KBN Nr 7 T09A 001 20 <i>Rutenowy katalizator hydrodesulfuryzacji</i>	Wykonawca projektu badawczego	200 000 zł
2002-2003	Grant promotorski KBN Nr 4 T09A 088 22 <i>Katalizatory do usuwania tlenków azotu - redukcja NO_x węglowodarami</i>	Główny wykonawca projektu promotorskiego	30 000 zł
2005-2007	Grant KBN Nr 3 T09A 174 28 <i>Fazy bitlenkowe Cu-Mn, Cu-Co osadzone na MgF₂ jako katalizatory redukcji NO i utleniania CO</i>	Główny wykonawca projektu badawczego	200 000 zł

Załącznik 2

POZOSTAŁE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWO-BADAWCZE

2010-2013	Grant NCN N N204 141339 <i>Katalizatory irydowe i niklowe z MgF₂ jako nośnikiem do procesów uwodornienia węglowodorów aromatycznych</i>	Kierownik projektu badawczego	275 400 zł
2011-2014	Grant NCN N N204 214140 <i>Wykorzystanie układu MgO-MgF₂ jako nowego wypełniacza unieruchamiającego elektrolit w wysokotemperaturowych chemicznych źródłach prądu</i>	Wykonawca projektu badawczego	349 600 zł
2011-2014	Grant NCN N N204 181640 <i>Selektywne uwodornienie chloronitrobenzenu do chloroaniliny wodorem generowanym in situ w reakcji reformingu parowego etanolu</i>	Wykonawca projektu badawczego	483 500 zł

2.3.3. Nagrody i stypendia wynikające z prowadzonych działań naukowych

2002	Nagroda zespołowa II ^o JM Rektora Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu za osiągnięcia w pracy naukowej
2004	Nagroda Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu za najlepszą pracę doktorską w roku 2003/2004
2005	Stypendium Krajowe Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej na rok 2005
2005	Stypendium Naukowe Miasta Poznania na rok 2005
2006	Stypendium Krajowe Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej na rok 2006
2008	Nagroda zespołowa II ^o JM Rektora Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu za osiągnięcia w pracy naukowej
2010	Nagroda zespołowa III ^o JM Rektora Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu za osiągnięcia w pracy naukowej
2010-2011	Stypendium habilitacyjne, Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza Poznaniu

Michał Zolinski

2.4. Wykształcenie, zatrudnienie i działalność naukowa

2.4.1. Studia i zatrudnienie

W roku 1993, po zdaniu egzaminu maturalnego w I Liceum Ogólnokształcącym im. Powstańców Wielkopolskich w Wągrowcu, podjąłem studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Specjalnością kierunku studiów, który realizowałem, była chemia ogólna. Podczas studiów szczególnie zainteresowały mnie zagadnienia związane z katalizą heterogeniczną, dlatego też na V roku studiów pod kierunkiem prof. dr hab. Marii Wojciechowskiej podjąłem badania w Zakładzie Technologii Chemicznej. Dotyczyły one poszukiwań aktywnych i selektywnych katalizatorów usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych. Konsekwencją realizowanych zadań była praca magisterska pt.: *Katalizatory do usuwania tlenków azotu z gazów spalinowych – redukcja NO propenem*, wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Marii Wojciechowskiej i obroniona w 1998 roku która pozwoliła mi uzyskać stopień magistra chemii.

Od października 1998 roku rozpocząłem studia doktoranckie na Wydziale Chemii UAM w Poznaniu. W dalszym ciągu prowadziłem badania związane z poszukiwaniem katalizatorów rozkładu i redukcji tlenku azotu(II). Elementem łączącym te katalizatory stał się niekonwencjonalny nośnik, jakim jest fluorek magnezu. W ramach pracy doktorskiej spreparowałem i scharakteryzowałem szereg katalizatorów monotlenkowych (Cu, Mo, Cr, Mn) i bitlenkowych (Cu-Mn, Cu-Mo, Cu-Cr) osadzonych na MgF₂. Prowadzone prace finansowane były między innymi przez Komitet Badań Naukowych w ramach otrzymanego grantu promotorskiego Nr 4 T09A 088 22 na lata 2002-2003 pt.: *Katalizatory do usuwania tlenków azotu - redukcja NO_x węglowodorami*. Jednym z elementów mojej rozprawy doktorskiej była również fizykochemiczna charakterystyka otrzymanych katalizatorów. W związku z tym nawiązałem współpracę z dr Janiną Goslar z Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu dotyczącą badań elektronowego rezonansu paramagnetycznego. Efektem tej współpracy były 4 publikacje - J2, J4 a także R1 i R2 (Załącznik 3). Nawiązałem również współpracę z dr. Bogdanem Czajką z Instytutu Metali Nieżelaznych - Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw w Poznaniu. Zaowocowała ona 3 wspólnymi publikacjami – prace J1, J4, R2 (Załącznik 3). Efekty pięcioletnich prac nad katalizatorami rozkładu i redukcji tlenku azotu(II) znalazły podsumowanie w pracach naukowych – prace J1-4, R1-2, Z1-3 i R-PI1 (Załącznik 3) oraz rozprawie doktorskiej pt.: *Katalizatory do usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych*. Promotorem pracy była prof. dr hab. Maria Wojciechowska. W ramach realizowanej podczas studiów doktoranckich tematyki badawczej prowadziłem również opiekę nad wykonywanymi w zespole prof. Marii Wojciechowskiej pracami magisterskimi. Dnia 14 marca 2003 roku odbyła się publiczna obrona rozprawy doktorskiej, a decyzją Rady Naukowej Wydziału Chemii z dnia 21 marca 2003 roku uzyskałem stopień naukowy doktora nauk chemicznych. Rozprawa doktorska uzyskała Nagrodę Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu, jako najlepsza praca doktorska w roku 2003/2004.

Równolegle podczas wykonywania pracy doktorskiej w latach 2001-2003 jako wykonawca prowadziłem badania w ramach projektu badawczego finansowanego przez Komitet Badań Naukowych Nr 7 T09A 001 20 pt.: *Rutenowy katalizator hydrodesulfuryzacji*. Efektem tych prac jest szereg publikacji naukowych – prace J5, R3 i Z4 – Załącznik 3 i komunikatów konferencyjnych.

