

Załącznik Nr 2

Autoreferat

dr Izabela Sobczak

**Zakład Katalizy Heterogenicznej
Wydział Chemii
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu**

Poznań, kwiecień 2012

Spis treści

1. Imię i Nazwisko
2. Wykształcenie i stopnie naukowe
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych
4. Wskazanie osiągnięcia stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego
 - 4.1. Wykaz jednotematycznych artykułów naukowych stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego
 - 4.2. Omówienie celu naukowego oraz najważniejszych wyników i osiągnięć zawartych w ww. pracach wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania
 - 4.3. Podsumowanie – najważniejsze osiągnięcia i elementy nowości naukowej
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych
 - 5.1. Autorstwo i współautorstwo publikacji naukowych
 - 5.2. Prezentacja referatów i komunikatów naukowych na konferencjach międzynarodowych i krajowych oraz na zaproszenie
 - 5.3. Udział w projektach badawczych krajowych i zagranicznych
 - 5.4. Nagrody wynikające z prowadzonych działań naukowych
6. Przebieg pracy zawodowej i naukowej

1. Imię i Nazwisko – **Izabela SOBCZAK**

2. Wykształcenie i stopnie naukowe

| | | |
|---------------------------------------|---------|--|
| Doktorat - doktor nauk chemicznych | 2001 r. | Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii Rozprawa doktorska pt: „Właściwości fizykochemiczne i katalityczne sit molekularnych zawierających wybrane metale przejściowe” Promotor: Prof. dr hab. Maria Ziólek Praca wyróżniona przez Dziekana Wydziału Chemii UAM |
| Wyższe - magister chemii | 1997 r. | Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii Praca magisterska pt: „Katalityczny rozkład tlenu azotu na mikro- i mezoporowatych sitach molekularnych” Promotor: Prof. dr hab. Maria Ziólek Obrona pracy magisterskiej z wyróżnieniem |
| Średnie | 1992 r. | III Liceum Ogólnokształcące w Ostrowie Wielkopolskim Świadectwo maturalne z wyróżnieniem |
| Podstawowe | 1988 r. | Szkoła Podstawowa nr 1 Im. Marii Konopnickiej w Ostrowie Wielkopolskim Świadectwo ukończenia szkoły z wyróżnieniem |

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

| | | |
|------------------------|--------------|---|
| Adiunkt | od 2002 r. | Zakład Katalizy Heterogenicznej Wydział Chemii Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu Grunwaldzka 6 60-780 Poznań |
| Wykładowca kontraktowy | 2001/2002 r. | Zakład Technologii Chemicznej Wydział Chemii Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu |

4. Wskazanie osiągnięcia stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego

Osiągnięciem naukowym wynikającym z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach naukowych i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595 ze zm.) jest jednotematyczny cykl publikacji naukowych pt.: „**Platyna i złoto na nośnikach – preparatyka, charakterystyka oraz zastosowanie w adsorpcji i katalizie**”.

4.1. Wykaz jednotematycznych artykułów naukowych stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego (Impact Factor wg. bazy JCR, udział procentowy Habilitanta)

| Nr. | Publikacja | IF w roku wydania | IF 5-letni | Udział (%) Habilitanta |
|------|--|-------------------|------------|------------------------|
| H1. | I. Sobczak, M. Ziolk, M. Nowacka „Preparation and characterisation of Pt containing NbMCM-41 mesoporous molecular sieves addressed to catalytic NO reduction by hydrocarbons” Micropor. Mesopor. Mat., 78 (2005) 103-116 | 3.355 | 3.263 | 80 |
| H2. | I. Sobczak, J. Goscianska, M. Ziolk, M. Daturi “Preparation and characterisation of Pt-containing micro-mesoporous molecular sieves – new catalyst active in NO reduction with propene” Polish J. Environm. Studies, 14 (2005) 63-66 | 0.352 | 0.904 | 70 |
| H3. | J. Goscianska, P. Bazin, O. Marie, M. Daturi, I. Sobczak, M. Ziolk “Pt and Nb species on various supports: an alternative to current materials for NO _x removal” Catal. Today, 119 (2007) 78-82 | 2.764 | 3.476 | 50 |
| H4. | I. Sobczak, J. Grams, M. Ziolk “Surface properties of platinum catalysts based on various nanoporous matrices” Micropor. Mesopor. Mat., 99 (2007) 345-354 | 2.210 | 3.263 | 65 |
| H5. | I. Sobczak, A. Kusior, J. Grams, M. Ziolk “The role of chlorine in the generation of catalytic active species located in Au containing MCM-41 materials” J. Catal., 245 (2007) 259-266 | 4.737 | 5.713 | 75 |
| H6. | I. Sobczak, A. Kusior, M. Ziolk “FTIR study of NO, C ₃ H ₆ and O ₂ adsorption and interaction on gold modified MCM-41 materials” Catal. Today, 137 (2008) 203-208 | 3.004 | 3.476 | 80 |
| H7. | I. Sobczak, N. Kieronczyk, M. Trejda, M. Ziolk “Gold, vanadium and niobium containing MCM-41 materials – catalytic properties in methanol oxidation” Catal. Today, 139 (2008) 188-195 | 3.004 | 3.476 | 75 |
| H8. | I. Sobczak, M. Ziolk, N. Kieronczyk “Gold-vanadium-niobium catalysts in environmental protection – adsorption and interaction of NO, C ₃ H ₆ and O ₂ – FT-IR study” Adsorption, 15 (2009) 145-155 | 1.580 | 1.256 | 80 |
| H9. | I. Sobczak “The role of niobium in MCM-41 supported with Pt and Au – a comparative study of physicochemical and catalytic properties” Catal. Today, 142 (2009) 258-266 | 3.526 | 3.476 | 100 |
| H10. | I. Sobczak, H. Pawlowski, J. Chmielewski, M. Ziolk „Gold and gold-iron modified zeolites - Towards the adsorptive deodourisation” J. Hazardous Materials, 179 (2010) 444-452 | 3.723 | 3.997 | 75 |
| H11. | I. Sobczak, K. Jagodzinska, M. Ziolk „Glycerol oxidation on gold catalysts supported on group five metal oxides – A comparative study with other metal oxides and carbon based catalysts” Catal. Today, 158 (2010) 121 – 129 | 2.993 | 3.476 | 80 |

| | | | |
|---|---|---------------|-----------|
| H12. I.Sobczak, K. Musialska, H. Pawlowski, M. Ziolek „NO and C ₃ H ₆ adsorption and coadsorption in oxygen excess – A comparative study of different type zeolites modified with gold” Catal. Today, 176 (2011) 393 – 398 | 2.993 | 3.476 | 75 |
| | IF-2010 r. (brak danych za 2011 r.) | | |
| H13. I.Sobczak, K. Szrama, R. Wojcieszak, E. Gaigneaux, M. Ziolek “Cu _x Cr _y O _z mixed oxide as a promising support for gold – the effect of Au loading method on the effectiveness in oxidation reactions” Catal. Today, doi:10.1016/j.cattod.2011.09.042 | 2.993 | 3.476 | 70 |
| | IF- 2010 r. (brak danych za 2011 r.) | | |
| Sumaryczny IF: | 37.234 | 42.728 | |
| Średni IF dla 13 publikacji: | 2.864 | 3.287 | |
| Średni udział Habilitanta: | | | 75 |

We wszystkich ww. pracach byłam autorem koncepcji badań, kierowałam przeprowadzaniem eksperymentów, znaczną ich część wykonywałam sama, jak również pisałam artykuły, które przed opublikowaniem były dyskutowane ze współautorami.

Kopie prac naukowych stanowiących jednotematyczny cykl publikacji wraz z oświadczeniami współautorów określającymi indywidualny wkład każdego z nich w powstanie publikacji zamieszczone są w Załączniku Nr 3.

4.2. Omówienie celu naukowego oraz najważniejszych wyników i osiągnięć zawartych w ww. pracach wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Publikacje naukowe będące jednotematycznym zbiorem artykułów stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego wpisują się w nurt ogólnonaukowych trendów poszukiwania nowych katalizatorów zawierających metale szlachetne osadzone na różnego typu nośnikach. Ogromne zainteresowanie badaczy tego typu katalizatorami wynika z racji ich wielu potencjalnych zastosowań w ważnych procesach stosowanych w przemyśle i w ochronie środowiska. W centrum uwagi znajdują się katalizatory modyfikowane platyną i złotem.

Katalizatory zawierające platynę używane są w przemyśle chemicznym i petrochemicznym oraz mają coraz większe znaczenie w kontroli zanieczyszczeń środowiska naturalnego. Nanoszenie platyny jako składnika aktywnego na nośnik ma na celu zwiększenie aktywności katalitycznej poprzez zwiększenie dyspersji metalu oraz generowanie oddziaływań metal-nośnik.

Zastosowanie złota jako fazy aktywnej katalizatora stanowi nowe wyzwanie w dziedzinie katalizy i nanomateriałów. Przez lata złoto uważane było za katalitycznie nieaktywne, gdyż powszechnie znana duża stabilność i słabe zdolności chemisorpcyjne tego metalu powodowały, że zainteresowanie złotem było znikome. Dopiero lata 80. XX wieku przyniosły fascynujące informacje, że nanocząstki złota naniesione na nośnik mogą być aktywne w procesach katalitycznych. Od tego momentu można mówić o prawdziwym „odrodzeniu” katalizy na złocie, która stała się kierunkiem cieszącym się szerokim zainteresowaniem zarówno wśród badaczy akademickich, jak i w przemyśle, a liczba potencjalnych zastosowań katalizatorów złotych wciąż rośnie. Aktywność cząstek złota na nośniku zależy od wielu czynników, takich jak: natura nośnika, sposób wprowadzenia fazy aktywnej i rozmiar cząstek metalu na powierzchni. Dotychczasowe badania wykazały, że nanocząstki złota naniesione na różnego typu nośniki cechują się unikalnymi właściwościami katalitycznymi m. in. w następujących reakcjach: utlenianie CO w niskiej temperaturze, hydrochlorowanie etynu, selektywne utlenianie alkanów, konwersja CO z parą wodną (Water Gas Shift), synteza metanolu. Pojawiły się też informacje o możliwości zastosowania katalizatorów złotych w procesach oczyszczania środowiska z zanieczyszczeń, szczególnie w kontroli zanieczyszczeń samochodowych i dezodoryzacji.

Mając na uwadze powyżej wymienione informacje determinujące jeden z głównych kierunków działań we współczesnej katalizie, za cel swoich badań postawiłam sobie przygotowanie katalizatorów zawierających metale szlachetne (platynę lub złoto) bazujących na mikro- i mezoporowatych sitach molekularnych oraz nośnikach tlenkowych, ich charakterystykę i zastosowanie w procesach adsorpcyjnych i katalitycznych. Nowatorskim elementem w przypadku katalizatorów platynowych było zastosowanie nowego nośnika dla tego metalu, a mianowicie mezoporowatego sita molekularnego MCM-41 zawierającego niob. Z kolei mikro- i mezoporowate sita molekularne (zeolity i materiały NbMCM-41) oraz tlenki metali grupy 5 wybrano jako nowe typy nośników dla złota.

Przygotowane przeze mnie katalizatory można podzielić na dwie grupy:

I. Sita molekularne:

- uporządkowane materiały mezoporowate typu MCM-41, krzemionkowe i niobokrzemianowe, modyfikowane platyną lub złotem (także z dodatkiem wanadu)
- zeolity (mikroporowate krystaliczne glinokrzemiany o różnej strukturze i stosunku Si/Al) modyfikowane złotem lub mikro-mezoporowate zeolity (otrzymane przez dealuminację parą wodną zeolitów Y lub mechaniczne zmieszanie fazy mikro- i mezoporowatej) modyfikowane platyną.

II. Nośniki tlenkowe modyfikowane platyną (Nb_2O_5 i SiO_2) lub złotem (V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Al_2O_3 , $\text{Cu}_x\text{Cr}_y\text{O}_z$)

W zakresie zastosowania katalizatorów platynowych i złotych skoncentrowałam się na reakcjach katalitycznych służących ochronie środowiska:

- selektywnej redukcji katalitycznej NO propenem (HC-SRK-NO);
- dezodoryzacji (adsorpcyjno-katalityczne usuwanie odorów);

oraz dodatkowo, w przypadku katalizatorów złotych, na procesach utleniania:

- utlenianiu metanolu tlenem w fazie gazowej w kierunku formaldehydu – pożądanego produktu selektywnego utleniania metanolu;
- utlenianiu glicerolu tlenem w fazie ciekłej do kwasów organicznych - jako jeden z możliwych sposobów przeróbki glicerolu, który jest produktem ubocznym przy produkcji biopaliw.

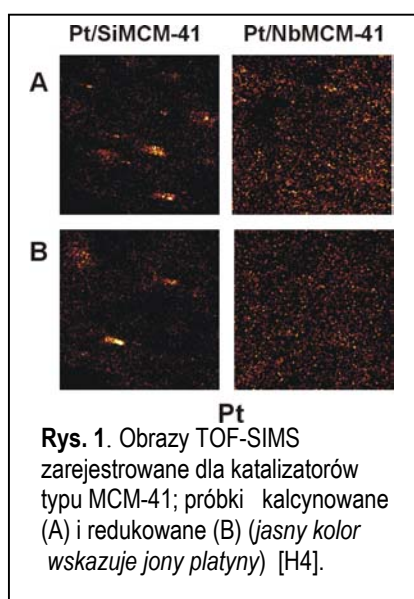
Katalizatory zawierające platynę

Charakterystyka katalizatorów

Pierwsze badania nad wykorzystaniem katalizatorów platynowych w reakcji Selektywnej Redukcji Katalitycznej NO propenem obejmowały modyfikowane platyną mezoporowate sita molekularne typu NbMCM-41 ($\text{Si}/\text{Nb} = 128$) oraz, dla porównania, MCM-41 i tlenki Nb_2O_5 , SiO_2 . Praca [H1] zawiera pełną charakterystykę materiałów Pt/NbMCM-41, Pt/MCM-41 oraz Pt/ Nb_2O_5 i Pt/ SiO_2 (1% wag. Pt). Badano wpływ porowatości nośnika (sita molekularne vs. tlenek), składu chemicznego (niobokrzemian NbMCM-41 vs. mezoporowata krzemionka MCM-41 oraz Nb_2O_5 vs. SiO_2), prekursora platyny użytego do impregnacji (H_2PtCl_6 vs. $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$) oraz rodzaju obróbki temperaturowej materiału (kalcynacja vs. redukcja wodorem) na stopień utlenienia metalu, jego dyspersję i rozmiary krystalitów w zależności od nośnika. Określenie tych parametrów jest istotne, ponieważ decydują one o aktywności katalizatora. Na podstawie badań XRD i TEM stwierdzono, że niezależnie od rodzaju nośnika i źródła platyny, po procesie kalcynacji w 773 K, na powierzchni katalizatorów dominuje platyna metaliczna. Występują jednak znaczące różnice w rozmiarach krystalitów. W przypadku krzemionki modyfikowanej kwasem H_2PtCl_6 , podczas procesu kalcynacji łatwo następuje migracja i aglomeracja cząstek platyny z utworzeniem dużych krystalitów o rozmiarach ok. 25 nm. Zastosowanie mezoporowatego sita molekularnego krzemionkowego MCM-41 i niobokrzemianowego NbMCM-41 o wysokich powierzchniach właściwych (rzędu 1000 m^2/g) hamuje migrację metalu i wzrost krystalitów (odpowiednio, do ok. 6 i 15 nm). Również zastosowanie kwasu chloroplatynowego w porównaniu z $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ sprzyja uzyskaniu mniejszych krystalitów i lepszej dyspersji platyny. Związane jest to z naturą zastosowanych prekursorów platyny. Impregnacja nośnika kwasem H_2PtCl_6 prowadzi do silnego zakotwiczenia anionu PtCl_6^- , szczególnie w przypadku nośnika NbMCM-41 zawierającego centra kwasowe Lewisa- $\text{Nb}^{\delta+}$. Kationowy kompleks Pt, występujący w przypadku $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, podczas kalcynacji ulega częściowo przekształceniu do form PtO. Na obecność kationowych form Pt^{2+} na powierzchni sit molekularnych MCM-41 i NbMCM-41, jak również SiO_2 , wskazały badania H_2 -TPR i FTIR z adsorpcją NO. Redukcja wodorem w 773 K po etapie kalcynacji prowadzi do aglomeracji cząstek platyny w przypadku nośników krzemionkowych, zarówno SiO_2 , jak i MCM-41, przy czym wzrost rozmiaru krystalitów jest znacznie większy dla MCM-41 (z 6 do 60 nm). Związane jest to z tworzeniem krzemków platyny w wyniku oddziaływania krzemu z Pt pod wpływem temperaturowej redukcji wodorem materiału Pt/MCM-41. Istotną obserwacją z prowadzonych badań było stwierdzenie, że Pt osadzona na niobokrzemianowym nośniku NbMCM-41 i redukowana wodorem zachowuje się odmiennie. Rozmiar krystalitów Pt nie zmienia się znacząco, a więc **oddziaływanie Pt-Nb zahamowuje migrację platyny, dzięki czemu dyspersja metalu jest znacznie wyższa niż w przypadku Pt/MCM-41**. Podobny wpływ niobu zaobserwowano dla Pt/ Nb_2O_5 , jednak w przypadku

tego katalizatora następowały również zmiany fazowe w strukturze krystalicznej nie wynikające z oddziaływania Pt/Nb₂O₅, lecz z obróbki poprzez impregnację kwasem chloroplatynowym.