Z dniem 1 lipca 2003 roku zostałem zatrudniony w Zakładzie Technologii Chemicznej Wydziału Chemii UAM na etacie adiunkta. Dalszą pracę badawczą prowadziłem, podobnie jak poprzednio, w dziedzinie katalizy heterogenicznej, z tym że moje zainteresowania skoncentrowały się głównie na badaniach struktury powierzchni i właściwości katalitycznych katalizatorów miedziowo-manganowych oraz miedziowo-kobaltowych i ich wykorzystania w ważnych z ekologicznego punktu widzenia procesach związanych z usuwaniem NO_x z gazów odlotowych i utleniania CO. W ramach tej tematyki jako główny wykonawca brałem udział w realizacji projektu badawczego pt.: *Fazy bitlenkowe Cu-Mn*,

Załącznik 2

PRZEBIEG PRACY ZAWODOWEJ I NAUKOWEJ

Cu-Co osadzone na MgF₂ jako katalizatory redukcji NO i utleniania CO (grant KBN Nr 3 T09A 174 28) oraz sprawowałem opiekę nad realizowaną w grupie badawczej prof. Marii Wojciechowskiej rozprawą doktorską magister Agnieszki Dyki pt. *Struktura powierzchni i właściwości katalityczne układów bitlenkowych miedziowo-manganowych i miedziowo-kobaltowych osadzonych na MgF₂ i Al₂O₃*. Wyniki tych badań zostały opublikowane w pracach J9, J11-13, Z5, Z8-10 i R-PI2-4. W ramach prowadzonych badań nawiązałem współpracę z prof. Jerzym Haberem z Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie. Efektem współpracy była publikacja J19 dotycząca porównania aktywności katalizatorów Cu-Mn osadzonych na niekonwencjonalnym nośniku MgF₂ z katalizatorami, gdzie nośnik stanowił powszechnie używany Al₂O₃. Natomiast nawiązana wcześniej współpraca z dr. Bogdanem Czajką i dr. Janiną Goslar zaowocowała szeregiem kolejnych wspólnych publikacji – J7, J14, J17, J22, R3-5, Z7 jak i komunikatów konferencyjnych. Współpraca ta trwa po dzień dzisiejszy czego efektem jest projekt badawczy *Wykorzystanie układu MgO-MgF₂ jako nowego wypełniacza unieruchamiającego elektrolit w wysokotemperaturowych chemicznych źródłach prądu* (N N204 214140) realizowany w kooperacji z Instytutem Metali Nieżelaznych - Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw w Poznaniu.

Od 2006 roku prowadzę badania nad modyfikacją MgF₂ poprzez wprowadzenie do jego struktury MgO. Wprowadzenie tlenku magnezu do fluorku magnezu pozwoliło nie tylko zwiększyć powierzchnię właściwą tego ostatniego, ale również poprawiło jego stabilność termiczną. Nośnik ten stał się podłożem dla katalizatorów złotych - J27, irydowych - J29, J32 czy niklowych J33, R6. W ramach tych badań sprawowałem opiekę nad dwoma pracami magisterskimi oraz nad kolejną rozprawą doktorską wykonywaną w zespole prof. Marii Wojciechowskiej przez mgr Anitę Wajnert.

W latach 2004/2005, 2006/2007 i 2007/2008 trzykrotnie przebywałem na stażu naukowym we francuskim Laboratoire de Catalyse Hétérogène na Université Henri Poincaré w Nancy (w sumie 13 miesięcy), gdzie prowadziłem badania w grupie profesora M.M. Bettahara. Obejmowały one szeroką gamę zagadnień związanych z preparatyką i wykorzystaniem metalicznych katalizatorów niklowych otrzymanych na drodze konwencjonalnej redukcji wodorem jak również na drodze redukcji czynnikami chemicznymi takimi jak hydrazyna czy borowodorek sodu. Katalizatory te okazały się aktywnymi układami uwodornienia benzenu – prace J10 i J15, jak również znalazły wykorzystanie w magazynowaniu wodoru (hydrogen storage) – prace J8 i J18. Prowadziłem również pilotażowe badania dotyczące charakterystyki fizykochemicznej i wykorzystania katalizatorów żelazowych w reakcji utleniania CO w obecności wodoru – reakcje CO-PROX. Problematyka związana z katalizatorami niklowymi i ich wykorzystaniem w procesach hydrogenacji stały się przedmiotem mojej dalszej działalności naukowej a w konsekwencji tematyką rozprawy habilitacyjnej.

Zdobyte podczas stażu doświadczenia z wykorzystania katalizatorów niklowych w procesach uwodornienia węglowodorów aromatycznych pozwoliły mi na opracowanie projektu badawczego pt.: *Katalizatory irydowe i nikłowe z MgF₂ jako nośnikiem do procesów uwodornienia węglowodorów aromatycznych*, który zyskał uznanie recenzentów i aktualnie jest finansowany przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu N N204 141339. Głównym celem badań jest poszukiwanie nowych, aktywnych katalizatorów uwodornienia węglowodorów aromatycznych. Wyniki badań nad zastosowaniem fluorku magnezu i podwójnych układów MgF₂-MgO jako nośników niklu i irydu stały się podstawą rozprawy habilitacyjnej i zostały szczegółowo omówione w rozdziale 2.2.

W najbliższych latach mam zamiar kontynuować tematykę dotyczącą preparatyki i charakterystyki bifunkcyjnych katalizatorów zawierających nikiel i iryd lub nikiel i platynę osadzonych na fluorku magnezu i podwójnych układach MgF₂-MgO oraz zastosowania tych katalizatorów w procesach uwodornienia.

2.4.2. Działalność naukowa

Moja działalność naukowa na Wydziale Chemii dotyczyła przede wszystkim badań w zakresie katalizy heterogenicznej ze szczególnym uwzględnieniem katalizatorów bazujących na fluoru magnezu jako nośniku. Można wyróżnić cztery główne kierunki tematyczne:

1. Tlenki metali przejściowych osadzone na MgF_2 :
 - a) właściwości fizykochemiczne;
 - b) zastosowanie w procesie usuwania tlenku azotu(II) z gazów odlotowych;
 - c) wykorzystanie w utlenianiu CO.

2. Metaliczne katalizatory rutenowe:
 - a) właściwości fizykochemiczne;
 - b) zastosowanie w procesach służących ochronie środowiska;
 - c) wykorzystanie w selektywnym uwodornieniu chloronitrobenzenu do chloroaniliny.