Powyższe obserwacje, wskazujące wyraźnie na wpływ nośnika niobokrzemianowego NbMCM-41 na możliwość uzyskania wysokiej dyspersji platyny na powierzchni katalizatora, stały się przyczynkiem do poszukiwania dodatkowych możliwości dokładniejszej charakterystyki katalizatorów platynowych typu MCM-41. Badania skoncentrowano na materiałach typu MCM-41 impregnowanych kwasem chloroplatynowym. W tym celu nawiązałam współpracę z dr hab. Jackiem Gramsem z Wydziału Chemii Politechniki Łódzkiej, który jest specjalistą w dziedzinie zastosowania mało jeszcze popularnej w Polsce techniki Spektrometrii Mas Jonów Wtórnych z analizatorem czasu przelotu jonów (TOF-SIMS). Wyniki badań TOF-SIMS, stanowiące element nowości w zakresie charakterystyki mezoporowatych katalizatorów platynowych, zawarte są w publikacji [H4]. Technika TOF-SIMS pozwoliła na kompleksową charakterystykę otoczenia metalu (tlenem, jonami chlorkowymi), a także składników nośnika. Mimo, iż wcześniejsze badania informowały, że na powierzchni MCM-41 i NbMCM-41 modyfikowanych H₂PtCl₆, platyna znajduje się w stanie metalicznym, wyniki uzyskane z badań TOF-SIMS wyraźnie wskazują na obecność platyny w otoczeniu atomów tlenu (jony Pt-O⁻ i/lub Pt-O₂⁻). Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że Pt naniesiona na NbMCM-41 ma większą liczbę atomów tlenu w otoczeniu niż Pt na MCM-41. **Niob zlokalizowany w szkielecie MCM-41 odpowiedzialny jest za wzrost ilości tlenu w otoczeniu platyny, przy czym obecność platyny**



obniża liczbę atomów tlenu wokół niobu w porównaniu z czystym nośnikiem. Zjawisko to wynika z oddziaływania między platyną a [Nb-Ox], co prowadzi do transferu tlenu z otoczenia Nb do platyny. Za pomocą techniki TOF-SIMS zidentyfikowano także formy typu PtCl⁻ i PtClO⁻, co dało ważną informację, że chlor nie jest usuwany w całości z powierzchni katalizatora podczas kalcynacji. Redukcja wodorem w 773 K prowadzi do znacznego zmniejszenia ilości form Pt-O oraz jonów zawierających Cl⁻ na powierzchni badanych katalizatorów. Bardzo ważnym elementem badań było potwierdzenie za pomocą obrazów TOF-SIMS, że niob w MCM-41 działa jako czynnik hamujący aglomerację i zwiększający dyspersję platyny w porównaniu z Pt/MCM-41. Zarejestrowane obrazy TOF-SIMS (Rys. 1) wskazują na niejednorodny rozkład platyny na powierzchni krzemionkowych sit molekularnych Pt/MCM-41. Zarówno w przypadku próbek kalcynowanych, jak i zredukowanych wodorem, na obrazach widoczne są jedynie pojedyncze klasterki platyny. Zupełnie inny obraz widoczny jest dla materiału Pt/NbMCM-41. **Kalcynowane i zredukowane próbki cechują się wysoką dyspersją metalu, platyna jest rozmieszczona jednorodnie na powierzchni nośnika. Ponadto z obrazów TOF-SIMS wynika, że dyspersja niobu jest również homogeniczna.**

Następnym etapem badań było przygotowanie katalizatorów platynowych zawierających oprócz mezoporów, także mikropory, w których faza mikroporowata odpowiada za silne zakotwiczenie metalu, a mezopory ułatwiają transport reagentów do centrów aktywnych. System mikro- i mezoporów uzyskano przez działanie na zeolit Y (mikroporowaty) parą wodną w 873 K (DHY następnie modyfikowany platyną – Pt/DHY) lub przez mechaniczne zmieszanie zeolitu Pt/NaY z mezoporowatym sitem molekularnym NbMCM-41 (Pt/NaY+NbMCM-41). Wyniki dotyczące charakterystyki otrzymanych katalizatorów platynowych zebrane są w pracach [H2, H3, H4]. Badania XRD, ads./des N₂, IR w zakresie szkieletowym oraz ²⁷Al NMR materiału DHY potwierdziły wytworzenie mezoporów w strukturze zeolitu Y (19% całkowitej obj. porów) oraz wskazały na częściowe usunięcie glinu do pozycji pozaszkieletowych zeolitu (proces dealuminacji parą wodną). Platyna wprowadzona z kwasu chloroplatynowego metodą impregnacji po kalcynacji w 773 K występuje w postaci metalicznej, a krystality platyny, o rozmiarach ok. 12 nm, są zlokalizowane na krawędziach kryształów zeolitu (zdjęcia TEM) [H2]. Stwierdzono, że mechaniczne zmieszanie zeolitu Pt/NaY i NbMCM-41 obniża powierzchnię właściwą otrzymanego materiału w porównaniu z NbMCM-41 (z 961 do 819 m²/g). Znacząco spada też objętość mezoporów (z 0.83 do 0.41 cm³/g). Zdjęcia TEM wskazały, że krystality platyny, podobnie jak w przypadku Pt/DHY zlokalizowane są na krawędziach kryształów zeolitu Y, w dalekiej odległości od fazy mezoporowatej. I w tym przypadku wielu informacji na temat charakterystyki powierzchni mikro-mezoporowatych katalizatorów platynowych dostarczyły badania techniką TOF-SIMS [H4]. Wynika z nich, że podobnie jak w przypadku mezoporowatych materiałów Pt/NbMCM-41, na powierzchni badanych katalizatorów mikro-mezoporowatych obecna jest platyna w otoczeniu atomów tlenu (jony Pt-O⁻ i/lub Pt-O₂⁻). Ważnych informacji dotyczących rozproszenia platyny, krzemu, niobu, jak i glinu na powierzchni sit molekularnych dostarczają obrazy TOF-SIMS. Badania wskazały na wysoką dyspersję platyny na powierzchni katalizatora zawierającego niob, potwierdzając tym samym, że Nb zapobiega migracji platyny podczas obróbki temperaturowej. Ponadto z badań wynika, że rozproszenie krzemu, glinu i niobu w próbce Pt/NaY+NbMCM-41 nie jest jednorodne oraz, że niob zlokalizowany jest w obszarze bogatym w krzem.

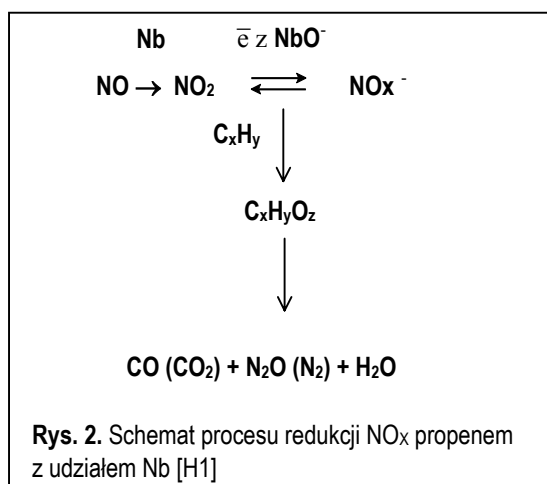
Porównując katalizator Pt/DHY i Pt/NaY+NbMCM-41 stwierdzono, że formy Pt-O zlokalizowane w zeolicie DHY znacznie łatwiej ulegają redukcji wodorem niż te zlokalizowane w nośniku mezoporowatym. Świadczy to o wpływie cech strukturalnych i teksturalnych oraz składu chemicznego nośnika na właściwości form platyny na powierzchni katalizatora. **Wzajemne oddziaływanie form Pt-O zlokalizowanych w komorach zeolitu jest silniejsze, stąd ich redukcja zachodzi łatwiej niż bardziej izolowanych form Pt-O w Pt/NaY+NbMCM-41.** Innym powodem łatwiejszego rozerwania wiązania Pt-O w Pt/DHY jest oddziaływanie platyny z pozaszkieletowym glinem, co prowadzi do transferu tlenu od platyny do glinu, na co wskazały obliczenia na bazie badań TOF-SIMS.

Właściwości adsorpcyjne i katalityczne

Selektywna Redukcja Katalityczna tlenu azotu propenem

Wyniki uzyskane z badań dotyczących charakterystyki powierzchni katalizatorów sugerowały odmienne właściwości adsorpcyjne i katalityczne mezoporowatych sit molekularnych Pt/MCM-41 i Pt/NbMCM-41 i pozwalały spojrzeć obiecująco na zastosowanie platynowych katalizatorów MCM-41 zawierających niob w reakcji Selektywnej Redukcji Katalitycznej (SRK) tlenu azotu propenem.

Istotą problemu do rozwiązania była odpowiedź na pytanie, która z możliwych dróg reakcji SRK tlenków azotu propenem proponowanych w literaturze zachodzi w przypadku badanych katalizatorów platynowych. Droga z utlenianiem NO do NO₂ w pierwszym etapie i następnej reakcji NO₂ z propenem znalazła się w kręgu największych zainteresowań ze względu na poznane już wcześniej właściwości utleniające sit molekularnych zawierających niob.



Badania FTIR adsorpcji i ko-adsorpcji NO i propenu w obecności tlenu opisane są w pracy [H1]. **Stwierdzono, że w przypadku obu typów katalizatorów MCM-41 reakcja selektywnej redukcji NO wymaga utlenienia NO do NO₂, który dalej reaguje z propenem.** W przeciwnym przypadku, kiedy C₃H₆ jest chemisorbowany na powierzchni przed dodaniem NO i tlenu, nie następuje tworzenie produktów reakcji. **Najważniejszym odkryciem w zakresie zastosowania sit MCM-41 modyfikowanych platyną do usuwania NO_x było wykazanie atrakcyjności NbMCM-41 jako nośnika dla Pt.** Atrakcyjność ta wynika nie tylko z faktu wysokiej dyspersji platyny na tym nośniku, ale także z właściwości utleniających NbMCM-41, dzięki którym następuje utlenianie NO do NO₂, który następnie tworzy formy azotynowe na powierzchni katalizatora (NO₂⁻). Formy te są aktywne w reakcji z propenem z wytworzeniem produktów całkowitego utlenienia (CO₂, H₂O). Produktami pośrednimi są formy octanowe. Etap utleniania NO do NO₂ nie występuje w przypadku krzemionkowych katalizatorów Pt/MCM-41. Schemat procesu redukcji NO_x propenem z udziałem Nb jako magazynu NO_x przedstawia Rys. 2.

Proces NSR (ang. NO_x storage/reduction)

Ważnym aspektem przeprowadzonych badań jest również fakt, że są one odpowiedzią na ogólnoświatowe zapotrzebowanie na katalizatory aktywne w tzw. technologii NSR (ang. NO_x storage/reduction). Metoda ta pozwala usuwać NO_x w warunkach spalania „chudej mieszanki” (silniki Diesla). Jest to metoda uwzględniająca zastosowanie katalizatora z tzw. „łapaczem” tlenków azotu, na którym NO₂ (powstały w wyniku utlenienia NO na Pt) jest zatrzymywany w postaci azotynów/azotanów. Podczas krótkiego etapu warunków redukcyjnych tlenki azotu są uwalniane jako NO₂ i w wyniku reakcji z HC, CO lub H₂ ulegają redukcji do N₂. Głównym utrudnieniem dla wprowadzenia katalizatorów zawierających „łapacze” NO_x do użytku jest fakt, że ulegają one zatruciu przez SO₂ znajdujący się w gazach. Z tego względu tego typu katalizatory znalazły praktyczne zastosowanie jedynie w Japonii, gdzie paliwo jest zasiarzone w znacznie niższym stopniu niż w Europie. Dodatkowo, w warunkach redukcyjnych, zatruciu ulega platyna, co skutkuje wzrostem ilości tworzącego się N₂O. W konsekwencji stopień redukcji NO_x do N₂ zmniejsza się znacząco. Dla rozwiązania opisanych problemów konieczne są dalsze badania nad opracowaniem nowych katalizatorów NSR. Wyniki przedstawione w pracy [H1] sugerują, że **NbMCM-41 może być używany jako magazyn dla NO_x w procesie DeNO_x z udziałem katalizatora Pt/NbMCM-41. W warunkach**

utleniających tlenki azotu są zatrzymywane w postaci azotynów/azotanów chemisorbowanych na formach niobu. W etapie redukcyjnym NO₂ ulega desorpcji i reaguje z propenem w kierunku CO₂, H₂O, N₂O i N₂. Platyna jest odpowiedzialna za aktywację propenu.

Obiecujące wyniki dotyczące zastosowania katalizatorów platynowych w SRK, uzyskane z badań techniką FTIR w warunkach stacjonarnych (układ próżniowy), stały się inspiracją dla pogłębienia badań nad możliwością zastosowania sit molekularnych Pt/NbMCM-41 w redukcji NO z tzw. „łapaczem NOx”. Stało się to możliwe dzięki współpracy z Prof. Marco Daturi z Laboratorium Spektroskopowego w Caen (Francja). Badania przeprowadzone w tym laboratorium (staż w 2004 r) zaowocowały publikacją [H3]. Bardzo ważne było zastosowanie w tym etapie badań techniki Operando (połączenie FTIR i spektrometrii MAS), która pozwala na monitorowanie powierzchni katalizatora w warunkach jego pracy, czyli w warunkach reakcji (układ dynamiczny). Eksperymenty przeprowadzone w układzie przepływowym (tzn. w przepływie NO, O₂ i C₃H₆) potwierdziły, że **obecność niobu w szkielecie nośnika MCM-41 podwyższa aktywność katalizatora platynowego w porównaniu z Pt/MCM-41**. W przypadku Pt/NbMCM-41, w przeciwieństwie do Pt/MCM-41, zaobserwowano całkowitą konwersję propenu w temperaturze reakcji 423-523 K. Uznano, że reakcja przebiega wg. mechanizmu zaproponowanego wcześniej w literaturze dla katalizatorów platynowych, który zakłada dysocjację NO do N(ads) i O(ads) na zredukowanej platynie z utworzeniem N₂ i N₂O oraz usunięcie O(ads) z powierzchni katalizatora przez działanie węgłowodoru, który z kolei ulega utlenieniu do CO₂ i H₂O.

Widma IR powierzchni katalizatorów wskazały na tworzenie form azotanowych/azotynowych reagujących z propenem. **Najważniejszą obserwacją było stwierdzenie, że w warunkach reakcji szybkość tworzenia form azotanowych/azotynowych jest większa niż ich rozkładu w wyniku reakcji z propenem**. Tym samym potwierdzono wcześniejsze sugestie, że nośnik NbMCM-41 (a dokładnie formy niobu w tym materiale) jest magazynem dla tlenków azotu. Można zatem ocenić, że katalizator Pt/NbMCM-41 ze względu na efektywne gromadzenie tlenków azotu i obecność platyny, która działa jako centrum aktywne utleniające dla propenu i redukujące dla NO, posiada cenne właściwości ze względu na jego zastosowanie w redukcji NOx metodą NSR.

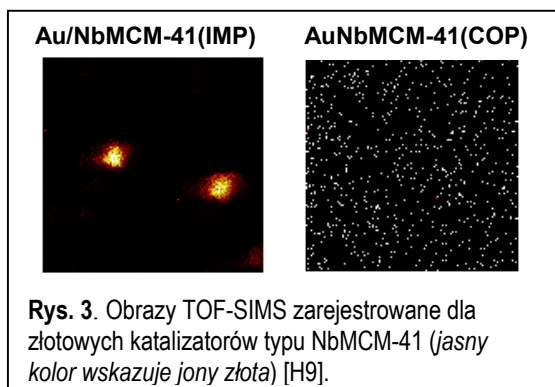
Kolejnym etapem badań nad zwiększaniem atrakcyjności katalizatorów platynowych w odniesieniu do ich zastosowania w procesach usuwania NOx była próba połączenia zalet nośnika mezoporowatego (wysoka powierzchnia właściwa, łatwy transport reagentów w mezoporach) i mikroporowatego (krystaliczna struktura zapewniająca wysoką stabilność katalizatora). Mikro-mezoporowate katalizatory Pt/DHY oraz Pt/NaY+NbMCM-41 [H2, H3, H4] zastosowano w reakcji redukcji NOx propenem. I w tym przypadku badania prowadzone były techniką Operando w atmosferze mieszaniny NO+O₂+C₃H₆. Pomiary pozwoliły na określenie mechanizmu reakcji. **Stwierdzono, że w obecności Pt/DHY propen ulega utlenieniu do CO₂ i H₂O na centrach Pt-O, a na zredukowanej w ten sposób platynie następuje redukcja NO do N₂O i N₂**. Najbardziej interesującym odkryciem było stwierdzenie, że nośnik DHY pełni rolę „łapacza” i magazynu dla tlenków azotu. Formy azotynowe i azotanowe aktywne w reakcji z propenem tworzą się z udziałem tlenu zgromadzonego w wakacjach (lukach) szkieletowych powstałych w trakcie dealuminacji zeolitu lub z udziałem pozaszkieletowych form glinu [H2]. Również w przypadku katalizatora Pt/NaY+NbMCM-41, jego aktywność w redukcji NOx należy korelować ze zdolnością nośnika do magazynowania tlenków azotu. **Ważną obserwacją było udowodnienie (poprzez identyfikację azotanów/azotynów sodu metodą FTIR), że mimo obecności mezoporowatej fazy NbMCM-41, „łapaczem” i magazynem dla NO są kationy sodu w zeolicie Y**. Niob, przeciwnie niż w materiałach Pt/NbMCM-41, nie jest tego typu magazynem ze względu na dużą odległość między formami niobu a platyny (platyna zlokalizowana na krawędziach kryształów zeolitu). Wykazano również, że istotną zaletą katalizatora Pt/NaY+NbMCM-41 w porównaniu z Pt/NbMCM-41 jest znacznie wyższa selektywność reakcji w kierunku tworzenia azotu.

Katalizatory zawierające złoto

Charakterystyka katalizatorów

Pozostając w tematyce preparatyki i katalicznego zastosowania sit molekularnych modyfikowanych metalami szlachetnymi, a jednocześnie kierując się doniesieniami literaturowymi o coraz większym zainteresowaniu katalizatorów zawierających złoto, rozpoczęłam prace nad wprowadzeniem tego metalu do mezoporowatych sit MCM-41 (1% wag. Au). W pierwszym etapie, analogicznie (dla porównania) do materiałów MCM-41 zawierających platynę, jako nowy nośnik dla złota zastosowałam NbMCM-41, a złoto wprowadzane było metodą impregnacji z użyciem kwasu chlorozłotowego. Technika impregnacji zwilżeniowej nie okazała się jednak korzystna w przypadku nanoszenia złota, mimo zastosowania mezoporowatych materiałów MCM-41 o wysokiej powierzchni właściwej, która powinna sprzyjać uzyskaniu wysokiej dyspersji metalu. Impregnacja i kalcynacja (IMP) uzyskanych katalizatorów złotych bazujących na MCM-41 prowadziła do otrzymania słabo zdyspergowanych, dużych kryształów złota, powszechnie uważanych za nieaktywne w

procesach katalitycznych. Z tego względu podjęto także próbę wprowadzenia złota na drodze współstrącania (COP) w jednoetapowej syntezie MCM-41 i NbMCM-41. W ten sposób **po raz pierwszy otrzymano bifunkcyjne katalizatory typu MCM-41 zawierające niob i złoto**. Porównanie wpływu preparatyki na dyspersję, rozmiar krystalitów złota i właściwości kwasowo-zasadowe otrzymanych materiałów MCM-41 modyfikowanych złotem zawarte jest w pracy [H5, H9]. Wykazano, że metoda współstrącania prowadzi do występowania dwóch form złota w otrzymanych materiałach AuMCM-41(COP) i AuNbMCM-41(COP): metalicznej (zidentyfikowanej technikami XRD, TEM, UV-VIS) i otoczonej (związanej) jonami chlorkowymi (sygnały od jonów AuCl⁻ obserwowane w widmach TOF-SIMS). Metoda impregnacji generuje tylko złoto metaliczne (XRD). Badania metodą TOF-SIMS potwierdziły obecność złota metalicznego we wszystkich materiałach już po procesie kalcynacji wskazując na brak tlenu w otoczeniu złota. Informacja o obecności jonów chlorkowych w otoczeniu złota w materiałach MCM-41(COP) stała się pretekstem do zgłębienia roli jonów chlorkowych w katalizatorach złotowych typu MCM-41. Należy zaznaczyć, że szkodliwe działanie jonów Cl⁻ (ze wzgl. na jego działanie sprzyjające aglomeracji cząstek złota i zatrucie miejsc aktywnych katalitycznie) było podkreślane w wielu pracach dotyczących katalizy na złocie. Bardzo pomocne w badaniu obecności i lokalizacji jonów chlorkowych w zależności od składu chemicznego nośnika (MCM-41 i NbMCM-41) okazały się badania techniką TOF-SIMS. Wskazały one, że ilość jonów chlorkowych przed kalcynacją materiału (czyli dla materiałów zawierających templat - chlorek cetylotrimetyloamoniowy) jest większa dla AuMCM-41(COP) niż AuNbMCM-41(COP). **Interesującą obserwacją było, że ilość Cl⁻ w otoczeniu złota po kalcynacji znacząco wzrasta w przypadku sita krzemionkowego AuMCM-41(COP), natomiast spada do zera dla AuNbMCM-41(COP)**. To oznacza, że tworzenie wiązań Au-Cl w AuMCM-41(COP) ma miejsce w trakcie procesu kalcynacji i związane jest z oddziaływaniem źródła złota z kationowym środkiem powierzchniowo-czynnym (templatem) wprowadzonym podczas syntezy MCM-41, a to oddziaływanie jest różne dla sita krzemionkowego i niobokrzanowego. Przeprowadzone badania (TOF-SIMS i DTA/DTG) pozwoliły udowodnić, że gromadzenie jonów chlorkowych w otoczeniu złota następuje w wyniku oddziaływania kationu cetylotrimetyloamoniowego z częścią jonów [AuCl₄]⁻ pochodzących z HAuCl₄, przez co następuje stabilizacja form Au-Cl. W czasie kalcynacji w 823 K środek powierzchniowo-czynny jest usuwany, natomiast formy Au-Cl zostają wbudowane do ścian materiału MCM-41. Obecność niobu w szkieletcie MCM-41 osłabia oddziaływanie kationu cetylotrimetyloamoniowego z jonami [AuCl₄]⁻, dzięki silnemu oddziaływaniu Au-Nb. Fakt ten powoduje, że nie następuje lokalizacja jonów Cl⁻ w okolicy złota w katalizatorze AuNbMCM-41 (COP) [H9]. Brak stabilizacji jonów [AuCl₄]⁻ jest też przyczyną nieobecności jonów AuCl⁻ w materiałach MCM-41, które nie zawierają templat i są modyfikowane złotem metodą impregnacji. W przypadku Au/MCM-41(IMP) i Au/NbMCM-41(IMP) [H5, H9] formy [AuCl₄]⁻ ulegają łatwemu rozkładowi do HCl i/lub Cl₂ podczas kalcynacji. Należy dodać, że katalizatory



Rys. 3. Obrazy TOF-SIMS zarejestrowane dla złotowych katalizatorów typu NbMCM-41 (jasny kolor wskazuje jony złota) [H9].

złotowe otrzymane metodą jednoetapowej syntezy prezentują wysoką zasadowość powierzchni (największą zaobserwowano dla AuMCM-41(COP)) wykazaną w reakcji cyklizacji i dehydratacji acetoniloacetanu [H5]. Nie ma wątpliwości, że za zasadowość powierzchni tego typu katalizatorów odpowiedzialne są jony AuCl⁻. Oprócz identyfikacji jonów chlorkowych zlokalizowanych w otoczeniu złota w sitach molekularnych MCM-41 przygotowanych metodą współstrącania, innym ważnym wnioskiem wynikającym z badań katalizatorów złotowych bazujących na MCM-41 i NbMCM-41 jest ten dotyczący zależności dyspersji złota od metody preparatyki. Zdjęcia TEM nie pozwoliły na jednoznaczną ocenę dyspersji złota, natomiast pomocne w tym zakresie okazały się ponownie badania TOF-SIMS. Obrazy TOF-SIMS (Rys. 3) próbek Au/MCM-41(IMP) i Au/NbMCM-41(IMP) (otrzymanych metodą impregnacji zwilżeniowej) oraz AuMCM-41(COP) i AuNbMCM-41(COP) (otrzymanych na drodze jednoetapowej syntezy) jednoznacznie wskazały, że **impregnacja prowadzi do tworzenia dużych klastrów złota, a złoto wprowadzone podczas syntezy jest bardzo dobrze zdyspergowane. W ten sposób wykazano, że wbrew powszechnym opiniom, obecność jonów chlorkowych nie zawsze prowadzi do aglomeracji cząstek złota z utworzeniem dużych krystalitów. Wpływ jonów chlorkowych zależy od ich lokalizacji i sposobu oddziaływania ze złotem.**

Podsumowanie badań nad mezoporowatymi sitami molekularnymi typu MCM-41 modyfikowanymi złotem lub platyną, ze szczególnym uwzględnieniem roli niobu w szkieletcie nośnika MCM-41 na właściwości fizykochemiczne i katalityczne katalizatorów, stanowi napisana przeze mnie w 2009 roku praca przeglądowa opublikowana w Catalysis Today [H9]. Powstało pytanie czy inne metale z grupy piątej układu okresowego pierwiastków, wprowadzone do szkieletu MCM-41, będą oddziaływać ze złotem w podobny sposób jak niob. Odpowiedzią na to pytanie był kierunek badań obejmujący materiały MCM-41, do których złoto wprowadzano metodą współstrącania razem z wanadem lub wanadem i niobem, uzyskując materiały AuVMCM-41 i AuVNBmMCM-41. Wyniki tych badań zawarte są w pracach [H7, H8]. Oprócz wpływu

oddziaływań Au-V i Au-V-Nb, w dalszym ciągu badano wpływ jonów chlorkowych na właściwości otrzymanych materiałów MCM-41. W tym celu sita molekularne syntetyzowano z udziałem kwasu chlorowodorowego lub dla porównania kwasu siarkowego(VI) jako czynników regulujących pH podczas syntezy. Okazało się, że właściwości powierzchni AuVMCM-41 silnie zależą od rodzaju kwasu. Stwierdzono, że przy zastosowaniu kwasu siarkowego generuje się wyższą kwasowość i uzyskuje lepsze uporządkowanie mezoporów. Z kolei zastosowanie HCl prowadzi do otrzymania bardziej nieuporządkowanego materiału, a katalizatory wykazują charakter zasadowy. Za zasadowość odpowiedzialne są jony chlorkowe. Również dyspersja złota jest gorsza niż w AuVMCM-41 syntetyzowanym z użyciem H₂SO₄. Obecność jonów chlorkowych sprzyja migracji złota i prowadzi do tworzenia dużych krystalitów metalu (ok. 50 nm). Potwierdzono, że działanie jonów chlorkowych jest inne, kiedy mamy do czynienia ze złotem zlokalizowanym w krzemionkowym sicie molekularnym MCM-41 niż metalokrzemianowym, na co wskazano już wcześniej na przykładzie AuMCM-41(COP) i AuNbMCM-41(COP) [H5]. Wprowadzenie niobu oprócz złota i wanadu do MCM-41 i w tym przypadku działa korzystnie. **Niob w szkielecie MCM-41, czego nie obserwuje się dla wanadu, pełni rolę promotora strukturalnego zahamowując aglomerację złota podczas kalcynacji** (rozmiar krystalitów złota ok. 15 nm).

Powszechnie wiadomo, że właściwości fizykochemiczne i katalityczne katalizatorów złotych w dużym stopniu zależą od rodzaju nośnika (wpływ oddziaływania metal-nośnik). Fakt, że w literaturze poświęconej katalizie na złocie było niewiele doniesień na temat zastosowania zeolitów jako nośników dla tego metalu spowodował, że podjęłam prace nad wykorzystaniem tego typu materiałów do modyfikacji złotem. Zeolity znajdują szerokie zastosowanie w przemysłowych procesach katalitycznych z racji cechującej je wysokiej stabilności termicznej, a przy tym są one materiałami niedrogimi pod względem syntezy i łatwo dostępnymi handlowo. Dodatkowym atutem podjęcia badań nad zeolitami zawierającymi złoto była możliwość wykorzystania wcześniejszego doświadczenia z zakresu zeolitów, które zdobyłam wykonując pracę doktorską pod kierunkiem Pani Prof. Marii Ziółek – eksperta w dziedzinie zeolitowych sit molekularnych.

Jako nośniki dla złota wybrałam trzy typy zeolitów:

- 1) zeolit Y – o budowie komorowej, stosunku Si/Al = 2.7, rozmiarach komór ~0.8 nm
- 2) zeolit BETA - o budowie kanałowej, stosunku Si/Al = 12.5, rozmiarach porów 6.6 x 6.7 i 5.6 x 5.6 nm
- 3) zeolit ZSM-5 - o budowie kanałowej, stosunku Si/Al = 44.9, rozmiarach porów 5.1 x 5.5 i 5.3 x 5.6 nm.

Celem badań była ocena wpływu różnicy w strukturze, rozmiarach porów i stosunku Si/Al zeolitów na właściwości fizykochemiczne i katalityczne przygotowanych na ich bazie katalizatorów. Przeznaczeniem otrzymanych katalizatorów było ich zastosowanie do procesów usuwania NO_x z gazów spalinowych i do procesów dezodoryzacji. Rezultaty podjętych badań, dotyczące zarówno głębokiej charakterystyki właściwości powierzchni, jak i zastosowanie zeolitów złotych opisane są w pracach [H10, H12]. Zeolity modyfikowano złotem metodą strącania-osadzania i wykazano, że ilość wprowadzonego złota zależy od stosunku Si/Al w zeolicie. Dla zeolitów o budowie kanałowej (Beta i ZSM-5) zawartość Au spada ze wzrostem stosunku Si/Al (niższa wartość punktu izoelektrycznego w przypadku zeolitów wysokokrzemowych, co ogranicza osadzanie złota). Badania XRD oraz UV-Vis, XPS i TEM pozwoliły na identyfikację metalicznego złota obecnego na powierzchni zeolitów. Ważnym elementem było wykazanie (badania XPS), że następuje transfer elektronu z nośnika zeolitowego do cząstek złota, co w konsekwencji prowadzi do obecności na powierzchni zeolitu form złota Au^δ. Nie stwierdzono natomiast występowania kationowych form złota w przygotowanych materiałach. Obliczono, że metoda strącania-osadzania prowadzi do otrzymania krystalitów złota o rozmiarach ok. 10 nm. Ponadto wykazano, że w wyniku obróbki roztworem kwasu chlorozłotowego następuje wzrost kwasowości nośnika (generowanie centrów kwasowych Brønsteda).

Kolejnym nośnikiem, który zastosowałam dla złota były tlenki metali. W grupie tej początkowo skoncentrowałam się na komercyjnych tlenkach metali grupy 5. **Po raz pierwszy przygotowano katalizatory złotowe bazujące na Nb₂O₅ (forma amorficzna i krystaliczna) V₂O₅, Ta₂O₅**. Katalizatory porównawcze stanowiły materiały oparte na Al₂O₃ i węgla aktywnym. Wyniki opisujące charakterystykę złotych katalizatorów tlenkowych, adresowanych do reakcji utleniania glicerolu zebrano w pracy [H11]. Nośniki modyfikowano złotem dwiema metodami (przy założeniu wprowadzenia 1% wag. Au): metodą strącania-osadzania z zastosowaniem mocznika jako czynnika podwyższającego pH roztworu wodnego HAuCl₄ i metodą *gold-zol* z zastosowaniem THPC (chlorek tetra(hydroksymetylo) fosfoniowy) jako czynnika redukcyjnego i NaOH jako czynnika podwyższającego pH roztworu wodnego HAuCl₄. Badania XRD i TEM wykazały, że złoto na powierzchni tlenków występuje w formie metalicznej, a rozmiary cząstek złota znacząco zależą od składu chemicznego tlenku i sposobu wprowadzenia złota. Metoda strącania-osadzania prowadzi do otrzymania krystalitów złota o rozmiarach ok. 25 nm. Metodą, która prowadzi do uzyskania najmniejszych cząstek złota na nośnikach tlenkowych (w zakresie 2-10 nm) jest metoda *gold-zol* z zastosowaniem THPC (czynnik redukujący). **Po raz pierwszy wykazano, że oddziaływanie złota z nośnikiem w przypadku tlenków metali grupy 5 hamuje migrację złota i przez to zwiększa dyspersję w porównaniu z Al₂O₃**.

W kolejnej pracy [H13] scharakteryzowano inną grupę złotych katalizatorów tlenkowych – mieszane tlenki miedziowo-chromianowe otrzymane w wyniku kalcynacji hydrotalcytów i modyfikowane złotem metodą strącania-osadzania z mocznikiem (DPU) lub KOH (DPK) jako czynnikami regulującymi pH roztworu HAuCl₄ lub metodą *gold-zol* z THPC (sol).

Podobnie jak w przypadku tlenków metali grupy piątej, **zaobserwowano zróżnicowanie rozmiarów krystalitów Au w zależności od zastosowanej metody jego nanoszenia**. Z badań XRD i XPS wynika, że najmniejszych rozmiarów krystality złota (ok. 2 nm) obecne są na powierzchni katalizatora Au/Cu_xCr_yO_z modyfikowanego metodą *gold-zol*. THPC zastosowany w tej metodzie stabilizuje koloidalne cząstki złota, dzięki czemu rozmiary krystalitów złota są mniejsze, a dyspersja większa. Znacznie większe aglomeraty złota tworzą się na powierzchni nośnika, kiedy złoto nanoszone jest metodą strącania-osadzania z KOH (ok. 7 nm) i z użyciem mocznika (ok. 32 nm).

Właściwości adsorpcyjne i katalityczne

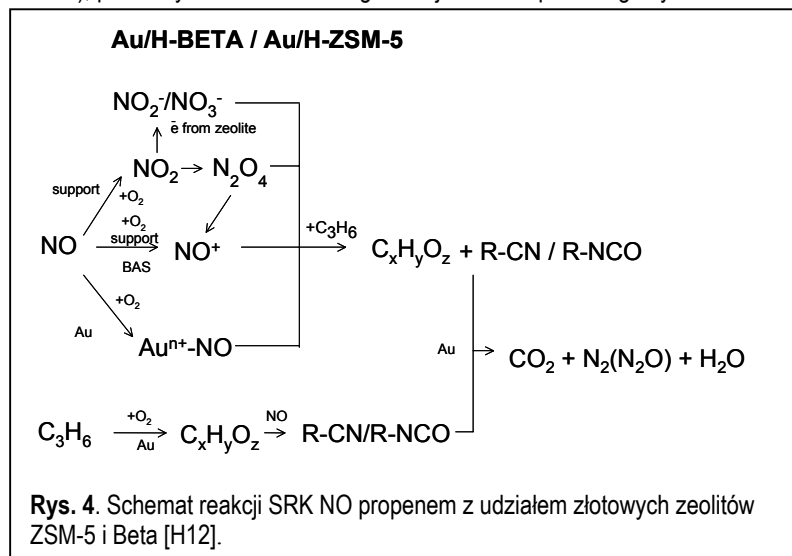
Selektywna Redukcja Katalityczna tlenku azotu propenem (HC-SRK-NO)