3. Fluorek magnezu jako nośnik niklowych i irydowych katalizatorów uwodornienia węglowodorów aromatycznych – **tematyka wchodząca w zakres rozprawy habilitacyjnej.**

4. Modyfikacja fluoru magnezu przez wprowadzenie MgO:
 - a) synteza i charakterystyka – **tematyka wchodząca w zakres rozprawy habilitacyjnej;**
 - b) zastosowanie w procesach hydrogenacji – **tematyka wchodząca w zakres rozprawy habilitacyjnej;**
 - c) zastosowanie w procesie hydrodesulfuryzacji, usuwaniu tlenku azotu(II) z gazów odlotowych i utlenianiu CO.

Załącznik 2

PRZEBIEG PRACY ZAWODOWEJ I NAUKOWEJ

2.4.2.1 Tlenki metali przejściowych osadzone na MgF_2

Tlenki metali przejściowych stosowane są jako faza aktywna w katalizatorach do wielu ważnych procesów technologicznych. Pierwszym wyzwaniem, z jakim się zetknąłem na początku pracy naukowej, była próba opracowania nowego, efektywnego katalizatora służącego do eliminacji zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery. Katalizatory te bazowały na fluorku magnezu, a ich fazą aktywną były tlenki metali przejściowych – miedzi, manganu, chromu, kobaltu, molibdenu. Natomiast procesami, w których katalizatory były testowane to katalityczne usuwanie tlenu azotu(II) z gazów odlotowych metodą bezpośredniego rozkładu NO i przez redukcję NO propenem oraz niskotemperaturowym utlenianiu tlenu węgla(II).

Pod koniec lat 90-tych, a więc w momencie rozpoczęcia moich studiów doktoranckich, uważano, że metoda rozkładu NO jest metodą najbardziej pożądaną, z uwagi na to, że nie wymaga doprowadzenia dodatkowego czynnika redukującego. Jednak coraz bardziej drastyczne normy emisji szkodliwych substancji zawartych w spalinach samochodowych dotyczyły, oprócz NO, również węglowodorów. Stąd opracowanie katalizatora do jednoczesnej eliminacji zarówno NO i węglowodorów stało się jednym z priorytetowych zadań stawianych przed ówczesną nauką - praca przeglądowa J3 (Zał. 3).

Badania dotyczące eliminacji tlenu azotu(II) rozpocząłem już w ramach pracy magisterskiej i kontynuowałem na Studium Doktoranckim. Od momentu, kiedy zaobserwowano wysoką aktywność układów Cu-ZSM-5 w procesie rozkładu NO, katalizatory miedziowe znalazły się w centrum uwagi wielu ośrodków naukowych. Jednak układy te miały poważną wadę – brak odporności na parę wodną i związki siarki obecne w gazach spalinowych. Dlatego też wprowadzenie aktywnego w tym procesie tlenu miedzi(II) na mało rozpowszechniony nośnik – fluorek magnezu stanowiło nowy, nieznany do tej pory w literaturze kierunek badań.

Podstawowym składnikiem projektowanych przez nas katalizatorów stał się właśnie tlenek miedzi(II). W owym czasie brak było jakichkolwiek danych literaturowych na temat zachowania się układu CuO/MgF_2 w reakcji rozkładu tlenu azotu(II). Aktywności tego typu katalizatorów porównano z aktywnościami tlenków manganu, chromu i molibdenu również osadzonych na MgF_2 – prace J11 i J21 (Zał. 3). Wstępne eksperymenty miały na celu ustalenie optymalnych warunków reakcji rozkładu NO, tj. temperatury prowadzenia procesu oraz zawartości składnika aktywnego w katalizatorze. Badania rozpoczęto stosując katalizatory zawierające 2% wag. danego tlenu w przeliczeniu na metal. Pomiar aktywności przeprowadzono w zakresie temperatur 100 - 400°C. Najwyższą aktywność wykazał katalizator miedziowy. Jego aktywność rosła wraz z temperaturą reakcji. Niższą aktywnością charakteryzował się katalizator chromowy, a manganowy i molibdenowy były prawie nieaktywne. Kolejne badania dotyczyły wpływu zawartości składnika aktywnego na aktywność w rozkładzie tlenu azotu(II). Aktywności wszystkich układów wykazały wyraźną zależność pomiędzy konwersją NO a zawartością fazy aktywnej w katalizatorach. Najaktywniejszymi okazały się katalizatory $MFCu_x$ – indeksy przy symbolu oznaczają zawartość wagową odpowiedniego tlenu metalu w przeliczeniu na metal. Preparaty $MFCu_2$ i $MFCu_{2,5}$ (indeksy dolne oznaczają procentową zawartość fazy aktywnej w katalizatorze) osiągały ~40% konwersji NO do N_2 . Dodatek większej ilości tlenu miedzi(II) (3-4% wag. Cu) powodował spadek aktywności do ~25%, a dla 10% wag. Cu konwersja spada do ~15%. Katalizatory chromowe osiągały maksimum aktywności przy 2-3%-owym obciążeniu powierzchni składnikiem aktywnym (konwersja ~30%) a molibdenowe przy 3%-owym (konwersja ~20%). Najniższą aktywnością (~10%) charakteryzował się katalizator manganowy przy obciążeniu powierzchni 4% wag. Mn. Ważnym parametrem było również określenie stabilności katalizatorów. Najbardziej

Załącznik 2

PRZEBIEG PRACY ZAWODOWEJ I NAUKOWEJ

aktywnymi i stabilnymi były preparaty miedziowe. Ich aktywność utrzymywała się na poziomie ~40% przereagowania NO do N₂ przez okres 6h.

Jako, że katalizatory miedziowe okazały się najciekawszymi preparatami spośród przebadanych układów monotlenkowych, interesującym wydało się spreparowanie katalizatorów bitlenkowych z CuO jako głównym składnikiem aktywnym. Spreparowano tlenkowe układy Cu-Mn-O, Cu-Cr-O i Cu-Mo-O osadzone na MgF₂, które następnie przebadano w reakcji rozkładu NO. Okazało się, że wprowadzenie tlenku miedzi(II) do tlenków manganu, chromu czy molibdenu powodowało wzrost aktywności w reakcji rozkładu NO do N₂. Szczególnie wysoki wzrost rejestrowano w przypadku katalizatorów miedziowo-manganowych – praca J21 (Zał. 3). Na podkreślenie zasługuje również jego duża selektywność w kierunku azotu cząsteczkowego. Na aktywność katalityczną wpływ miał również sposób preparatyki katalizatora. Metoda współimpregnacji dwóch faz tlenkowych pozwalała otrzymać katalizatory o aktywności wyższej, aniżeli kolejnej impregnacji – praca Z2 (Zał. 3).