Celem dalszych badań w zakresie zastosowania materiałów złotych typu MCM-41 (modyfikowanych złotem metodą impregnacji i współstrącania) w reakcji redukcji NO_x propenem było wykazanie nie tylko wpływu sposobu preparatyki i składu chemicznego nośnika, ale również katalitycznej roli jonów chlorkowych na aktywność katalizatora. Uzyskane wyniki opisane zostały w pracach [H5, H6]. **Dwufunkcyjne materiały MCM-41 zawierające złoto i niob okazały się atrakcyjnymi katalizatorami w reakcji HC-SRK-NO propenem. Niob obecny w szkielecie MCM-41 podwyższa utleniające właściwości materiału, co jest korzystne dla reakcji redukcji NO.** Efekt ten jest większy w przypadku AuNbMCM-41(COP) niż dla materiału przygotowanego drogą impregnacji. **Oddziaływanie Au-Nb przyczynia się ponadto do słabszego wiązania związków pośrednich reakcji z powierzchnią katalizatora i przez to podwyższa jego aktywność.** Badania FTIR wykazały, że propen chemisorbuje się na centrach Au (już w temperaturze pokojowej), a następnie oddziałuje z NO, ale tylko w obecności nadmiaru tlenu. Tlen utlenia NO do NO₂, który z kolei reaguje z chemisorbowanym propenem z utworzeniem związków karboksylowych. NO₂ jest redukowany do N₂O. Nie następuje natomiast adsorpcja NO na złocie metalicznym. W wyższej temperaturze związki karboksylowe oddziałują z gazowym NO tworząc węglany, N₂O, CO i CO₂. Katalizatory otrzymane na drodze współstrącania w jednoetapowej syntezie (AuNbMCM-41(COP)) wykazują większe właściwości gromadzenia tlenków azotu niż materiały impregnowane Au. Poza tym, w przypadku materiałów impregnowanych zaadsorbowane formy azotanowe są silnie zatrzymywane na powierzchni, co ogranicza zastosowanie Au/NbMCM-41 w redukcji NO_x metodą NSR. Rola jonów chlorkowych [H5] uwidacznia się w przypadku krzemionkowego AuMCM-41(COP), dla którego zaobserwowano utlenianie CO do CO₂ bez udziału NO, który był niezbędny w utlenianiu propenu na Au/MCM-41. Biorąc pod uwagę wyniki badań TOF-SIMS, informujące o obecności jonów chlorkowych w otoczeniu złota w AuMCM-41(COP), należy wnioskować, że **jony chlorkowe pełnią rolę promotora, który bierze udział w przekazaniu elektronu z tlenu do CO₂ podczas utleniania propenu. Również tworzenie się form azotynowych na powierzchni katalizatora AuMCM-41(COP) należy wiązać z udziałem jonów chlorkowych.** Formy te powstają w reakcji NO z jonami tlenowymi. Jony takie nie istnieją na powierzchni MCM-41, muszą zatem powstawać z gazowego tlenu w wyniku przekazania elektronu z powierzchni katalizatora czyli od jonów Cl⁻. W przypadku impregnowanego Au/MCM-41 powstały NO₂ nie tworzy form NO₂⁻, lecz chemisorbuje się na centrach metalicznych i w tej postaci reaguje z propenem. Z tego wynika, że dla obu katalizatorów, niezależnie od metody modyfikacji złotem, reakcja przebiega z udziałem etapu utleniania NO do NO₂, który reaguje z propenem w kierunku produktów częściowego utlenienia. Różnica polega na tym, że na powierzchni AuMCM-41(COP) tworzą się formy azotanowe, które są magazynowane w warunkach bogatej w tlen mieszanki reakcyjnej, co daje możliwość użycia katalizatora w redukcji NO_x propenem metodą NSR. **Najważniejszym wnioskiem wypływającym z przeprowadzonych badań jest to, że pozwoliły one udowodnić, że jony chlorkowe mogą wpływać pozytywnie na aktywność katalizatorów w niektórych procesach.**

Z kolei ważnym odkryciem podczas badań dotyczących zastosowania katalizatorów AuVMCM-41 i AuNbMCM-41 (przygotowanych metodą współstrącania z użyciem HCl lub H₂SO₄) w reakcji redukcji NO propenem [H8] było stwierdzenie, że **lepsza dyspersja metalu nie zawsze oznacza większą aktywność. Zbyt silna chemisorpcja tlenu na centrach metalicznych o małych rozmiarach krystalitów jest niekorzystna w reakcji utleniania propenu.** W tej reakcji wysoką aktywność wykazały materiały z dużymi krystalitami złota, tj. bazujące na nośniku mezoporowatym syntetyzowanym przy zastosowaniu kwasu chlorowodorowego do nastawiania pH (AuVMCM-41(HCl) i AuNbMCM-41(HCl)). Stwierdzono również, że mimo iż produkty częściowego utleniania C₃H₆ powstające w wyniku oddziaływania z NO w obecności tlenu (aceton, formy węglanowe i karbonylowe) są takie same niezależnie od składu chemicznego katalizatora i sposobu jego preparatyki, to jednak mechanizm ich powstawania jest różny w zależności od warunków syntezy katalizatora. W przypadku katalizatorów syntetyzowanych z udziałem HCl nośnik MCM-41 pełni rolę „łapacza” i magazynu dla NO, a utworzone formy NO₂⁻ są aktywne w oddziaływaniu z propenem. Próbkę otrzymaną przy zastosowaniu kwasu siarkowego nie są aktywne w tworzeniu azotynów. To potwierdza, że podobnie jak to obserwowano dla AuMCM-41(COP), dla tworzenia azotanów potrzebny jest gazowy tlen oraz przekazanie elektronu z powierzchni (od jonów Cl⁻) do NO₂. Oddziaływanie Au, V i Nb sprzyja reaktywności form azotynowych. Z kolei w przypadku katalizatorów syntetyzowanych z zastosowaniem kwasu

siarkowego(VI) droga redukcji NO_x przebiega przez etap utleniania NO do NO_2 , który chemisorbuje na powierzchni katalizatora oddziałuje dalej z propenem w kierunku produktów częściowego utlenienia i w końcowym etapie do N_2O , CO i CO_2 . Jest to szczególnie widoczne dla materiałów zawierających Nb (AuVNbMCM-41 (H_2SO_4)).

W reakcji Selekttywnej Redukcji Katalitycznej NO propenem zastosowano również złotowe zeolity typu Y, ZSM-5 i Beta w celu zbadania ich aktywności w usuwaniu NO [H12]. Badania, które przeprowadzono z wykorzystaniem techniki spektroskopii w podczerwieni FTIR poprzez adsorpcję i koadsorpcję reagentów biorących udział w reakcji SRK (NO , C_3H_6 and O_2), pozwoliły na określenie drogi reakcji SRK dla poszczególnych katalizatorów.



W przypadku katalizatorów zeolitowych zaproponowano różne mechanizmy reakcji SRK w zależności od kwasowości zeolitu (forma sodowa lub wodorowa jako nośnik dla złota) i stosunku Si/Al. **Badania wskazały na istotny wpływ rodzaju nośnika zeolitowego i mocy centrów kwasowych (zależnej od stosunku Si/Al) na rodzaj tworzących się związków pośrednich i ich wzajemne oddziaływanie.** Zaobserwowano, że w obecności katalizatora Au/Na-Y (zeolit niskokrzemowy, forma sodowa) tlenek azotu jest utleniany tlenem do NO_2 i w postaci azotynów magazynowany na kationach sodu. Azotyny uwalniane

podczas grzania oddziałują następnie z propenem i tworzą się produkty częściowego (octany i węglany) i całkowitego utlenienia (CO_2 , H_2O). Złoto odpowiedzialne jest jedynie za proces całkowitego utlenienia propenu do CO_2 . Inny mechanizm reakcji SRK cechuje katalizatory złotowe oparte na wysokokrzemowych nośnikach wodorowych H-BETA i H-ZSM-5 (Rys. 4). W atmosferze tlenu adsorpcja NO na powierzchni tych katalizatorów prowadzi do generowania kompleksu Au^{n+}NO , form azotanowych NO_3^- oraz form NO^+ i N_2O_4 . Wszystkie te formy reagują z propenem do octanów, węglanów i acetonu oraz związków typu (-NC) i (-NCO), a następnie do N_2 , CO_2 i H_2O . W przypadku tego typu zeolitów złoto bierze udział zarówno w procesie częściowego, jak i całkowitego utlenienia propenu. Równolegle zachodzi bezpośrednie utlenianie propenu do produktów częściowego utlenienia, które w dalszej kolejności reagują z NO. **Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że zeolity Au/H-Beta i Au/H-ZSM-5 o wysokim stosunku Si/Al i z centrami kwasowymi o wysokiej mocy na powierzchni są atrakcyjnymi katalizatorami redukcji NO propenem, przede wszystkim z powodu zaobserwowanej selektywności reakcji SRK do N_2 .**

Dezodoryzacja

Innym procesem związanym z ochroną powietrza atmosferycznego, w którym zastosowano zeolity złotowe jest dezodoryzacja. Wiele zespołów badawczych pracuje nad otrzymaniem materiałów, które mogłyby zlikwidować problem uciążliwości zapachowej. Jedną z możliwych dróg jest adsorpcja i katalityczne utlenianie zaadsorbowanych substancji tlenem z powietrza. Wysoka skuteczność w neutralizacji odorantów wymaga, aby stosowane materiały posiadały bardzo dobre właściwości adsorpcyjne oraz katalityczne w utlenianiu oraz by w warunkach obecności wilgoci w powietrzu, następowała selektywna adsorpcja odorów. Przypuszczenie, że warunki te powinny spełniać zeolity modyfikowane złotem (duża zdolność adsorpcyjna mikroporowatych materiałów i złoto jako składnik aktywny w utlenianiu) stało się powodem do zbadania możliwości ich zastosowania w procesie dezodoryzacji, co opisano w pracy [H10]. Ze względu na to, że istniały już doniesienia o zastosowaniu złota osadzonego na Fe_2O_3 jako głównego składnika katalizatora do rozkładu związków zapachowych w toaletach w Japonii, serię badanych katalizatorów zeolitowych poszerzono o zeolity modyfikowane złotem i żelazem.

Zeolity typu Y, Beta i ZSM-5 modyfikowane złotem oraz złotem i żelazem poddano badaniom sorpcji siarczku dibutylowego (Bu_2S) (badania w naczyniu zamkniętym z analizą końcową przyrostu masy i analizą elementarną na zawartość siarki) w celu określenia ich przydatności do usuwania odorów z powietrza oraz ich katalitycznego przekształcania do związków bezzapachowych. Zastosowano Bu_2S jako związek modelowy imitujący odór zawierający siarkę. **Stwierdzono, że zdolność sorpcyjna zeolitów (w odniesieniu do wszystkich adsorbatów: Bu_2S , woda, CO_2 oraz inne składniki powietrza) w istotny sposób zależy od składu zeolitu (forma sodowa bądź po modyfikacji złotem lub złotem i żelazem). Z kolei zdolność do selektywnej sorpcji Bu_2S zależy głównie od stosunku Si/Al w zeolicie, który determinuje**

hydrofilowość/hydrofobowość zeolitu. Wykazano, że zeolit typu Y, jako najbardziej hydrofilowy, preferencyjnie adsorbuje wodę z powietrza, natomiast jego zdolność do sorpcji odoru jest znikoma (0.5% selektywności sorpcji Bu₂S na Au-Y). **Wzrost stosunku Si/Al obniża hydrofilowość zeolitu i jednocześnie selektywność sorpcji Bu₂S wzrasta w następującym szeregu:**

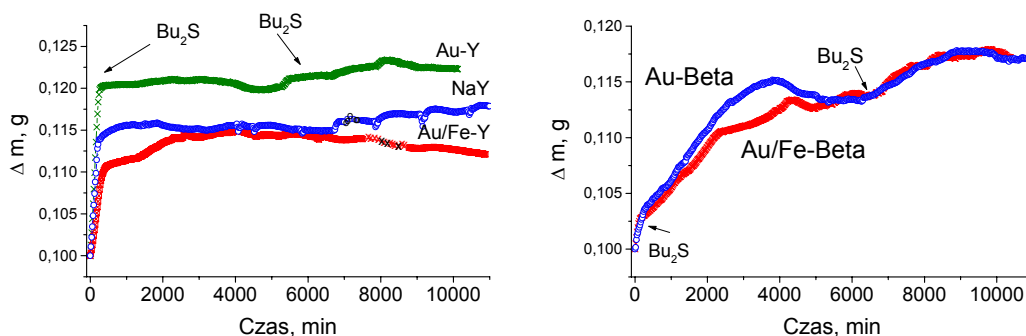
$$Y - Si/Al = 2.7 \ll \text{Beta} - Si/Al = 12.5 < \text{ZSM-5} - Si/Al = 44.9$$

Dla tej samej struktury zeolitu najniższą selektywnością sorpcji Bu₂S cechują się formy sodowe. Selektywność sorpcji wyraźnie wzrasta po modyfikacji formy sodowej zeolitu złotem, a szczególnie złotem i żelazem (dla zeolitu Beta, odpowiednio, 29, 62 i 68 % selektywności), przy czym najwyższą selektywność zaobserwowano dla zeolitów Au-ZSM-5 i Au/Fe-ZSM-5 (odpowiednio 81 i 99 %). Wprowadzenie żelaza prowadzi do wzrostu liczby centrów kwasowych Lewisa na powierzchni zeolitu, na których adsorbuje się sulfid dibutyłowy.

Z kolei biorąc pod uwagę skuteczność sorpcji Bu₂S (% wagowy) badane zeolity uszeregować można w następującej kolejności:

$$\text{Au-Beta} \cong \text{Au/Fe-Beta} > \text{Au-ZSM-5} \cong \text{Au/Fe-ZSM-5} \gg \text{Au/Fe-Y} > \text{Au-Y}$$

Wykazano, że najkorzystniejszą strukturą jest struktura zeolitu Beta (11% wag. zaadsorbowanego siarczku dla Au/Beta i Au/Fe-Beta). Analiza krzywych sorpcji powietrza zawierającego Bu₂S (Rys. 5) w zależności od czasu (badania ciągłej sorpcji odoru z zastosowaniem mikrowagi) dała możliwość wyjaśnienia, na czym polega wpływ struktury zeolitu. Zeolit Y o budowie komorowej (wejście do dużych komór ~0.8 nm) cechuje się bardzo szybką adsorpcją wszystkich adsorbatów (składniki powietrza i Bu₂S) i szybkim osiągnięciem stanu równowagi. Wskazuje to na szybkie wypełnianie komór zeolitu Y adsorbentem. Zeolity Beta i ZSM-5 o budowie kanałowej i mniejszych rozmiarach mikroporów (6.6 x 6.7 nm i 5.6 x 5.6 nm w Beta oraz 5.1 x 5.5 i 5.3 x 5.6 nm w ZSM-5) adsorbują sulfid dibutyłowy i inne adsorbaty znacznie wolniej, co wynika z efektów dyfuzyjnych (spadek szybkości sorpcji ze spadkiem średnicy mikroporów). Inną przyczyną może być różna efektywność zderzeń cząsteczek Bu₂S z powierzchnią zeolitu, która zależy od kształtu porów. Z powyższych obserwacji wynika, że obecność komór w strukturze zeolitu pozwala na wyższą szybkość adsorpcji niż ma to miejsce w przypadku struktury kanałowej. Kształty krzywych sorpcyjnych zarejestrowanych dla obu zeolitów typu ZSM-5 i Beta wskazują ponadto na okresowe spadki masy, co wskazuje na desorpcję produktów utleniania Bu₂S pod wpływem obecności złota, a więc, co bardzo istotne z punktu widzenia praktycznego zastosowania, na dobre właściwości utleniające tych materiałów. Najprawdopodobniej Bu₂S zaadsorbowany na centrach aktywnych zeolitu oddziałuje z tlenem zaadsorbowanym w pobliżu złota w kierunku form utlenionych (sulfony, sulfotlenki, SO₂).



Rys. 5. Krzywe sorpcji powietrza zawierającego Bu₂S otrzymane dla złotych i złotowo-żelazowych zeolitów Y i Beta [H10].

Ważnym elementem przeprowadzonych badań w zakresie dezodoryzacji było sprawdzenie możliwości zastosowania zeolitów typu Beta modyfikowanych złotem i żelazem (adsorbujących największą ilość sulfidu w procentach wagowych Bu₂S) w praktyce, jako dodatek do farb. W tym celu do fiolek wymalowanych od wewnątrz farbą zmieszaną z zeolitem Au/Fe-Beta (10, 20 and 50 % wag.) wprowadzono siarczek dibutyłowy i za pomocą elektronicznego nosa (we współpracy z Uniwersytetem Ekonomicznym w Poznaniu) analizowano zawartość fiołki na obecność Bu₂S i produktów jego utleniania. Wyniki badań wskazały na silną sorpcję Bu₂S w mikroporach zeolitu dodanego do farby oraz, co ważne, na częściowe utlenienie Bu₂S do sulfonu dibutyłowego, co stwarza możliwość regeneracji zastosowanego zeolitu.

Utlenianie alkoholi (metanolu i glicerolu)

Doniesienia literaturowe o atrakcyjności katalizatorów wanadowych, V-MCM-41, w reakcji utleniania metanolu stały się inspiracją do przeprowadzenia badań mających na celu określenie aktywności katalizatorów złotowo-wanadowych MCM-41 w tym procesie. Atrakcyjność materiałów V-MCM-41 wynika z tego, że dobrze zdyspergowane formy tlenkowe wanadu

dają wysokie stężenie izolowanych miejsc aktywnych na powierzchni, dzięki którym następuje ukierunkowanie reakcji do formaldehydu – związku pożądanego w przemyśle. Ideą podjętych badań była optymalizacja katalizatorów MCM-41, do których oprócz wanadu wprowadzono złoto lub złoto i niob, w kierunku uzyskania efektywnego katalizatora utleniania metanolu do formaldehydu. Uzyskane wyniki opisane zostały w pracach [H7, H9]. Dla porównania przedstawiono w nich także rezultaty badań z udziałem materiałów AuMCM-41(COP) i AuNbMCM-41(COP). Zestawienie wartości aktywności i selektywności uzyskanych dla badanych katalizatorów w reakcji utleniania metanolu przedstawia Tabela 1. Wyniki utleniania metanolu w temperaturze 523 K wyraźnie wskazują, że **wprowadzenie Nb do szkieletu MCM-41 zwiększa aktywność MCM-41 modyfikowanego złotem przez impregnację i, co ważne, znacznie obniża całkowite utlenianie do CO₂ (z 29% do 8%)**. Jednak Au/NbMCM-41(IMP) aktywuje reakcję głównie w kierunku mrówczan metylu, podczas gdy głównym produktem powstałym z udziałem Au/MCM-41(IMP) jest formaldehyd (58% selektywności). Warte uwagi jest, że katalizatory złotowe i złotowo-wanadowe syntetyzowane z udziałem HCl (metoda współstrącania) są znacznie bardziej aktywne w reakcji utleniania metanolu niż materiały impregnowane, ale są również mniej selektywne. Wyższa dyspersja złota w AuNbMCM-41(COP) otrzymanym w jednoetapowej syntezie niż w próbce impregnowanej prowadzi do wyższej konwersji metanolu wskazując, że badana reakcja jest strukturalnie wrażliwa. Ponadto **stwierdzono, że tlen podczas reakcji utleniania metanolu jest aktywowany na nośniku. Wprowadzenie złota (także razem z Nb) do MCM-41 podczas syntezy prowadzi do kreowania zasadowości, która podnosi charakter nukleofilowy tlenu znajdującego się w pobliżu niobu**. Zasadowy charakter AuMCM-41(HCl) i AuNbMCM-41(HCl) odpowiedzialny jest za całkowite utlenianie metanolu do CO₂, aktywność w kierunku CO₂ zwiększa się w obecności Nb. Takie zachowanie wskazuje, że **oddziaływanie Au-Nb ułatwia przeniesienie elektronu i tym samym następuje wzrost tworzenia CO₂**. Odmienne wpływy niobu na selektywność próbek zawierających złoto w zależności od sposobu jego wprowadzenia wyjaśniły badania FTIR z adsorpcją metanolu w obecności tlenu [H7]. Wynika z nich, że kiedy Au wprowadza się przez impregnację, oddziaływanie Au-Nb jest słabsze niż kiedy złoto wprowadza się podczas syntezy NbMCM-41. To sprawia, że chemisorpcja aldehydu na centrach złotych Au/NbMCM-41(HCl) jest silniejsza, a to z kolei sprzyja dalszej reakcji w kierunku mrówczanu metylu. Z drugiej strony, oddziaływanie Nb-Au w AuNbMCM-41(HCl) osłabia siłę chemisorpcji formaldehydu i w konsekwencji selektywność do mrówczanu metylu maleje. Jednocześnie wzrasta całkowite utlenianie metanolu do CO₂.

Tabela 1. Wyniki reakcji utleniania MeOH (523 K) dla katalizatorów typu MCM-41 zawierających Au i V

| Katalizator | Konwersja | Selekt., % | Selekt., % | Selekt., % | Selekt., % | Selekt., % |
|--|-----------|------------|---------------------|----------------------------------|--|-----------------|
| | MeOH, % | HCHO | HCOOCH ₃ | CH ₃ OCH ₃ | (CH ₃ O) ₂ CH ₂ | CO ₂ |
| Au/MCM-41 | 6 | 58 | 8 | 2 | 3 | 29 |
| Au/NbMCM-41 | 20 | 15 | 77 | - | - | 8 |
| AuMCM-41(HCl) | 50 | 10 | 70 | - | - | 20 |
| AuNbMCM-41(HC) | 53 | 6 | 50 | - | - | 44 |
| AuVMCM-41(HCl) | 62 | 10 | 32 | - | - | 59 |
| AuVMCM-41(H ₂ SO ₄) | 13 | 37 | 47 | - | - | 12 |
| AuVNbMCM-41(HCl) | 65 | 11 | 25 | - | - | 64 |
| AuVNbMCM-41(H ₂ SO ₄) | 10 | 52 | 43 | - | - | 9 |

Warunki reakcji: 0.02 g katalizatora aktywowanego w helu w 623 K przez 2 h, O₂/MeOH = 2, całkowity przepływ gazów = 40 cm³/min

Wyniki reakcji utleniania metanolu z udziałem materiałów MCM-41 modyfikowanych złotem, w których niob został zastąpiony wanadem, potwierdzają wpływ kwasowości/zasadowości powierzchni i metalu przejściowego zlokalizowanego w szkielecie MCM-41 na selektywność reakcji. Bardzo silne centra zasadowe związane z obecnością jonów chlorkowych obecne w materiałach syntetyzowanych z udziałem HCl (AuVMCM-41(HCl) i AuVNbMCM-41(HCl)) decydują o utlenianiu metanolu do CO₂ (Tabela 1). Obecność V lub V i Nb dodatkowo zwiększa ten efekt w porównaniu z katalizatorami złotowymi. Należy jednak podkreślić, że wanad podwyższa nieznacznie zarówno aktywność katalizatora, jak i selektywność w kierunku formaldehydu. Siła molekularne syntetyzowane z udziałem H₂SO₄ są znacznie mniej aktywne, ale jednocześnie zmniejsza się ich zdolność do całkowitego utleniania metanolu, a wzrasta selektywność do formaldehydu. W ten sposób wykazano, że selektywność reakcji utleniania metanolu w istotny sposób zależy od warunków syntezy katalizatora. Najwyższą selektywność do formaldehydu (52%) osiągnięto z udziałem AuVNbMCM-41(H₂SO₄). Z tego wynika, że **obecność obu pierwiastków grupy piątej, Nb i V, oprócz Au sprawia, że uwalnianie tlenu zaadsorbowanego w wakacjach tlenowych obecnych na powierzchni katalizatora (centra kwasowe Lewisa) jest znacznie łatwiejsze. Nie ma wątpliwości, że związane jest to z oddziaływaniem niob-wanad w AuVNbMCM-41(H₂SO₄), dzięki czemu uzyskuje się wysoką selektywność do formaldehydu**.

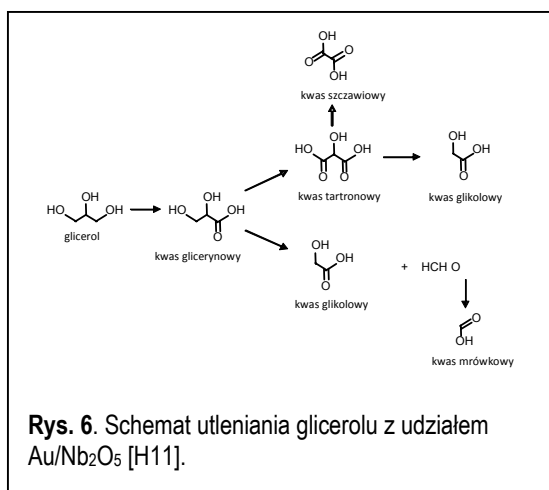
Badania literaturowe z udziałem katalizatorów zawierających nanocząstki złota wskazały na ich wysoką aktywność w reakcji utleniania glicerolu tlenem gazowym. Reakcja ma duże znaczenie przemysłowe, gdyż ze względu na nadmiar produkcji glicerolu na rynku światowym, należy go przetwarzać do produktów użytecznych handlowo. Jedną z możliwości praktycznego zastosowania produktów utleniania glicerolu jest zastosowanie powstałych w wyniku utleniania kwasów organicznych jako dodatku do pasz, który podwyższa kwasowość w przewodzie pokarmowym zwierząt oraz działa leczniczo. Szczególnym zainteresowaniem badaczy, jeśli chodzi o utlenianie glicerolu do kwasów, objęte są katalizatory zawierające węgiel w roli nośnika dla złota. Z badań nad mechanizmem reakcji utleniania glicerolu wiadomo, że dla uzyskania wysokiej konwersji glicerolu, wymagane jest wysokie pH środowiska reakcji. Z tego względu, że nośniki krzemionkowe i metalokrzemianowe rozpuszczają się w środowisku zasadowym reakcji, niemożliwe stało się zastosowanie katalizatorów złotych typu MCM-41 i zeolitów w procesie utleniania glicerolu w fazie ciekłej. W reakcji tej przebadano natomiast komercyjne tlenki metali grupy 5 modyfikowane złotem. Katalizatory porównawcze stanowiły materiały oparte na Al_2O_3 i węgla aktywnym. Wyniki dotyczące reakcji utleniania glicerolu zebrano w pracy [H11]. Stwierdzono, że wysoka dyspersja złota i mniejszy rozmiar krystalitów zwiększa aktywność katalizatora tlenkowego w utlenianiu glicerolu. **Największym odkryciem podjętych badań było wykazanie, że wśród tlenków metali grupy 5 najwyższą konwersję glicerolu uzyskuje się dla krystalicznego tlenku niobu modyfikowanego złotem metodą *gold-sol*.** Konwersja glicerolu z zastosowaniem $\text{Au}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ jest porównywalna do konwersji jaką osiąga się z użyciem katalizatora węglowego (Au/C). Istotne jest to, że $\text{Au}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ cechuje się utrzymaniem wysokiej aktywności i selektywności również po kilkakrotnym użyciu. Amorficzny Nb_2O_5 modyfikowany Au jest mniej aktywny niż tlenek w postaci krystalicznej, ale jego aktywność jest wyższa niż katalizatorów bazujących na pozostałych tlenkach metali grupy piątej: Ta_2O_5 i V_2O_5 . $\text{Au}/\text{Ta}_2\text{O}_5$, $\text{Au}/\text{V}_2\text{O}_5$ oraz $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Tabela 2). **Wskazuje to na ważną rolę oddziaływania Au-Nb w $\text{Au}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (*SMSI* – między złotem i niobem).**

Tabela 2. Wyniki reakcji utleniania glicerolu (333 K) dla katalizatorów złotych modyfikowanych metodą *gold-sol*

| Katalizator | Konwersja glicerolu (%) | Selektywność (%) | | | | |
|---|-------------------------|------------------|-----------------|----------------|---------------|-----------------|
| | | Kwas glicerynowy | Kwas tartronowy | Kwas glikolowy | Kwas mrówkowy | Kwas szczawiowy |
| Nb_2O_5 kryst | 11 | 22 | ślady | ślady | 0 | 0 |
| $\text{Au}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ kryst | 67 | 47 | 5 | 5 | 4 | 0 |
| Nb_2O_5 amorf | 5 | 2 | 6 | ślady | 0 | 0 |
| $\text{Au}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ amorf | 31 | 55 | 2 | 1 | 1 | 0 |
| $\text{Au}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ kryst | 13 | 6 | 3 | 6 | 3 | 0 |
| $\text{Au}/\text{V}_2\text{O}_5$ kryst | 20 | 29 | 1 | 4 | 3 | 0 |
| $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 28 | 28 | 1 | 6 | 4 | 0 |
| Au/C | 76 | 36 | 9 | 7 | 4 | 1 |

Warunki reakcji: glicerol 100 mmol/kg, $\text{NaOH}/\text{glicerol} = 2$, $p\text{O}_2 = 6$ bar, prędkość mieszania = 1500 rpm, czas = 5 h.

Większa atrakcyjność materiału $\text{Au}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ opartego na tlenku krystalicznym w porównaniu z tlenkiem amorficznym wynika z faktu, iż krystaliczna forma Nb_2O_5 zawiera niewysyczone atomy niobu zlokalizowane na narożach i krawędziach kryształu, dzięki czemu niob oddziałuje silniej ze złotem. Silne oddziaływanie Au-Nb przyczynia się do wzrostu aktywności katalizatora w utlenianiu glicerolu w fazie ciekłej.



Należy zaznaczyć, że $\text{Au}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ aktywuje reakcję utleniania glicerolu głównie w kierunku kwasu glicerynowego (Tabela 2). Inne produkty utleniania to: kwas glikolowy, tartronowy, szczawiowy i mrówkowy. Utlenianie glicerolu do kwasu glicerynowego na $\text{Au}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ przebiega najprawdopodobniej przez etap tworzenia aldehydu glicerynowego, który jest szybko utleniany do kwasu glicerynowego. Pozostałe produkty powstają z kwasu glicerynowego, z niską wydajnością, wg schematu pokazanego na Rys. 6.

W sposób szczególny należy podkreślić, że selektywność do kwasu glicerynowego uzyskana z udziałem $\text{Au}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (forma krystaliczna) jest wyższa niż w przypadku próbki Au/C , jak również komercyjnego katalizatora złotowego bazującego na tlenku tytanu. Ten

fakt w połączeniu z możliwością kilkukrotnej regeneracji katalizatora sprawia, że Au/Nb₂O₅ jest obiecującym katalizatorem przeróbki glicerolu. Wyniki związane z właściwościami i z zastosowaniem katalizatora Au/Nb₂O₅ w reakcji utleniania glicerolu są treścią zgłoszenia patentowego pt.: „Nowy katalizator złotowo-niobowy - Au/Nb₂O₅ oraz sposób jego otrzymywania” (Numer zgłoszenia do Urzędu Patentowego RP: P.389282, 15 października 2009, I. Sobczak, M. Ziółek, K. Jagodzińska).

W reakcji utleniania glicerolu i metanolu zastosowano również tlenkowe katalizatory Au/Cu_xCr_yO_z, bazujące na mieszanych tlenkach. Celem badań było określenie wpływu rozmiaru cząstek złota zależnego od sposobu modyfikacji złotem na aktywność katalizatorów w reakcji utleniania glicerolu w fazie ciekłej i metanolu w fazie gazowej [H13].

Istotnym elementem pracy było wykazanie różnic roli złota w obu procesach utleniania. Potwierdzono, że reakcja utleniania glicerolu jest strukturalnie wrażliwa. Najwyższą aktywność w tym procesie wykazał katalizator Au/Cu_xCr_yO_z (sol), zawierający najmniejsze krystality złota na powierzchni (Tabela 3).

Tabela 3. Wyniki utleniania glicerolu i metanolu na katalizatorach złotych typu Cu_xCr_yO_z

| Katalizator | Utlenianie glicerolu | | | | Utlenianie metanolu | | | | |
|---|----------------------|---------|-------------------------------|-----------------------------|---------------------|----------|----------------|-------------------------------|---------------------------|
| | Temp., K | Konw. % | Sel. do kwasu glicerynowego % | Sel. do kwasu glikolowego % | Temp., K | Konw., % | Sel. do HCHO % | Sel. do HCOOCH ₃ % | Sel. do CO ₂ % |
| Cu _x Cr _y O _z | 333 | 15 | 10 | 14 | 473 | 94 | 1 | - | 99 |
| Au/Cu _x Cr _y O _z (sol) | 333 | 29 | 21 | 12 | 423 | 17 | 0 | 19 | 81 |
| | 353 | 46 | 18 | 16 | 473 | 99 | 0 | 1 | 99 |
| Au/Cu _x Cr _y O _z (DPU) | 333 | 21 | 18 | 14 | 423 | 12 | 0 | 29 | 71 |
| | 353 | 32 | 30 | 23 | 473 | 100 | 0 | 0 | 100 |
| Au/Cu _x Cr _y O _z (DPK) | 333 | 26 | 22 | 20 | 423 | 16 | 0 | 39 | 61 |
| | 353 | 41 | 19 | 17 | 473 | 99 | 0 | 0 | 100 |

Warunki reakcji utleniania glicerolu: glicerol 100 mmol/kg, NaOH/glicerol = 2, pO₂ = 6 bar, prędkość mieszania = 1500 rpm, czas = 5 h.

Warunki reakcji utleniania metanolu: 0.1 g katalizatora aktywowanego w helu wt 623 K przez 2 h, O₂/MeOH = 2, całkowity przepływ gazów reakcyjnych = 40 cm³/min; (sol) – metoda gold-sol, (DPU) – strącanie –osadzanie z mocznikiem, (DPK) strącanie –osadzanie z KOH

Należy podkreślić zaobserwowany wpływ wielkości cząstek złota na selektywność reakcji w kierunku produktów utleniania glicerolu (przede wszystkim do kwasu glicerynowego i glikolowego). Katalizator Au/Cu_xCr_yO_z (DPU), w przypadku którego dominują duże krystality złota (ok. 30 nm), cechuje znacznie wyższa selektywność do kwasu glicerynowego niż glikolowego (Tabela 3). Dla katalizatorów z mniejszymi cząstkami złota (w zakresie 2-7 nm) selektywność do obu kwasów w 353 K (to znaczy przy wyższej konwersji glicerolu) jest podobna, co wskazuje na wyższy stopień przemiany kwasu glicerynowego do kwasu glikolowego na małych cząstkach złota. Wzrost temperatury reakcji od 333 K do 353 K powoduje istotne zmiany w selektywności do produktów reakcji. Dla najbardziej aktywnych materiałów Au/Cu_xCr_yO_z (sol) obserwuje się spadek selektywności do kwasów glicerynowego i tartronowego, natomiast selektywność do kwasu glikolowego i kwasu mrówkowego wzrasta w wyższej temperaturze. To oznacza, że wyższa temperatura sprzyja utlenianiu kwasu glicerynowego do innych produktów utleniania.

Katalizatory złotowe Au/Cu_xCr_yO_z wykazały znacznie wyższą aktywność w reakcji utleniania metanolu do CO₂ (temp. 473 K – Tabela 3) niż w reakcji utleniania glicerolu. Jednakże niewiele niższą aktywnością cechuje się także nośnik Cu_xCr_yO_z. Z tego wynika, że **w przypadku procesu utleniania metanolu, przeciwnie niż w utlenianiu glicerolu w fazie ciekłej, obecność złota, jak również rozmiar krystalitów złota, nie odgrywa znaczącej roli.** Niewielki wzrost konwersji metanolu po modyfikacji złotem należy korelować ze wzrostem redukowalności nośnika w wyniku działania złota (badania H₂-TPR). Utlenianie metanolu zachodzi wg mechanizmu rodnikowego z udziałem centrów zasadowych lub przez utlenianie metanolu do formaldehydu, a następnie do kwasu mrówkowego na centrach redoksowych. Ważnym odkryciem dotyczącym katalizatorów Au/Cu_xCr_yO_z było stwierdzenie, na podstawie pomiarów XPS, że w wyniku modyfikacji złotem następuje usunięcie chromu (wzrost stosunku Cu/Cr) z powierzchni tlenku i jednocześnie spadek zawartości powierzchniowego tlenu i wzrost zawartości miedzi. Sugeruje to, że podczas modyfikacji złotem ma miejsce migracja kationów miedzi z wnętrza katalizatora do pozycji powierzchniowych, wcześniej zajmowanych przez chrom. Z kolei spadek ilości powierzchniowego tlenu wskazuje na generowanie wakancji tlenowych. Zatem źródłem zasadowości jest tlen nukleofilowy z powierzchni nośnika (tlen związany z miedzią w CuO lub CuCr₂O₄) lub tlen chemisorbowany w wakancjach tlenowych. Z kolei jony miedzi i chromu odpowiedzialne są za właściwości redoks katalizatora (wykazane na podstawie reakcji rozkładu 2-propanolu).

4.3. Podsumowanie – najważniejsze osiągnięcia i elementy nowości naukowej

Wyniki uzyskane podczas realizacji badań wchodzących w zakres publikacji stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego pozwalają na sformułowanie wniosków odnośnie wpływu metali szlachetnych (na przykładzie platyny i złota) na właściwości uzyskanych katalizatorów mikro- i mezoporowatych oraz tlenkowych (w zależności od sposobu preparatyki, uzyskanej dyspersji metalu, rozmiarów krystalitów platyny i złota) oraz ich aktywność w wybranych procesach katalitycznych.