Innym procesem, w którym przebadano otrzymane katalizatory była selektywna katalityczna redukcja tlenku azotu(II) propenem. Ważnym czynnikiem, mającym wpływ na stopień przemiany NO w reakcji redukcji węglowodorami jest ilość tlenu zawarta w mieszaninie reakcyjnej. W pracach (J6, J12, J13, J19 i J21 – Zał. 3), przedstawiono aktywności otrzymanych katalizatorów dla różnych współczynników R określających warunki reakcji: redukujące R<1, stechiometryczne R=1, czy utleniające R>1. Spośród monotlenkowych katalizatorów redukcji tlenku azotu(II) propenem w warunkach stechiometrycznych najwyższe aktywności przejawiały układy miedziowe zawierające 2% wag. Cu. W tych samych warunkach katalizatory manganowe osiągały maksymalne aktywności przy zawartości 4% wag. Mn, natomiast MFCo_x i MFCr_x przy 3% wag. składnika aktywnego. Wraz ze wzrostem stężenia tlenu w gazach reakcyjnych obserwowano spadek aktywności redukcji NO do N₂, a wzrost stopnia przereagowania propenu. Należy jednak zaznaczyć, że dla wszystkich badanych katalizatorów selektywność reakcji redukcji tlenku azotu(II) propenem wynosiła 100%. Badania katalizatorów bitlenkowych w reakcji NO+C₃H₆+O₂ wykazały, że najwyższymi aktywnościami, zarówno w warunkach utleniających jak i redukujących, odznaczał się katalizator miedziowo-manganowy o zawartości miedzi wynoszącej 2% wag i manganu 4% wag. - konwersja NO do N₂ 100% przy R<1. Ze względu na swoje właściwości katalityczne układ MF₂Cu₂Mn₄ stał się przedmiotem ochrony patentowej pt.: *Katalizator do usuwania tlenków azotu z gazów spalinowych oraz sposób jego otrzymywania* – Patent Nr PL 192374 B1 10/2006.

W gazach spalinowych, oprócz tlenku azotu(II) i węglowodorów, obecna jest również para wodna. Dodatkowo jest ona produktem reakcji węglowodoru z tlenkiem azotu(II), czy tlenem i z reguły wpływa negatywnie na aktywność katalizatorów. Dlatego też ciekawe wydało się przeprowadzić testy mające na celu określenie jej wpływu na aktywność badanych katalizatorów – prace J6 i Z3 (Zał. 3). Do testów wybrano najaktywniejsze preparaty: spośród katalizatorów monotlenkowych – MF₂Cu₂ i najaktywniejszy spośród bitlenkowych – MF₂Cu₂Mn₄, a także dla porównania katalizator MF₂Mn₄ i katalizatory, w których nośnikiem był powszechnie stosowany Al₂O₃ (praca Z3 (Zał. 3)) – indeksy przy symbolach oznaczają zawartość wagową odpowiedniego tlenku metalu w przeliczeniu na metal. Generalnie, wraz z ilością wprowadzanej pary wodnej obserwowano spadek aktywności katalizatorów. Jedynie dla katalizatora miedziowego nie obserwowano spadku aktywności w reakcji prowadzonej w warunkach utleniających, nawet po wprowadzeniu do mieszaniny reakcyjnej 10% obj. H₂O. Najlepszym z badanych katalizatorów okazał się układ MF₂Cu₂Mn₄. W jego obecności konwersja NO do N₂, choć ulegała zmniejszeniu po wprowadzeniu 4% obj. pary wodnej do mieszaniny reakcyjnej, to jednak stabilizowała się na poziomie ~85 i ~60% konwersji NO do N₂ odpowiednio dla warunków redukujących i utleniających i nie spadała dalej nawet po wprowadzeniu 10% obj. H₂O – praca J6 (Zał. 3). Podobny spadek aktywności obserwowano dla katalizatora Cu₂Mn₄/Al₂O₃ – praca Z3 (Zał. 3), przy czym jego aktywność była o 50% niższa aniżeli aktywność MF₂Cu₂Mn₄. Usunięcie pary wodnej powodowało powrót do aktywności początkowej z wyjątkiem prowadzenia reakcji w warunkach utleniających, gdzie spadek aktywności był nieodwracalny. Podobnie negatywny wpływ H₂O

Załącznik 2

PRZEBIEG PRACY ZAWODOWEJ I NAUKOWEJ

rejestrowano dla konwersji propenu. Wyjątek stanowił katalizator MFCu_2Mn_4 , dla którego w warunkach utleniających przereagowanie propenu nie uległo zmianie.

Otrzymane katalizatory zarówno z pojedynczą jak i podwójną fazą tlenkową, przebadano w innej ważnej reakcji związanej z ochroną środowiska, jaką jest utlenianie tlenku węgla(II) – prace J4, J7, J13, J19 (Zał. 3). Porównano między innymi aktywność katalizatorów Cu-Mn – praca J19 (Zał. 3) i Cu-Co – praca J13 (Zał. 3) z MgF_2 jako nośnikiem z podobnymi układami na Al_2O_3 . Okazało się, że po prażeniu katalizatora w 400°C aktywność układu $\text{Cu}_2\text{Mn}_4/\text{MgF}_2$ była niemal 5-krotnie wyższa aniżeli katalizatora $\text{Cu}_2\text{Mn}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$. Dopiero podniesienie temperatury prażenia w przypadku katalizatorów z Al_2O_3 z 400°C na 900° , powodowało wzrost aktywności utleniania CO do poziomu aktywności katalizatora z nośnikiem fluorkowym. Podobna sytuacja miała miejsce w przypadku katalizatorów miedziowo-kobaltowych, jednak wtedy aktywność $\text{Cu}_2\text{Co}_4/\text{MgF}_2$ prażonego w 400°C wynosiła ~50%, a $\text{Cu}_2\text{Co}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ wzrosła z ~10 (po prażeniu w 400°C) do ~30% (po prażeniu w 900°C). Badania strukturalne wyjaśniły, że za aktywność utleniania CO odpowiedzialne są spinele CuCo_2O_4 powstające na powierzchni MgF_2 , natomiast w przypadku katalizatorów z nośnikiem glinowym spinele CuAl_2O_4 i CoAl_2O_4 tworzące się dopiero w temperaturach prażenia powyżej 500°C .

Celem wyjaśnienia wysokiej aktywności katalizatorów miedziowo-manganowych z MgF_2 jako nośnikiem w reakcji $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ przeprowadzono badania wykorzystując takie techniki jak: FT-IR, XRD, EPR, TPR- H_2 , UV-Vis – prace J2, J19 i R2 (Zał. 3). Pozwoliły one na identyfikację faz aktywnych i przemian tych faz w trakcie reakcji $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$, zarówno w warunkach redukujących jak i utleniających. I tak na katalizatorze zawierającym tlenek miedzi(II) osadzony na MgF_2 , wykazano obecność jedynie tlenku miedzi(II) przed i po reakcji, niezależnie od warunków prowadzenia procesu. Wprowadzenie tlenku manganu(II) na fluorek magnezu i dalsza obróbka termiczna w trakcie preparatyki doprowadziła do utworzenia na powierzchni faz MnO_2 i Mn_2O_3 . W trakcie reakcji prowadzonej w warunkach utleniających fazy te nie ulegały zmianie, a w warunkach redukujących rejestrowano głównie MnO. W przypadku katalizatora miedziowo-manganowego udowodniono obecność na jego powierzchni trzech różnych faz tlenkowych, a mianowicie: CuO, Mn_2O_3 i CuMn_2O_4 . W warunkach utleniających, w trakcie reakcji $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$, ulegały zmianie proporcje pomiędzy tymi fazami, jednak to faza spinelowa CuMn_2O_4 odpowiedzialna jest za wysoką aktywność w redukcji tlenku azotu(II) propenem.

Chciałbym nadmienić, że ważność i nowatorski charakter przedstawionych powyżej zagadnień docenili również recenzenci projektów badawczych. Znaczna część tych badań wykonana została w ramach dwóch projektów badawczych. Jednego promotorskiego, w którym byłem głównym wykonawcą - Nr 4 T09A 088 22 *Katalizatory do usuwania tlenków azotu - redukcja NO_x węglowodorami (lata 2002-2003)*, oraz drugiego, Nr 3 T09A 174 28 *Fazy bitlenkowe Cu-Mn, Cu-Co osadzone na MgF_2 jako katalizatory redukcji NO i utleniania CO (lata 2005-2007)*, gdzie pod kierownictwem prof. Marii Wojciechowskiej uczestniczyłem jako główny wykonawca.

Za najważniejsze osiągnięcia w zakresie badań nad zastosowaniem MgF_2 do preparatyki tlenkowych katalizatorów usuwania tlenku azotu(II) z gazów odlotowych i utleniania tlenku węgla(II) uważam:

1. Opracowanie nowej rodziny katalizatorów na bazie MgF_2 charakteryzujących się wysoką aktywnością i selektywnością w reakcjach redukcji tlenku azotu(II) propenem, rozkładu tlenku azotu(II) i utlenianiu tlenku węgla(II).
2. Stwierdzenie, że rodzaj użytego nośnika wpływa na zachowanie wprowadzonych na niego faz aktywnych. Fluorek magnezu jest nośnikiem bardziej inertnym niż Al_2O_3 , stąd osadzone na nim fazy aktywne oddziałują wyłącznie między sobą tworząc fazy spinelowe. Charakterystyka

Załącznik 2

PRZEBIEG PRACY ZAWODOWEJ I NAUKOWEJ

- struktury powierzchni układów $\text{CuO}_x\text{-MnO}_x$ i $\text{CuO}_x\text{-CoO}_x$ osadzonych na MgF_2 lub Al_2O_3 wykazała tworzenie się struktur spinelowych typu CuMn_2O_4 i CuCo_2O_4 w przypadku fluorku magnezu, natomiast wprowadzenie ich na Al_2O_3 , prowadziło do preferencyjnego oddziaływania tych tlenków z powierzchnią nośnika dając struktury CuAl_2O_4 i CoAl_2O_4 .
3. Udowodnienie, że spośród badanych tlenków osadzonych na MgF_2 , najbardziej aktywny w reakcjach rozkładu i redukcji tlenku azotu(II) propanem jest tlenek miedzi(II).
 4. Wykazanie, że wśród katalizatorów bitlenkowych najbardziej obiecującym w reakcji redukcji NO okazał się układ miedziowo-manganowy. W temperaturze 370°C charakteryzuje się on stabilną konwersją i selektywnością do N_2 , wynoszącą prawie 100%. Należy szczególnie podkreślić jego stabilną aktywność w warunkach hydrotermalnych. Dlatego katalizator ten stał się przedmiotem ochrony patentowej pt.: *Katalizator do usuwania tlenków azotu z gazów spalinowych oraz sposób jego otrzymywania* – Patent Nr PL 192374 B1 10/2006. Był on również najaktywniejszy w reakcji utleniania CO.
 5. Wykazanie, że warunki reakcji decydują o charakterze fazy aktywnej katalizatora MFCu_2Mn_4 . W warunkach utleniających za przebieg reakcji odpowiedzialny jest spinel, natomiast w warunkach redukujących mieszanina tlenków miedzi i manganu.
 6. Stwierdzenie, że mechanizm redukcji NO propanem na katalizatorach $\text{CuO}_x\text{-MnO}_x/\text{MgF}_2$ polega na częściowym utlenianiu węgłowodoru na tlenkach manganu, co ma korzystny wpływ na przebieg procesu.