Do najważniejszych osiągnięć i elementów nowości naukowej wynikających z przeprowadzonych badań syntezy i charakterystyki katalizatorów zaliczam:

1. Dobór nowych nośników dla platyny – przygotowanie katalizatorów platynowych bazujących na krzemionkowym i niobokrzemianowym MCM-41, a także mikro-mezoporowatym zeolicie DHY oraz NaY zmieszonym mechanicznie z NbMCM-41. W tym zakresie nowością naukową były następujące obserwacje:
 - a) stwierdzenie, że impregnacja NbMCM-41 kwasem chloroplatynowym i następnie kalcynacja oraz redukcja prowadzą do zmniejszenia ilości tlenu otaczającego niob w nośniku;
 - b) wykazanie, że zawartość form Pt-tlen na nośniku NbMCM-41 jest większa niż na MCM-41;
 - c) wykazanie, że impregnacja zeolitu DHY kwasem chloroplatynowym i następnie kalcynacja oraz redukcja powodują wzrost ilości tlenu otaczającego formy glinu w zeolicie;
 - d) udowodnienie migracji tlenu od niobu z nośnika NbMCM-41 do platyny osadzonej na nośniku i od platyny do glinu na nośniku DHY;
 - e) wykazanie, że niob zawarty w NbMCM-41 zapobiega migracji i aglomeracji platyny podczas obróbki termicznej;
 - f) stwierdzenie migracji platyny od zeolitu do NbMCM-41 w mieszaninie zeolitu Y i niobokrzemianowego materiału (Pt/Y + NbMCM-41);
 - g) zidentyfikowanie obecności form Pt-Cl we wszystkich materiałach modyfikowanych kwasem chloroplatynowym i wykazanie, że formy te są najsilniej przytrzymywane na powierzchni nośnika w przypadku NbMCM-41.
2. Zsyntetyzowanie (po raz pierwszy) bifunkcyjnych katalizatorów typu MCM-41 zawierających niob i złoto oraz:
 - a) wykazanie, że złoto jest lepiej zdyspergowane na powierzchni MCM-41, kiedy jest wprowadzane podczas syntezy (metoda współstrącania – COP (*coprecipitation*)) materiału mezoporowatego niż kiedy stosuje się technikę impregnacji;
 - b) udowodnienie obecności jonów chlorkowych w otoczeniu złota, szczególnie w próbce przygotowanej metodą COP – po raz pierwszy opisane w literaturze.
3. Zsyntetyzowanie (po raz pierwszy) materiału MCM-41 zawierającego wanad i złoto, bądź niob, wanad i złoto (metoda współstrącania przy zastosowaniu różnych kwasów do nastawiania pH (HCl i H₂SO₄)) oraz wykazanie, że przy zastosowaniu H₂SO₄ do nastawiania pH generuje się wyższą kwasowość i lepsze uporządkowanie mezoporów, a zastosowanie HCl generuje zasadowość katalizatora złotowego oraz powoduje oraz jest przyczyną zaburzenia heksagonalnego uporządkowania mezoporów.
4. Preparatykę (po raz pierwszy) katalizatorów złotych bazujących na tlenkach niobu(V) (formie krystalicznej i amorficznej) oraz tlenku wanadu (V) i tlenku tantalu (V) oraz:
 - a) wykazanie, że rozmiary cząstek złota znacząco zależą od składu chemicznego matrycy i sposobu wprowadzenia złota;
 - b) udowodnienie, że oddziaływanie złota z nośnikiem w przypadku tlenków metali grupy 5 hamuje migrację złota i przez to zwiększa dyspersję w porównaniu z zachowaniem złota osadzonego na Al₂O₃.

Właściwości fizykochemiczne katalizatorów platynowych i złotych w znaczący sposób wpływają na ich aktywność katalityczną. Przeprowadzone badania katalityczne wskazują kierunki ewentualnego wykorzystania opracowanych katalizatorów w praktyce. Do najważniejszych osiągnięć związanych z zastosowaniem katalizatorów zawierających metale szlachetne w badanych procesach katalitycznych zaliczam:

1. Pokazanie bardzo atrakcyjnych właściwości katalizatorów platynowych i złotych opartych na nośnikach mezoporowatych MCM-41 i mikroporowatych zeolitowych w procesie redukcji tlenków azotu (SRK) propenem. W tym zakresie najważniejsze osiągnięcia to:
 - a) udowodnienie wpływu składu chemicznego nośnika na aktywność platyny i złota;
 - b) wskazanie Pt jako centrum aktywnego utleniającego dla propenu i redukującego dla NO;
 - c) przedstawienie Au jako centrum aktywnego dla częściowego i całkowitego utleniania propenu na zeolitach;
 - d) określenie roli niobu w podwyższeniu właściwości utleniających katalizatora platynowego i złotowego (utlenianie NO do NO₂), co jest korzystne dla reakcji redukcji NO;
 - e) wykazanie, że oddziaływanie Au-Nb przyczynia się do słabszego wiązania związków pośrednich reakcji z powierzchnią katalizatora;
 - f) wykazanie korelacji aktywności usuwania tlenków azotu z efektem gromadzenia azotanów na nośniku. Obecność niobu (MCM-41) lub Na (zeolity) w nośniku podnosi efekt gromadzenia tlenków azotu na powierzchni katalizatora w postaci azotynów/azotanów;
 - g) określenie roli struktury zeolitu modyfikowanego złotem, stosunku Si/Al i mocy centrów kwasowych na powierzchni na aktywność katalizatora w reakcji SRK NO propenem.
2. Wykazanie, że wbrew powszechnym opiniom, jony chlorkowe podnoszą katalityczną aktywność w niektórych procesach. Powodują wzrost zasadowości objawiający się znaczną selektywnością w tworzeniu metylocyklopentanonu z acetyloacetonu i stanowią promotor w reakcji redukcji NO propenem w obecności tlenu.
3. Otrzymanie selektywnych adsorbentów (mikroporowatych zeolitów typu Beta i ZSM-5 modyfikowanych złotem i/lub żelazem) i także katalizatorów dalszej przeróbki zaadsorbowanych odorów dla procesu adsorpcyjno-katalitycznego usuwania związków zawierających siarkę. W tym temacie do najważniejszych osiągnięć zaliczyć należy:
 - a) stwierdzenie, że zdolność sorpcyjna zeolitów w istotny sposób zależy od składu zeolitu (forma sodowa bądź po modyfikacji złotem), natomiast ich zdolność do selektywnej sorpcji Bu₂S zależy głównie od stosunku Si/Al, który determinuje hydrofilowość/hydrofobowość zeolitu. Selektywność sorpcji wyraźnie wzrasta po modyfikacji formy sodowej zeolitu złotem lub złotem i żelazem;
 - b) ukazanie możliwości zastosowania sit molekularnych zawierających złoto jako dodatek do farb - stwierdzenie silnej sorpcji odoru (Bu₂S) w mikroporach zeolitu dodanego do farby oraz możliwości częściowego utlenienia Bu₂S do sulfonu dibutylowego i SO₂, co jest ważne z punktu zastosowania praktycznego, gdyż stwarza możliwość łatwej regeneracji zastosowanego zeolitu.
4. Stwierdzenie, że wprowadzenie złota łącznie z niobem do MCM-41 podczas syntezy prowadzi do generowania zasadowości, która odpowiedzialna jest za całkowite utlenianie metanolu do CO₂.
5. Ukazanie możliwości zastosowania sita AuVNbMCM-41, zawierającego aktywny, mobilny tlen na powierzchni, w reakcji utleniania metanolu: z wysoką selektywnością tworzenia formaldehydu.
6. Wykazanie atrakcyjności katalizatora Au/Nb₂O₅ (forma krystaliczna) w reakcji utlenianiu glicerolu tlenem cząsteczkowym w fazie ciekłej. Katalizator ten prezentuje aktywność porównywalną z aktywnością złotych katalizatorów węglowych, a ponadto selektywność do kwasu glicerynowego jest wyższa niż ta uzyskana w przypadku materiałów węglowych.
7. Udowodnienie istotnej różnicy w aktywności i selektywności katalizatorów złotych naniesionych na tlenek niobu(V) w zależności od tego, czy nośnik jest amorficzny czy krystaliczny. Wykazano ważną rolę oddziaływania Au-Nb w Au/Nb₂O₅, które jest silniejsze w przypadku krystalicznej formy tlenku niobu.
8. Wykazanie, że rozmiar krystalitów złota na powierzchni tlenków mieszanych Cu_xCr_yO_z determinuje aktywność katalizatora w reakcji utleniania glicerolu w fazie ciekłej, natomiast utlenianie metanolu w fazie gazowej katalizowane jest przez nośnik i nie zależy od obecności złota.

Teoberta Jabcała

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

5.1. Autorstwo i współautorstwo publikacji naukowych

Mój dorobek naukowy obejmuje 75 prac naukowych, w tym:

48 publikacji naukowych w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR)

- 1) przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora – 10 publikacji
- 2) po uzyskaniu stopnia naukowego doktora – 38 publikacji

Prace opublikowane są w następujących czasopismach:

Catalysis Today – 14 publikacji
Studies Surface Science and Catalysis – 8 publikacji
Microporous and Mesoporous Materials – 5 publikacji
Applied catalysis A: General – 3 publikacje
Polish Journal of Environmental Studies – 3 publikacje
Journal of Catalysis – 2 publikacje
Journal of Physical Chemistry C -2 publikacje
Polish Journal of Chemistry – 2 publikacje
Topics and Catalysis – 2 publikacje
Adsorption -1 publikacja
Applied Catalysis B: Environmental -1 publikacja
International Journal of Mass Spectrometry - 1 publikacja
Journal of Hazardous Materials - 1 publikacja
J. Incl. Phenom. Macrocycl.Chem.- 1 publikacja
Journal Phys. Chem. Solids -1 publikacja
Materials Science-Poland- 1 publikacja

Skrócona analiza bibliometryczna:

Sumaryczny **Impact Factor** z roku opublikowania (wszystkie publikacje z bazy JCR): **103.799**

Średni **Impact Factor** (wszystkie publikacje z bazy JCR): **2.162**

Sumaryczna **liczba cytowań** z dnia 28.03.2012:

z autocytowaniami - **422**

bez autocytowań - **309**

Indeks Hirscha –11

4 publikacje naukowe w czasopismach znajdujących się poza bazą Journal Citation Reports (JCR)

- 1) przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora – 1 publikacja
- 2) po uzyskaniu stopnia naukowego doktora – 3 publikacje

6 publikacji naukowych w wydawnictwach zbiorowych (materiały konferencyjne)

- 1) przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora – 1 publikacja
- 2) po uzyskaniu stopnia naukowego doktora – 5 publikacji

2 prace naukowe - współautorstwo książki i rozdziału w książce w języku angielskim

- po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

11 prac naukowych - współautorstwo rozdziału w monografii w języku polskim

- po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

4 zgłoszenia patentowe

- po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

Szczegółowy spis prac naukowych zawarto w Załączniku Nr 4 „Wykaz wszystkich opublikowanych prac naukowych.”

5.2. Prezentacja referatów i komunikatów naukowych na konferencjach międzynarodowych i krajowych oraz na zaproszenie

Dorobek naukowy obejmuje współautorstwo 97 komunikatów zaprezentowanych na konferencjach o zasięgu krajowym i międzynarodowym

W tym: 1) przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora – 26 komunikatów
2) po uzyskaniu stopnia naukowego doktora – 71 komunikatów

Szczegółowy spis komunikatów zawarto w Załączniku Nr 5 „Wykaz komunikatów naukowych”

Liczba wygłoszonych referatów - 11

1) przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora – 3
2) po uzyskaniu stopnia naukowego doktora – 8

Wykaz referatów wygłoszonych na krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych:

- 1. EuropaCat-III, Post-Congress Symposium on Catalytic DENOX, 6-8 września 1997, Zakopane**
I.Sobczak, P.Decyk, I.Nowak i M.Ziółek
"Catalytic decomposition of NO on micro- and mesoporous molecular sieves modified with Cu and Nb"
- 2. V Forum Zeolitowe, 7-9 maja 1998, Kraków-Mogilany**
I.Sobczak, P.Decyk, E.Walczak, M.Ziółek
"Adsorpcja i katalityczny rozkład NO na mikro- i mezoporowatych sitach molekularnych zawierających miedź"
- 3. VI Forum Zeolitowe, 5-7 maja 1999, Kołobrzeg**
I.Sobczak, P.Decyk, H.Półtorak, I.Nowak, M.Ziółek
"Fizykochemiczna charakterystyka sit molekularnych modyfikowanych metalami przejściowymi"
- 4. IX Forum Zeolitowe, 23-26 września 2002, Wysowa Zdrój**
I. Sobczak, M. Ziółek
"Sita molekularne zawierające miedź i niob – tekstura, właściwości powierzchniowe i katalityczne"
- 5. X Forum Zeolitowe, 21-26 września 2003, Tuczno**
I. Sobczak, M. Renn, M. Glapiak, I. Nowak, M. Ziolk
"Fizykochemiczne właściwości mezoporowatych sit typu MCM-41 modyfikowanych miedzią w trakcie syntezy"
- 6.XIII Forum Zeolitowe, 10-15 czerwca 2006, Polańczyk**
I. Sobczak, A. Kusior, J. Grams, M. Ziółek
"Wpływ sposobu modyfikacji złotem na fizykochemiczne i katalityczne właściwości materiałów Au-MCM-41 i Au-NbMCM-4"
- 7. COST D36 Working Group Meeting, 14-15 listopada 2008, Delft, Holandia**
I. Sobczak, K. Jagodzinska, M. Ziolk
"On the future study on gold loaded on porous carbons"
- 8. COST D36 3rd Workshop, 21-23 października 2009, Benahavis, Hiszpania**
I. Sobczak, K. Jagodzinska, M. Ziolk
"Glycerol oxidation on gold catalysts supported on group five metal oxides - A comparative study with other metal oxides and carbon based catalysts"
- 9. 16th International Zeolite Conference and 7th International Mesostructured Materials Symposium, 4-9 lipca 2010, Sorrento, Włochy,**
I. Sobczak, H. Pawłowski, K. Szrama, M. Ziolk
"Removal of odours using gold containing zeolites and oxides"
- 10. 7th International Symposium on GROUP FIVE ELEMENTS, 8-11 maja 2011, Riccione, Włochy**
I. Sobczak, K. Jagodzinska, M. Ziolk, R. Wojcieszak, E. M. Gaigneaux
"Characterisation of gold catalysts supported on Group Five Metal Oxides and their activity in glycerol oxidation"

Wykaz referatów wygłoszonych na zaproszenie:

- 1. Carl von Ossietzky Universität, styczeń 2007, Oldenburg, NIEMCY**
"Catalysis by gold supported on mesoporous matrices"

5.3. Udział w projektach badawczych krajowych i zagranicznych

- 2000-2001 „Fizykochemiczne i katalityczne właściwości sit molekularnych zawierających wybrane metale przejściowe”
Grant promotorski, KBN nr 3 T09A 152 18
- 2004-2006 **Wykonawca** projektu badawczego KBN nr 3T09 A 100 26 pt.: „Nowe katalizatory mieszane mikro- i mezoporowate zawierające wybrane metale przejściowe”
- 2005-2007 **Wykonawca** projektu badawczego w ramach grantu NATO Nr ESP.NR.NRCLG 981857;
„Use of Catalyst for Reducing Contamination by Ammonia”
- 2005-2008 **Główny Wykonawca** zadania 3c projektu badawczego zamawianego Nr PBZ-KBN-116/T09/2004 „Nowe materiały katalityczne jako podstawa procesów chemicznych przyjaznych dla środowiska” zadanie 3c pt. „Mezoporowate materiały modyfikowane metalami jako katalizatory służące ochronie środowiska”
- 2006-2011 **Wykonawca** w międzynarodowym programie badawczym COST D36
“Molecular Structure-Performance Relationships at the Surface of Functional Materials”
Internal WG project number: D36/0006/06
„Understanding the chemical reactivity of alcohols over catalytic materials: from probe molecules to practical applications”
- 2007-2009 **Wykonawca** projektu badawczego KBN nr N204 149 32/3777 pt.: „Wpływ otoczenia na fotochromizm cząsteczek. Badanie wewnątrzcząsteczkowego przenoszenia protonu oraz fotoindukowanych zmian strukturalnych wybranych aromatycznych zasad Schiffa.”
- 2007-2011 **Główny Wykonawca** projektu badawczego specjalnego nr 118/COS/2007/03 pt. „Synteza i charakterystyka nanostrukturalnych katalizatorów zawierających V, Nb, Cr i dotowanych metalami oraz ich zastosowanie w utlenianiu alkoholi”
- 2009-2012 **Kierownik** projektu badawczego nr N N204 032536 pt.: „Zastosowanie katalizatorów złotych w ochronie powietrza”
- 2012-2015 **Główny Wykonawca** projektu badawczego nr 2011/01/B/ST5/00847 pt.: „Nowe katalizatory zawierające Zr, Nb, Mo, Au, Pt osadzone na porowatych nośnikach dla niskoenergetycznych procesów wytwarzania wysokogatunkowych chemikaliów”

5.4. Nagrody wynikające z prowadzonych działań naukowych

1. Nagroda Dziekana Wydziału Chemii UAM w Poznaniu za najlepszą pracę doktorską w roku akademickim 2001/2002
2. Stypendium Krajowe Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej dla Młodych Naukowców na rok 2003 i 2004.
3. NAGRODA REKTORA UNIwersYTETU IM. A. MICKIEWICZA W POZNANIU ZA OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE (NAGRODA ZESPOŁOWA II STOPNIA) – 2007 r.
4. NAGRODA REKTORA UNIwersYTETU IM. A. MICKIEWICZA W POZNANIU ZA OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE (NAGRODA ZESPOŁOWA II STOPNIA) – 2010 r.
5. NAGRODA REKTORA UNIwersYTETU IM. A. MICKIEWICZA W POZNANIU ZA OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE (NAGRODA ZESPOŁOWA II STOPNIA) – 2011 r.