Równoległe z badaniami dotyczącymi wykorzystania MgF_2 jako nośnika, prowadziłem badania mające na celu szczegółowe poznanie struktury i właściwości samego fluorku magnezu. W pracach – J1 i J5-praca przeglądowa (Załącznik 3) przedstawiono szczegółową charakterystykę struktury krystalicznej MgF_2 , jego porowatości, oraz powłoki hydroksylowej. W tym celu zastosowano technikę XRD, niskotemperaturową adsorpcję azotu, metodę badań w podczerwieni oraz techniki z programowaniem temperatury – termoprogramowaną desorpcję wody i badania termogravimetryczne. We współpracy z dr. Bogdanem Czajką z Instytutu Metali Nieżelaznych - Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw w Poznaniu wykazano, że fluorek magnezu posiada niezwykle bogate widmo rentgenowskie charakteryzujące się obecnością ponad 40 refleksów. Możliwość obserwacji trzech rzędów refleksów od tej samej rodziny płaszczyzn MgF_2 , stwarza wyjątkową sytuację do badania wpływu różnych parametrów preparatyki, jak temperatura, czy atmosfera prażenia na jego strukturę mozaikową. Okazało się, że wpływ temperatury prażenia w zakresie $400\text{-}900^\circ\text{C}$ na naprężenia wewnętrzne drugiego rodzaju był niewielki, natomiast wyraźnie zwiększała się wielkość kryształitów. Brak dużych naprężeń wewnętrznych po obróbce termicznej MgF_2 , świadczy o niskim stopniu zdefektowania jego struktury. Bogate widmo rentgenograficzne umożliwia również obserwację zmian w strukturze MgF_2 po wprowadzeniu na niego fazy aktywnej. Ma to ogromne znaczenie z punktu widzenia katalizy, ze względu na możliwość śledzenia oddziaływań nośnik-faza aktywna.

Badania wpływu obróbki termicznej na strukturę porowatą MgF_2 wykazały, że preparat prażony w 400°C charakteryzuje się stosunkowo niedużą powierzchnią właściwą ($44.6\text{ m}^2/\text{g}$) oraz obecnością porów o dość wąskim zakresie średnic z maksimum przy około 16nm. W miarę wzrostu temperatury prażenia obserwowano wyraźny spadek powierzchni właściwej, wzrost rozmiaru porów, oraz spadek ich objętości.

Dokonano także charakterystyki oddziaływań cząsteczek H_2O z powierzchnią MgF_2 . Termoprogramowana desorpcja wody dała możliwość ilościowego jej oznaczenia i na tej podstawie

Załącznik 2

PRZEBIEG PRACY ZAWODOWEJ I NAUKOWEJ

obliczenia powierzchniowego stężenia grup hydroksylowych. Stwierdzono, że liczba grup OH na powierzchni fluorku magnezu wynosi 3-4 na nm^2 . Jest to wartość niemal dwukrotnie mniejsza niż na powierzchni dobrze poznanego nośnika jakim jest Al_2O_3 .

Podsumowując zagadnienia związane z charakterystyką MgF_2 za najważniejsze osiągnięcia można uznać:

1. Uzyskanie danych dyfraktometrycznych stanowiących jak dotychczas najlepszą charakterystykę polikrystalicznego MgF_2 , pełniejszą aniżeli prezentowana w karcie ASTM o numerze 6-0290.
2. Wykazanie, że MgF_2 prażony w 400°C stanowi modelowy nośnik o teksturze mezoporowatej.
3. Określenie stężenia grup hydroksylowych na powierzchni MgF_2 .

2.4.2.2 Metaliczne katalizatory rutenowe

Kolejnym badaniem w naszej grupie katalizatorem w którym zastosowano fluorek magnezu jako nośnik katalityczny był układ Ru/MgF_2 . Zaletą rutenu jest łatwość redukcji jego prekursorów oraz fakt, że nie tworzy węglików w warunkach reakcji z tlenkiem węgla(II) i węglowodorami. Wykazuje on wysoką aktywność w takich reakcjach jak: synteza Fischera-Tropscha, hydrogenoliza parafin i olefin, synteza związków zawierających tlen.

Do syntezy katalizatorów stosowano $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Chciałbym podkreślić, że fluorek magnezu jako nośnik fazy rutenowej został użyty po raz pierwszy. We współpracy z dr Janiną Goslar z Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu (badania elektronowego rezonansu paramagnetycznego w temperaturze ciekłego helu) oraz przy pomocy badań w podczerwieni określono rodzaj oddziaływań cząsteczek sond – CO i O_2 z powierzchnią katalizatora Ru/MgF_2 – prace J22, R4 i Z6 (Zał. 3). Okazało się, że w przypadku zredukowanego w temperaturze 400°C w wodorze układu Ru/MgF_2 na jego powierzchni nadal znajduje się ruten na +III stopniu utlenienia. Centra takie mogą być generowane w wyniku oddziaływań rutenu z silnie elektroujemnymi jonami fluoru nośnika.

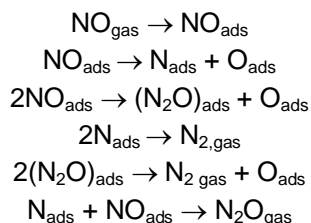
Badania w podczerwieni, elektronowego rezonansu paramagnetycznego, a także wykorzystanie metod termoprogramowanych (TPR - termoprogramowana redukcja i TPD - termoprogramowana desorpcja) pozwoliły odpowiedzieć na pytanie w jaki sposób $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ adsorbuje się na powierzchni MgF_2 , oraz jakim przemianom ulega powierzchniowy kompleks podczas obróbki termicznej – praca R3 (Zał. 3). Wyniki badań wykazały, że w procesie osadzania $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ oddziałuje z powierzchniowymi grupami hydroksylowymi MgF_2 tworząc kompleks wodorkowy typu $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{H})(\text{OMg})$, który w kontakcie z powietrzem ulega utlenieniu i dekarbonylacji tworząc w efekcie strukturę typu: $[\text{Ru}^{\delta+}(\text{CO})_2]_n$ gdzie $\delta=2$, a $n \geq 1$.

Katalizatory Ru/MgF_2 przetestowane zostały w ważnych procesach dotyczących ochrony środowiska. Jako jeden z wykonawców projektu badawczego finansowanego przez Komitet Badań Naukowych Nr 7 T09A 001 20 pt.: *Rutenowy katalizator hydrodesulfuryzacji* czynnie włączyłem się w badania nad metalicznymi katalizatorami hydrodesulfuryzacji tiofenu. Spośród szeregu siarczków metali przejściowych czwartego okresu najwyższą aktywnością odznaczał się właśnie siarczek rutenu. Jego aktywność hydrodesulfuryzacyjna była kilka razy większa aniżeli siarczków rodu i palladu – praca Z4 (Zał. 3).