Isabella Jankowiak

6. Przebieg pracy zawodowej i naukowej

6.1. Przebieg pracy zawodowej

Moje zainteresowanie chemią sięga lat szkolnych, kiedy w 1988 roku zdecydowałam o wyborze profilu biologiczno-chemicznego podczas nauki w III Liceum Ogólnokształcącym w Ostrowie Wielkopolskim. Naturalną konsekwencją tego wyboru był fakt, że po zdaniu egzaminu maturalnego, w roku 1992, podjęłam studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Specjalnością kierunku studiów, który realizowałam, była chemia środowiska. Szczególnie interesowały mnie zagadnienia związane z ochroną powietrza atmosferycznego, dlatego na ostatnim roku studiów podjęłam badania w Zakładzie Katalizy Heterogenicznej pod kierunkiem Pani prof. Marii Ziółek, które dotyczyły procesów katalitycznych stosowanych do usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych. W tym momencie rozpoczęła się moja przygoda z katalizą heterogeniczną. W dniu 12 czerwca 1997 roku z wyróżnieniem obroniłam pracę magisterską pt.: "Katalityczny rozkład tlenku azotu na mikro- i mezoporowatych sitach molekularnych" i uzyskałam tytuł magistra chemii. Praca wykonana pod kierunkiem Pani Prof. Marii Ziółek dotyczyła poszukiwania nowych katalizatorów dla katalitycznej metody rozkładu NO z wykorzystaniem zeolitów ZSM-5 i mezoporowatych sit molekularnych MCM-41 modyfikowanych miedzią lub miedzią i niobem.

W październiku 1997 roku zostałam słuchaczką Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemii UAM w Poznaniu. Dalej prowadziłam intensywne badania w zespole kierowanym przez Prof. Marię Ziółek, mając możliwość korzystania z jej olbrzymiej wiedzy i doświadczeń naukowych. W dalszym ciągu moja tematyka badawcza skoncentrowana była na charakterystyce sit molekularnych zawierających miedź oraz miedź i niob oraz katalitycznej metodzie usuwania tlenków azotu w wyniku jego rozkładu do azotu i tlenu. Celem badań było uzyskanie atrakcyjnego katalizatora dla tego procesu. Badania w ramach pracy doktorskiej objęły również preparatykę i charakterystykę mezoporowatych materiałów MCM-41 modyfikowanych nikiem jako katalizatorów adresowanych do procesów związanych z przemianą związków zawierających siarkę. Prace finansowane były częściowo (lata 2000-2001) przez Komitet Badań Naukowych w ramach grantu promotorskiego 3 T09A 152 18. W latach 1998-2001 trzykrotnie przebywałam na stażach naukowych w Instytucie CNRS w Caen we Francji, gdzie prowadziłam badania we współpracy z Prof. J.C. Lavalleyem i Prof. Marco Daturi. Badania dotyczyły charakterystyki katalizatorów z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni in situ (nieдоступnej wówczas w Zakładzie Katalizy Heterogenicznej) z użyciem różnego typu cząsteczek sond i pozwoliły na określenie mechanizmu rozkładu NO z użyciem mikro- i mezoporowatych katalizatorów miedziowych, również w obecności SO₂. Nawiązana wówczas współpraca zaowocowała 3 publikacjami [Załącznik 4 – prace 5, 7, 10]. Efekty czteroletnich prac nad katalizatorami zawierającymi miedź lub nikiel oraz niob znalazły podsumowanie w pracach naukowych [Załącznik 4 – prace 1-10] i rozprawie doktorskiej pt.: „Fizykochemiczne i katalityczne właściwości sit molekularnych zawierających wybrane metale przejściowe”. Praca zawierała cenne wyniki dotyczące m.in. mezoporowatych materiałów NbMCM-41 modyfikowanych miedzią, które okazały się obiecującymi katalizatorami reakcji rozkładu NO ze względu na ich odporność na zatrucie dwutlenkiem siarki. Promotorem pracy była Pani Prof. Maria Ziółek. Dnia 11 września 2001 r. odbyła się publiczna obrona rozprawy doktorskiej. Decyzją Rady Wydziału z dnia 28 września 2001 r. uzyskałam stopień naukowy doktora nauk chemicznych. Rozprawa uzyskała wyróżnienie Dziekana Wydziału Chemii UAM jako najlepsza praca doktorska w roku akademickim 2001/2002.

10 października 2001 na okres jednego roku zostałam zatrudniona na stanowisku wykładowcy kontraktowego w Zespole Technologii Chemicznej Wydziału Chemii UAM. W ramach tego kontraktu w roku akademickim 2001/2002 prowadziłam zajęcia na pracowniach laboratoryjnych z Katalizy Heterogenicznej oraz Technologii Chemicznej i Technologii Oczyszczania Gazów. Pomimo znacznego obciążenia zajęciami dydaktycznymi (360 godz.) nie zaprzestałam badań naukowych, które dotyczyły nowych mezoporowatych sit molekularnych typu MCM-41, zawierających w szkielecie, oprócz niobu bądź glinu, również miedź. W okresie przerwy międzysemestralnej ponownie przebywałam na stażu w Laboratorium Spektroskopowym w Caen. Na podstawie uzyskanych wyników powstały 2 prace napisane we współpracy z naukowcami z Caen [Załącznik 4 – prace 11-12]. Ponadto w tym czasie opracowałam trzy części pracy przeglądowej na temat procesów DeNO_x, które zostały wydane w Wiadomościach Chemicznych [Załącznik 4 – prace 50-52]. Mój dorobek naukowy z lat 1997-2002 został nagrodzony przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej stypendium dla młodych naukowców na lata 2003-2004.

Z dniem 1 września 2002 roku zostałam zatrudniona w Zakładzie Katalizy Heterogenicznej Wydziału Chemii UAM na etacie adiunkta. W pierwszych latach pracy naukowej (2002-2005) skoncentrowałam się na preparatyce katalizatorów platynowych (platyna osadzona na mezoporowatych nośnikach MCM-41 i tlenkach), ich charakterystyce i zastosowaniu w procesach związanych z usuwaniem NO_x z gazów spalinowych, przede wszystkim metodą Selekttywnej Redukcji NO propenem. W ramach tej tematyki brałam udział w realizacji projektu badawczego pt.: "Nowe katalizatory mieszane mikro- i mezoporowate zawierające wybrane metale przejściowe" (grant KBN nr 3T09 A 100 26) oraz sprawowałam opiekę nad realizowanymi w grupie badawczej Prof. Marii Ziółek pracami magisterskimi pt.: „NbMCM-41 jako nowa matryca dla platyny aktywnej w procesach DeNO_x „ oraz „Katalizatory platynowe na nośnikach mikro – i mezoporowatych – charakterystyka,

właściwości katalityczne". W zakresie charakterystyki sit molekularnych zawierających platynę nawiązałam współpracę z dr hab. Jackiem Gramsem z Wydziału Chemii Politechniki Łódzkiej, który jest specjalistą w dziedzinie zastosowania mało jeszcze popularnej w Polsce techniki Spektrometrii Mas Jonów Wtórnych z analizatorem czasu przelotu jonów (TOF-SIMS). Dzięki tej współpracy możliwa była dogłębna charakterystyka powierzchni katalizatorów w zakresie identyfikacji otoczenia platyny w zależności od rodzaju katalizatora, określenie oddziaływań metal-nośnik, jak również ocena stopnia rozproszenia fazy aktywnej. Nawiązana współpraca zaowocowała kilkoma wspólnymi pracami [Załącznik 4 – prace 17, 19, 21]. Z kolei istotną część badań dotyczących zastosowania katalizatorów w procesach DeNO_x oraz WGS (konwersja CO z parą wodną) przeprowadzona była we współpracy z prof. Marco Daturi. Przebywając w 2004 na stażu w laboratorium spektroskopowym w Caen (w charakterze opiekuna pracy magisterskiej) miałam możliwość zapoznania się i prowadzenia badań z wykorzystaniem unikatowej techniki Operando (połączenie FTIR i spektrometrii MAS), która pozwala na monitorowanie powierzchni katalizatora w warunkach jego pracy czyli w warunkach reakcji (układ dynamiczny, w przepływie gazów reakcyjnych). Efektem badań przeprowadzonych w Caen było kilka publikacji naukowych [Załącznik 4 – prace 15, 16, 19, 20].

W roku 2005, pozostając w tematyce preparatyki i katalitycznego zastosowania katalizatorów modyfikowanych metalami szlachetnymi, a jednocześnie kierując się doniesieniami literaturowymi o coraz większym zainteresowaniu katalitików materiałami zawierającymi złoto, rozpoczęłam prace nad uzyskaniem katalizatorów złotych osadzonych na nowego typu nośnikach (NbMCM-41, tlenki metali grupy 5, zeolity wysokokrzemowe). Początkowo badania dotyczyły zastosowania katalizatorów złotych w Selekttywnej Redukcji Katalitycznej NO_x propenem i usuwaniu odorów, gdyż w latach 2005-2008 byłam wykonawcą projektu badawczego zamawianego pt. „Mezoporowate materiały modyfikowane metalami jako katalizatory służące ochronie środowiska” (PBZ-KBN-116/T09/2004) [Załącznik 4 – prace 23-27, 29]. W tym czasie sprawowałam opiekę techniczną i merytoryczną nad 4 pracami magisterskimi, które były poświęcone katalizie na złocie w odniesieniu do procesów związanych z ochroną środowiska. Podczas badań dotyczących charakterystyki katalizatorów złotych typu MCM-41 kontynuowałam współpracę z dr hab. Jackiem Gramsem z Politechniki Łódzkiej w zakresie badań TOF-SIMS, co zaowocowało kolejnymi wspólnymi pracami [Załącznik 4 – prace 22, 23, 37].

Równolegle, w latach 2006-2011, brałam udział w projekcie specjalnym realizowanym w ramach międzynarodowego programu COST, Akcja D 36: „Molecular structure-performance relationships at the surface of functional materials”, której przewodniczył prof. Miguel Banares (Madryt, Hiszpania). Byłam wśród realizatorów projektu WG 0006/06 pt.: „Understanding the chemical reactivity of alcohols over catalytic materials: from probe molecules to practical applications”, a jednocześnie wykonawcą projektu badawczego specjalnego COST/298/2006 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (2007-2011) pt.: „Synteza i charakterystyka nanostrukturalnych katalizatorów zawierających V, Nb, Cr i dotowanych metalami oraz ich zastosowanie w utlenianiu alkoholi” (118/COS/2007/03). Stąd też kolejnym podjętym przeze mnie kierunkiem badań w odniesieniu do katalitycznych zastosowań badanych katalizatorów złotych były procesy utleniania alkoholi (metanolu i glicerolu) [Załącznik 4 – prace 28, 42-44, 48]. Celem realizowanego w zespole Prof. Ziółek projektu było wypełnienie luki w wiedzy na temat wzajemnych powiązań struktury i właściwości powierzchniowych oraz aktywności w katalitycznej konwersji glicerolu i metanolu na katalizatorach zawierających centra kwasowe, zasadowe i redoksove. Uzyskane wyniki badań spotkały się z olbrzymim zainteresowaniem współpartnerów Akcji D 36 WG 0006/06. Po kilkuletniej pracy i współpracy międzynarodowej wybraliśmy układy katalityczne, które okazały się aktywne w procesach utleniania alkoholi. Osiągnięte rezultaty stanowią bazę do opracowania efektywnych katalizatorów utleniania alkoholi, w szczególności glicerolu, na skalę praktyczną. Również w ramach tego projektu międzynarodowego miałam możliwość współpracy z dr Frederikiem Tielens z Uniwersytetu Piotra i Marii Curie w Paryżu w zakresie obliczeń teoretycznych oddziaływań klasterów złota z nośnikiem typu mezoporowata krzemionka, które pozwoliły na przeprowadzenie korelacji pomiędzy siłą oddziaływań a aktywnością i selektywnością katalityczną katalizatorów złotych w reakcjach utleniania. Efektem tej współpracy są dwie publikacje naukowe [Załącznik 4 – prace 35, 39]. W 2007 roku przebywałam na stażu naukowym finansowanym przez program COST (Short Term Scientific Mission) na Uniwersytecie Technicznym (UT) w Delft w Holandii, gdzie prowadziłam badania w grupie Prof. Guido Mula. Badania dotyczyły pomiarów aktywności katalizatorów złotych w reakcji utleniania glicerolu metodą spektroskopową FTIR-ATR (spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni). Zaletą tej techniki, niedostępnej na UAM, jest możliwość prowadzenia pomiarów w fazie ciekłej. Kontynuacja badań w zakresie charakterystyki i aktywności katalizatorów złotych adresowanych do procesów utleniania glicerolu prowadzona była we współpracy z grupą badawczą Prof. Guido Busca z Uniwersytetu w Genewie we Włoszech (badania FTIR z adsorpcją CO i glicerolu) oraz dr Robertem Wojcieszakiem z grupy badawczej Prof. Erica Gaigneaux z Uniwersytetu katolickiego w Louvain w Belgii (badania XPS). Rezultaty tej współpracy ujęte zostały w 2 publikacjach naukowych [Załącznik 4 – prace 42, 48].

Wyniki prowadzonych przeze mnie badań w ramach międzynarodowego projektu COST prezentowałam kilkakrotnie podczas spotkań Grupy COST D36 w formie prezentacji plakatowych i ustnych. W specjalnych edycjach czasopisma Catalysis Today, podsumowujących działania Akcji D 36, opublikowane zostały 3 prace [Załącznik 4 – prace 28, 43, 48] związane z tematyką zastosowania katalizatorów złotych w procesach utleniania alkoholi.

Niezależnie od głównego tematu moich prac badawczych (charakterystyki i zastosowania katalizatorów modyfikowanych metalami szlachetnymi), od 2005 roku biorę czynny udział w pracach w zespole Prof. Marii Ziółek dotyczących katalizatorów zasadowych i ich zastosowania do produkcji wysokogatunkowych chemikaliów (jako opiekun 4 prac magisterskich oraz 2 staży naukowych doktorantów z Hiszpanii w latach 2005-2012). Temat ten stanowi dodatkowy kierunek moich działań naukowych, a prowadzony jest we współpracy z Prof. Rosą Martín-Aranda z Uniwersytetu UNED w Madrycie. Współpraca obejmuje preparatykę i charakterystykę katalizatorów zasadowych (UAM) oraz testy katalityczne w reakcjach wymagających tego typu katalizatorów (Uniwersytet w Madrycie). Efektem tych prac jest 7 publikacji, których jestem współautorem [Załącznik 4 – prace 18, 31-33, 38, 40, 46].

Wprowadzenie w Polsce normalizacji prawnej dotyczącej dopuszczalnej zawartości odorów w powietrzu [Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001r. Prawo ochrony środowiska] obliuguje wszystkie jednostki emitujące substancje odorotwórcze do stosowania technologii dezodoryzacji. Niestety metody dezodoryzacji wciąż nie są dobrze opracowane. Prowadzone w grupie Prof. Marii Ziółek badania, w których uczestniczyłam, a dotyczące usuwania odorów wykazały, że substancje o uciążliwych zapachach można skutecznie adsorbować w porach zeolitów lub materiałów mezoporowatych MCM-41 i dalej katalitycznie przetwarzać w związki nie uciążliwe dla otoczenia. Jedną z metod zwiększenia efektywności działania materiałów porowatych w dziedzinie dezodoryzacji jest ich modyfikacja metalami przejściowymi lub szlachetnymi, co prowadzi nie tylko do zwiększenia zdolności sorpcyjnej, ale przede wszystkim do podwyższenia selektywności sorpcji substancji odorotwórczej, jak również ułatwia regenerację sorbenta. Korzystając ze zdobytych doświadczeń, w 2008 roku opracowałam projekt badawczy pt.: „Katalizatory złotowe w ochronie powietrza atmosferycznego”, który zyskał uznanie recenzentów i był finansowany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (N N204 032536). Poszukiwanie nowych możliwości dla usuwania odorów metodą adsorpcyjno-katalityczną z zastosowaniem katalizatorów zawierających cząstki złota o właściwościach utleniających, w połączeniu z badaniami dotyczącymi zastosowania katalizatorów złotych w procesach usuwania NO_x, było głównym celem projektu, którym kierowałam od roku 2009 do marca 2012. W tym okresie, w ramach prac związanych z tematyką projektu, opiekowałam się 4 pracami magisterskimi. Efektem prac prowadzonych w ramach grantu jest 9 publikacji naukowych [Załącznik 4 – prace 36, 41-45, 48, 58, 59].

W najbliższych latach moje prace badawcze będą koncentrowały się wokół następujących tematów:

- 1) preparatyka i charakterystyka bifunkcyjnych katalizatorów zawierających złoto i miedź lub złoto i platynę osadzone na zeolitycznych (MCM-56 i MCM-22) i mezoporowatych (MCF) nośnikach oraz zastosowanie otrzymanych katalizatorów w reakcjach konwersji alkoholi oraz procesach związanych z ochroną środowiska
- 2) preparatyka i charakterystyka katalizatorów zasadowych oraz ich zastosowanie do produkcji wysokogatunkowych chemikaliów stosowanych w przemyśle farmaceutycznym i perfumeryjnym

6.2. Przebieg pracy naukowej

Moja działalność naukowa na Wydziale Chemii dotyczy badań w zakresie katalizy heterogenicznej. Elementem wspólnym mojej aktywności badawczej są katalizatory bazujące na mikro- i mezoporowatych sitach molekularnych oraz nośnikach tlenkowych. Szczegółowo obszary moich działań badawczych można podzielić na cztery kierunki tematyczne:

1. Mikro-i mezoporowate sita molekularne modyfikowane miedzią lub niklem:
 - a) właściwości fizykochemiczne
 - b) zastosowanie w procesach usuwania NO_x i dezodoryzacji.
2. Mikro-i mezoporowate sita molekularne oraz tlenki modyfikowane platyną lub złotem:
 - a) właściwości fizykochemiczne - tematyka wchodząca w zakres prac stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego
 - b) zastosowanie w procesach usuwania tlenków azotu i dezodoryzacji – tematyka częściowo wchodząca w zakres prac stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego
 - c) aktywność katalityczna w procesach utleniania metanolu i glicerolu - tematyka wchodząca w zakres prac stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego
 - d) aktywność katalityczna w procesach utleniania tlenku węgla (II) i reakcji konwersji CO z parą wodną (Water Gas Shift).
3. Mikro-i mezoporowate sita molekularne modyfikowane platyną lub złotem z dodatkiem metali alkalicznych jako promotorów:
 - a) właściwości fizykochemiczne
 - b) zastosowanie w procesach usuwania tlenków azotu i dezodoryzacji.
4. Tlenki oraz mezoporowate sita molekularne MCM-41 modyfikowane metalami alkalicznymi lub organokrzemianami w celu otrzymania katalizatorów zasadowych aktywnych w reakcjach otrzymywania wysokogatunkowych chemikaliów (tzw. fine chemicals) prowadzonych w fazie ciekłej.