Załącznik 2

PRZEBIEG PRACY ZAWODOWEJ I NAUKOWEJ

Kolejnym procesem, w którym układ Ru/MgF₂ okazał się aktywnym katalizatorem była redukcja NO tlenkiem węgla(II) – prace J14 i Z7 (Zał. 3). Na podstawie badań FT-IR i EPR określono mechanizm reakcji NO+CO w obecności tlenu na katalizatorze Ru/MgF₂. W przypadku zredukowanego katalizatora Ru/MgF₂, stwierdzono, że na powierzchni oprócz Ru⁰ obecny był również Ru^{δ+} o ładunku mniejszym niż +1. Zredukowana powierzchnia katalizatora ulega częściowemu utlenieniu w wyniku oddziaływań z NO i O₂ obecnymi w mieszaninie reakcyjnej, prowadząc do utworzenia związków przejściowych Ru^{δ+}-NO i Ru⁰-NO, które w wyniku reakcji powierzchniowych z CO ulegają przekształceniu w zaadsorbowane grupy izocjanowe (-NCO) zidentyfikowane na podstawie badań FT-IR. Dodatkowo dysocjacyjna chemisorpcja NO na powierzchni Ru⁰ prowadzi do utworzenia N₂O w myśl poniższych reakcji:



Tlen zaadsorbowany na powierzchni katalizatora tworzy na powierzchni metalu (Ru⁰) jony O₂⁻ rejestrowane w widmach elektronowego rezonansu paramagnetycznego.

Kolejnym zagadnieniem, w realizacji którego uczestniczyłem, a dotyczącym katalizatorów rutenowych było uwodornienie chloronitrobenzenu do chloroaniliny. Mój udział w tych badaniach zaowocował współautorstwem w dwóch publikacjach – prace J24 i 30 (Zał. 3). Jako wykonawca uczestniczę również w realizacji projektu badawczego finansowanego obecnie przez Narodowe Centrum Nauki - *Selektywne uwodornienie chloronitrobenzenu do chloroaniliny wodorem generowanym in situ w reakcji reformingu parowego etanolu* (Grant N N204 181640).

Chloroaniliny są cennymi substratami do syntezy całej gamy farmaceutyków (np. *chlorotiazydu* - diuretyk i lek na nadciśnienie; *chlorheksydyny* – syntetyczny antyseptyk), barwników i pigmentów (*Pigment Red 184*; *Pigment Orange 44*), pestycydów, insektycydów i herbicydów (*chlorprofamu* - herbicyd z grupy inhibitorów podziałów komórkowych; *triklokarbanu* - czynnik antyseptyczny i deodorujący). Chloroaniliny otrzymuje się obecnie przez redukcję chloronitrobenzenu wobec katalizatorów heterogenicznych takich jak: Pt/węgiel aktywny, siarczone katalizatory platynowe, palladowe i niklowe. Ponieważ nie zapewniają one 100% selektywności do chloroaniliny, poszukiwane są układy selektywniejsze. W naszych badaniach przetestowaliśmy katalizator rutenowy z nośnikiem MgF₂ – praca J24 (Zał. 3). Redukcję prowadzono w fazie ciekłej wodorem pod zwiększonym ciśnieniem w autoklawie. Początkowo używano alkoholu metylowego jako rozpuszczalnik. Okazało się jednak, że dodatek wody do środowiska reakcji powodował nawet 4-krotny wzrost aktywności. Stwierdzono również, że po spreparowaniu dwóch serii katalizatorów Ru/MgF₂ (prekursory to: chlorek rutenu i karbonyl rutenu) różniących się dyspersją naniesionych faz aktywnych, aktywność katalizatorów wzrastała ze spadkiem dyspersji metalu, przy praktycznie niezmienniej selektywności. Obiecujące wyniki, jakie uzyskano na katalizatorach Ru/MgF₂ skłoniły nas do podjęcia próby zwiększenia ich selektywności na drodze promotorowania miedzią – praca J30 (Zał. 3). Układy bimetaliczne – rutenowo-miedziowe, katalizowały hydrogenację *orto*-chloronitrobenzenu (*o*-CNB) ze 100%-ową selektywnością do *orto*-chloroaniliny (*o*-CAN) przy konwersji sięgającej 20%. Ta wyjątkowa selektywność katalizatorów Ru-Cu/MgF₂ w uwodornieniu *o*-CNB wynikała z ograniczenia wtórnej reakcji hydrogenolizy wiązania C-Cl w *o*-CAN. Była to pierwsza próba zastosowania katalizatorów rutenowo-miedziowych w reakcji uwodornienia chloronitrobenzenu do chloroaniliny.

Załącznik 2

PRZEBIEG PRACY ZAWODOWEJ I NAUKOWEJ

Najważniejszymi osiągnięciami w dziedzinie badań nad katalizatorami rutenowymi i ich wykorzystaniem w reakcjach ważnych z przemysłowego punktu widzenia było:

1. Stwierdzenie, że w katalizatorze Ru/MgF₂ w wyniku oddziaływań rutenu z silnie elektroujemnym fluorem nośnika, nawet po redukcji w 400°C na powierzchni obecny jest ruten na +III stopniu utlenienia.
2. Wykazanie, że prekursor rutenu (Ru₃(CO)₁₂) w procesie osadzania oddziałuje z powierzchniowymi grupami -OH MgF₂ tworząc kompleks wodorkowy typu Ru₃(CO)₁₀(H)(OMg), który w kontakcie z powietrzem ulega utlenieniu i dekarbonylacji tworząc w efekcie strukturę typu: [Ru^{δ+}(CO)₂]_n gdzie δ=2, a n≥1.
3. Opracowanie nowych katalizatorów RuS_x/MgF₂ charakteryzujących się bardzo wysoką aktywnością w procesie hydrodesulfuryzacji tiofenu oraz katalizatorów aktywnych w reakcji redukcji tlenku azotu(II) tlenkiem węgla(II).
4. Określenie mechanizmu reakcji redukcji tlenku azotu(II) tlenkiem węgla(II) na katalizatorze Ru/MgF₂ z udziałem tlenu zaadsorbowanego na powierzchni metalicznego Ru.
5. Udowodnienie pozytywnego wpływu dodatku wody na redukcję *orto*-chloronitrobenzenu do *orto*-chloroaniliny przebiegającej na katalizatorze Ru/MgF₂ w rozpuszczalniku alkoholowym.
6. Wykazanie, że wprowadzenie Cu do katalizatora Ru/MgF₂ pozwala osiągnąć 100%-ową selektywność przy konwersji *orto*-chloronitrobenzenu do *orto*-chloroaniliny sięgającej 98%.

2.4.2.3 Modyfikacja fluorku magnezu przez wprowadzenie MgO

Fluorek magnezu badany przez naszą grupę badawczą jako nośnik katalityczny, charakteryzuje się szeregiem zalet. Stosowane odczynniki (zasadowy węglan magnezu i kwas fluorowodorowy) są tanie, a procedura wytwarzania MgF₂ prosta. Nie bez znaczenia pozostaje również fakt dobrej powtarzalności preparatyki. Z praktycznego i komercyjnego punktu widzenia są to zalety nie do przecenienia. Do większości zastosowań, w których wykorzystywany jest fluorek magnezu stabilność termiczna jego struktury porowatej (powierzchnia do 50m²/g po prażeniu w 400°C) jest wystarczająca. Jednak kalcynacja w wyższych temperaturach powoduje znaczny spadek powierzchni właściwej. Stąd jednym z zagadnień, nad którymi pracowaliśmy w naszej grupie badawczej, było opracowanie nośnika bardziej odpornego termicznie. W literaturze opisane były syntezy MgF₂ metodą zol-żel o powierzchni właściwej sięgającej 400 m²/g. Jednak nasze badania wykazały, że synteza zol-żel czystego MgF₂ pozwala uzyskać nośnik o powierzchni właściwej nie różniącej się od powierzchni fluorku magnezu otrzymanego przez nas wcześniej z zasadowego węglanu magnezu i kwasu fluorowodorowego. Z naszych analiz wynikało, że opisywany w literaturze wielkopowierzchniowy MgF₂ jest w rzeczywistości układem podwójnym MgF₂-MgO i to właśnie obecność MgO odpowiedzialna była za dużą powierzchnię właściwą nośnika – problem ten dokładnie opisałem w części omawiającej cykl prac włączonych do habilitacji.

Układy podwójne MgF₂-MgO zarówno te, otrzymane jednoetapową metodą zol-żel w reakcji metanolanu magnezu z kwasem fluorowodorowym w obecności wody, oraz metodą „węglanową” - poprzez wprowadzenie określonej ilości roztworu kwasu fluorowodorowego do zawiesiny zasadowego

Załącznik 2

PRZEBIEG PRACY ZAWODOWEJ I NAUKOWEJ

węglanu magnezu, stały się doskonałymi nośnikami katalizatorów hydrodesulfuryzacji tiofenu – praca J23 (Zał. 3), utleniania tlenku węgla(II) – prace J27 i J29 (Zał. 3) czy redukcji tlenku azotu(II) propenem – praca J33 (Zał. 3).

Dla wszystkich wymienionych powyżej procesów parametrem mającym największy wpływ na aktywność katalizatorów była zawartość MgO w nośniku. Najwyższą aktywność hydrodesulfuryzacyjną rejestrowano dla katalizatora irydowego gdzie nośnikiem był układ o zawartości 62%mol. MgO. Jego aktywność była ~50 % wyższa niż układu Ir/MgF₂ i ponad dwukrotnie wyższa aniżeli katalizatora Ir/MgO – praca J23 (Zał. 3). Układy podwójne MgF₂-MgO charakteryzowały się zdecydowanie większą odpornością termiczną niż sam MgF₂ czy MgO, co miało wpływ na aktywność katalizatorów. Używanie nośnika formowanego w 700°C powodowało spadek aktywności katalizatora o niespełna 20% w porównaniu z katalizatorami gdzie nośnik prażony był w 400°C.

Zawartość MgO w nośniku ma również wpływ na aktywność katalizatorów złotych w procesie utleniania CO. Wykorzystanie układu podwójnego MgF₂-MgO o zawartości MgO w zakresie 33-70% mol. pozwalało otrzymać krystality złota o rozmiarach 5.4 - 6.5nm podczas gdy dla samego MgF₂ wielkość krystalitów Au wynosiła 8.9nm, a dla MgO 9.8nm – praca J27 (Zał. 3). Wielkość krystalitów złota ma wpływ na aktywność w utlenianiu CO, stąd katalizatory z nośnikiem podwójnym były zdecydowanie aktywniejsze aniżeli Au/MgF₂ czy Au/MgO.

Modyfikacją metody zol-żel otrzymywania układów MgF₂-MgO była metoda „węglanowa”. Preparaty otrzymane tą metodą zostały wykorzystane jako nośniki tlenku niklu i użyte w katalitycznej redukcji tlenku azotu(II) propenem przy różnej zawartości tlenu – warunki redukujące i utleniające – praca J33 (Zał. 3). Aktywność katalizatorów niklowych zależała od zawartości MgF₂ w nośniku i rosła wraz ze wzrostem jego zawartości w MgF₂-MgO.

Obecnie układ MgF₂-MgO badany jest jako potencjalny wypełniacz w ogniach wysokotemperaturowych pracujących w temperaturach powyżej 300°C, a prace wykonywane są w ramach projektu badawczego N N204 214140 pt.: *Wykorzystanie układu MgO-MgF₂ jako nowego wypełniacza unieruchamiającego elektrolit w wysokotemperaturowych chemicznych źródłach prądu* realizowanego w latach 2011-2014.

Podsumowując badania nad wykorzystaniem układu MgF₂-MgO za najważniejsze osiągnięcia uważam:

1. Zwiększenie stabilności termicznej MgF₂ w obecności MgO co pozwala na wykorzystanie układu MgF₂-MgO jako nowego nośnika katalitycznego.
2. Wykazanie, że głównym czynnikiem determinującym aktywność katalizatorów irydowych w procesie hydrodesulfuryzacji i utleniania CO jest powierzchnia właściwa nośnika. Największymi aktywnościami charakteryzowały się katalizatory osadzone na nośnikach MgF₂-MgO otrzymanych metodą zol-żel.
3. Stwierdzenie, że aktywność katalizatorów niklowych gdzie nośnikiem były układy MgF₂-MgO otrzymane metodą „węglanową” była wyższa w redukcji NO propenem aniżeli aktywność układów, gdzie nośnik stanowiły powszechnie używane tlenki Al₂O₃, MgO i SiO₂.
4. Poprawę pracy MgO jako wypełniacza w chemicznych źródłach prądu poprzez dodanie MgF₂ (jony F⁻) na skutek zwiększenia przewodnictwa jonowego stopionego elektrolitu.

Michał Zielinski