Okres przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora

Mikro-i mezoporowate sita molekularne modyfikowane miedzią lub niklem

Pierwszym wyzwaniem z jakim zetknęłam się jako początkujący katalityk była próba opracowania nowego efektywnego katalizatora dla procesu rozkładu NO. Metoda rozkładu NO wydawała się wówczas (rok 1996) najbardziej pożądanym rozwiązaniem technicznym dla usuwania tlenków azotu z gazów spalinowych, ponieważ nie wymaga użycia dodatkowego czynnika redukcyjnego. Opracowanie efektywnego katalizatora tego procesu powszechnie uważane było za jedno z priorytetowych, choć trudniejszych zadań badawczych w dziedzinie katalizy. Badania dotyczące tego tematu rozpoczęłam już w ramach pracy magisterskiej i kontynuowałam podczas studiów na Studium Doktoranckim (prace pod kierunkiem Pani Prof. Marii Ziółek). Od momentu, kiedy zaobserwowano wyjątkowo wysoką aktywność zeolitów Cu-ZSM-5 w rozkładzie NO, zainteresowanie tego typu miedziowymi sitami molekularnymi znalazło się w centrum uwagi wielu laboratoriów badawczych. Do połowy lat 90. zaowocowało to dużą liczbą publikacji prezentujących aktywność Cu-ZSM-5, definiujących najbardziej uprzywilejowane katalitycznie koordynacje miedzi, proponujących rozmaite mechanizmy reakcji rozkładu NO. Wszystkie one doprowadziły do wniosku sformułowanego przez Armora, wygłoszonego na konferencji Pacificchem '95 i opublikowanego później w czasopiśmie CATTECH (1, 1997, 15], że należy rozwijać badania nad katalitycznym rozkładem NO, jako metodą prostszą od redukcji katalitycznej amoniakiem czy węglowodorami, ale odejść od zeolitu ZSM-5, o słabej odporności na zatrucie parą wodną i SO₂, jako nośnika dla miedzi, która jest niewątpliwie metalem wykazującym najwyższą aktywność w reakcji rozkładu NO. Zaproponowano także inny sposób modyfikacji zeolitów przez wprowadzenie do sieci kokationu (dodatkowego jonu metalu) dla podwyższenia odporności katalizatora.

Jako nowe nośniki dla miedzi zastosowałam, odkryte w 1992 r przez firmę Mobil Oil, mezoporowate sita molekularne MCM-41. W szczególności skoncentrowałam się na odmianie niobokrzemianowej MCM-41, po raz pierwszy otrzymanej w latach 1995-1996 w grupie badawczej Prof. Ziółek. Prace rozpoczęłam od modyfikacji sit molekularnych kationami miedzi na

drodze impregnacji oraz w trakcie syntezy MCM-41. Wzorec aktywności dla otrzymanych katalizatorów stanowił szeroko opisany już w literaturze zeolit Cu-ZSM-5. Charakterystyka przygotowanych katalizatorów miedziowych MCM-41 (badania XRD i EPR) wykazała, że dominującą formą miedzi na powierzchni sit molekularnych jest CuO, a jednocześnie wskazała na brak jonów Cu^{2+} w koordynacji płaskiej-kwadratowej [Załącznik 4 – praca 49]. Pozwoliło to na wysunięcie wniosku, że brak tych jonów jest przyczyną bardzo niskiej aktywności katalizatorów Cu/MCM-41 i Cu/NbMCM-41 w badanej reakcji.


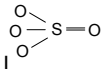
W momencie rozpoczęcia prac nad rozprawą doktorską (1997 r.) nie było w literaturze danych dotyczących modyfikacji mezoporowatych sit AIMCM-41 i NbMCM-41, jak również NbZSM-5 kationami miedzi, co uzasadniało kontynuowanie badań mających na celu wprowadzenie miedzi na powierzchnię w/w materiałów technikami innymi niż impregnacja i współstrącanie (w trakcie syntezy), a mianowicie metodą wymiany jonowej z roztworu i charakterystykę właściwości fizykochemicznych i katalitycznych otrzymanych preparatów. Zastosowanie mikro- i mezoporowatych sit molekularnych zawierających Nb w szkielecie (NbZSM-5 i NbMCM-41) miało na celu wprowadzenie kokationu w postaci atomu niobu.

Ważnym osiągnięciem w zakresie charakterystyki miedziowych sit molekularnych MCM-41 było wykazanie, że istnieje oddziaływanie między Cu w pozycji pozaszkieletowej i Nb zlokalizowanym w szkielecie MCM-41, które zmienia właściwości kationów miedzi. Oddziaływanie niob-miedź wpływa na większą redukcję dodatniego ładunku miedzi, co przejawia się obecnością w próbce Cu-NbMCM-41, obok jonów Cu^{2+} , także jonów $\text{Cu}^{\delta+}$ ($\delta < 2$). Tych ostatnich nie zaobserwowano w sicie molekularnym MCM-41 o matrycy glinokrzemianowej [Załącznik 4 – praca 8].

Niemalą rolę w badaniach nad katalizatorami miedziowymi MCM-41 odegrała współpraca z Laboratorium spektroskopowym w Caen (Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, Université Caen, Francja), gdzie miałam możliwość prowadzenia pomiarów FTIR in situ (lata 1998-2000). Przeprowadzone w Caen badania FTIR z adsorpcją cząsteczki NO na mezoporowatych sitach Cu-NbMCM-41 po próżniowej aktywacji temperaturowej udowodniły, że obecność niobu w szkielecie wpływa na głębszą autoredukcję miedzi niż do Cu^+ , jak ma to miejsce w przypadku Cu-AIMCM-41 (pasma przy $\sim 1785 \text{ cm}^{-1}$, które świadczy o obecności miedzi $\text{Cu}^{\delta+}$, gdzie $\delta < 1$). Ujemny ładunek zlokalizowany na $\text{NbO}^{\delta-}$ sprzyja głębszej redukcji miedzi niż w materiale glinokrzemianowym. Niob w szkielecie NbMCM-41 przyczynia się także do zniekształcenia koordynacji piramidy kwadratowej jonów miedzi w Cu-NbMCM-41 (badania EPR). Koordynacja ta jest zniekształcona z powodu oddziaływań miedzi z niobem $\text{NbO}^{\delta-}$, który może grać rolę ligandu dla miedzi i przez to zmieniać długość wiązania miedź-ligand w porównaniu z długością tego wiązania w Cu-AIMCM-41. Zredukowana miedź jest słabiej związana z tlenem ($\text{NbO}^{\delta-}$) i dlatego ma bardziej metaliczny charakter [Załącznik 4 – prace 5, 7, 11].

Duże znaczenie miało również wykazanie, że łatwość redukcji jonów miedzi Cu^{2+} podczas obróbki temperaturowej w znacznym stopniu zależy od rodzaju atomu T w szkielecie sita molekularnego (mikro- i mezoporowatego). Na podstawie badań EPR glino- i niobokrzemianowych zeolitów jonowo wymienionych miedzią (Cu-ZSM-5 i Cu-NbZSM-5) stwierdzono, że autoredukcja jonów Cu^{2+} jest łatwiejsza w przypadku matrycy glinokrzemianowej (84% redukcji dla Cu-ZSM-5 i 77% dla Cu-NbZSM-5 w 723 K). W przypadku materiałów MCM-41, przeciwnie do zeolitów ZSM-5, jony miedzi zlokalizowane w NbMCM-41 redukują się łatwiej niż te zlokalizowane w matrycy AIMCM-41. W temperaturze 723 K zaobserwowano redukcję niemal wszystkich jonów Cu^{2+} w sicie Cu-NbMCM-41. Zatem również struktura sita wpływa na zdolność miedzi do autoredukcji [Załącznik 4 – prace 8, 10].

W zakresie badań właściwości katalitycznych sit molekularnych modyfikowanych miedzią, ważnym osiągnięciem było wykazanie aktywności miedziowych katalizatorów typu MCM-41 w reakcji rozkładu NO oraz wyjaśnienie przyczyn wyższej aktywności zeolitów Cu-ZSM-5 w porównaniu z Cu-MCM-41. Różnica w aktywności wynika z faktu, że w mezoporowatym katalizatorze nie występują jony Cu^{2+} w koordynacji płaskiej kwadratowej, uważane za prekursorzy aktywnych katalitycznie jonów Cu^+ . Jednak największym sukcesem było wskazanie możliwości zmniejszenia zatrującego wpływu SO_2 w reakcji rozkładu NO poprzez wprowadzenie niobu do szkieletu MCM-41, następnie modyfikowanego miedzią [Załącznik 4 – prace 1, 4, 5]. Większość paliw wykorzystywanych do produkcji energii zawiera pewne ilości związków siarki, które podczas spalania ulegają przekształceniu do dwutlenku siarki (SO_2). Stąd też istotną cechą katalizatorów stosowanych w procesach związanych ze spalaniem paliw, w tym także w reakcjach usuwania tlenków azotu z gazów spalinowych, jest ich odporność na działanie SO_2 . Badania FTIR i H_2 -TPR wykazały, że obecność niobu w szkielecie MCM-41 przyczynia się do wzrostu odporności na zatrucie SO_2 dzięki temu, że na powierzchni Cu-NbMCM-41 po działaniu SO_2 i NO tworzy się tylko

jeden rodzaj form siarczanowych (typ II ) , który w przeciwieństwie do form siarczanowych typu I  (tworzonych na powierzchni materiałów glinokrzemianowych) nie zatrzymuje aktywnych jonów miedzi.

Niob w szkielecie mezoporowatego sita molekularnego MCM-41 zabezpiecza katalizator przed tworzeniem siarczanów typu I, przez co jest on odporny na trujące działanie dwutlenku siarki. Jest to szczególnie ważne ze względu na potencjalne zastosowanie katalizatora Cu-NbMCM-41 nie tylko w procesach DeNOx, lecz także w innych reakcjach. Podobnego działania niobu nie zaobserwowano w przypadku adsorpcji H_2S [Załącznik 4 – praca 5], ze względu na jego silną chemisorpcję na wszystkich formach miedzi, co powodowało dezaktywację katalizatora.

Badania w ramach pracy doktorskiej objęły również preparatykę i charakterystykę mezoporowatych materiałów MCM-41 modyfikowanych niklem. Ideą podjętych badań było opracowanie katalizatora efektywnego w procesie dezodoryzacji związków organicznych zawierających siarkę, typu R_2S (R = grupa alkilowa lub arylova). Związki tego typu tworzą się w wyniku reakcji biologicznych i chemicznych, w procesach przemysłu petrochemicznego, papierniczego, wiskozowego czy spożywczego. Mikroporowate katalizatory zeolitowe nie wykazują aktywności w reakcjach dużych cząsteczek zawierających siarkę, dlatego jako rozwiązanie problemu zaproponowano zastosowanie mezoporowatych sit molekularnych typu MCM-41 modyfikowanych niklem (brak ograniczeń dyfuzyjnych z racji szerokich kanałów). W ramach pracy doktorskiej ograniczyłam się do badań właściwości fizykochemicznych sit Ni-MCM-41, natomiast ich zastosowanie w procesie dezodoryzacji stało się tematem prac wykonywanych w ramach odrębnych działań w grupie badawczej prof. Marii Ziółek, w których uczestniczyłam.

Wykazano, że autoredukcja niklu silnie zależy od natury nośnika [Załącznik 4 – prace 3, 4]. Z badań EPR z zastosowaniem sit molekularnych MCM-41, AIMCM-41 i NbMCM-41 jako nośników dla niklu wynika, że redukowalność Ni zależy od oddziaływania nikiel-nośnik i jest ona najniższa, kiedy stosuje się NbMCM-41. Silne oddziaływanie metal-nośnik (SMSI - *strong metal support interaction*) powoduje, że redukcja zachodzi trudniej (wymagana jest wyższa temperatura). Efekt SMSI ma wpływ nie tylko na redukowalność, która dla trzech różnych matryc układa się w następującym szeregu: NiMCM-41 > NiAIMCM-41 > Ni/NbMCM-41, ale także na dyspersję niklu. Najniższą dyspersję zaobserwowano w przypadku stosowania krzemionkowego sita molekularnego.

Ważnym rezultatem prowadzonych w zakresie zastosowania katalizatorów niklowych w dezodoryzacji było wykazanie, że materiały te, ze względu na większą pojemność sorpcyjną od materiałów mikroporowatych, mogą być skutecznie wykorzystane do adsorpcji odorów [Załącznik 4 – praca 2]. Sita NbMCM-41 modyfikowane niklem okazały się atrakcyjne w procesie adsorpcji siarczku dibutylowego w temperaturze pokojowej, wykazując ~5 razy wyższą zdolność sorpcyjną niż zeolity NiY. Ponadto niobokrzemianowe sita molekularne MCM-41 wykazały niezwykle wysoką aktywność w przeróbce zaadsorbowanego siarczku do sulfotlenku w wyniku reakcji utleniania nadtlakiem wodoru, co daje możliwość łatwej regeneracji sorbentu.

Do swoich największych osiągnięć w zakresie charakterystyki i zastosowania sit molekularnych modyfikowanych miedzią i niklem, zaliczam:

1. Wykazanie, że wprowadzenie Nb do krzemionkowego sita MCM-41 stosowanego w roli nośnika dla miedzi i niklu prowadzi do wzrostu siły oddziaływania metal (jako faza aktywna) – nośnik (SMSI - *strong metal support interaction*).
2. Udowodnienie, że oddziaływanie kation metalu - nośnik zawierający Nb w szkielecie wpływa na większą redukcję dodatniego ładunku miedzi i przez to powoduje generowanie innych form miedzi na powierzchni materiału niż te obserwowane w sitach molekularnych typu Cu-glinokrzemianowy materiał ($Cu^{\delta+}$ ($\delta < 2$), oprócz Cu^{2+}).
3. Wykazanie, że stopień autoredukcji jonów Cu^{2+} podczas aktywacji próżniowej zależy od rodzaju atomu T ($T = Al$ lub Nb) w szkielecie sita molekularnego. Autoredukcja Cu^{2+} w Cu-NbZSM-5 i Cu-NbMCM-41 po aktywacji w ww. warunkach jest głębsza i generuje jony $Cu^{\delta+}$ ($\delta < 1$).
4. Wykazanie, że miedziowe mezoporowate materiały MCM-41 zawierające niob w szkielecie (Cu-NbMCM-41) są odporne na działanie SO_2 w reakcji rozkładu NO (w przeciwieństwie do ich odpowiedników glinokrzemianowych).
5. Udowodnienie, że miedź związana z nośnikiem NbMCM-41 jest w dużym stopniu odporna na zatrucie SO_2 dzięki temu, że na powierzchni Cu-NbMCM-41 po działaniu SO_2 i NO tworzy się tylko jeden rodzaj form siarczanowych (typ II), który nie zatrzuwa aktywnych form miedzi oraz, że niewątpliwie dzieje się tak dzięki oddziaływaniu miedź (pozaszkielecowa) - niob (w szkielecie).
6. Wykazanie, że mezoporowate sita molekularne MCM-41 modyfikowane niklem (w tym NbMCM-41) są skutecznymi sorbentami i katalizatorami dla procesu dezodoryzacji (usuwania organicznych związków siarki) i dalszych przekształceń odorów do produktów bezzapachowych.

Okres po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

Mikro-i mezoporowate sita molekularne oraz tlenki modyfikowane platyną i złotem

Po obronie pracy doktorskiej zajęłam się zagadnieniem wykorzystania metali szlachetnych (platyna i złoto) do modyfikacji sit molekularnych oraz tlenków w celu uzyskania atrakcyjnych katalizatorów procesów związanych z ochroną powietrza atmosferycznego (usuwanie NOx i dezodoryzacja) oraz procesów utleniania (utlenianie alkoholi). W momencie podjęcia tego tematu, elementem nowości naukowej w przypadku katalizatorów platynowych było zastosowanie nowego nośnika dla tego metalu, a mianowicie mezoporowatego sita molekularnego MCM-41 zawierającego niob. Z kolei mikro- i mezoporowate sita molekularne (zeolity i materiały NbMCM-41) oraz tlenki metali grupy 5 wybrałam jako nowy typ nośnika dla złota. Mając na uwadze zdobyte wcześniej doświadczenia w badaniach wpływu oddziaływań metal-nośnik na właściwości powierzchniowe i aktywność katalizatora, miałam świadomość, że zastosowanie nowych nośników dla platyny i złota stwarzało szansę na otrzymanie atrakcyjnych układów o nowych właściwościach katalitycznych. Jako, że większość prac związanych z tym tematem [Załącznik – prace 14,16, 20, 21, 23, 27-29, 34, 41, 43, 45, 47 = H1-H13] stanowi jednotematyczny cykl publikacji stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego, szczegółowe omówienie uzyskanych wyników przedstawiłam wcześniej w rozdziale 4.

Tematem nie objętym ww. cyklem publikacji jest zastosowanie modyfikowanych metalami szlachetnymi mezoporowatych sit molekularnych w procesie dezodoryzacji, jak również w reakcji utleniania CO do CO₂ i konwersji CO z parą wodną (WGS).

Badania w zakresie dezodoryzacji metodą adsorpcyjno-katalityczną prowadzone były na materiałach mezoporowatych typu MCM-41 z naniesionym złotem jako składnikiem aktywnym oraz, dla porównania na zeolitach modyfikowanych miedzią, niklem i manganem [Załącznik – prace 24, 25]. Związkiem odorotwórczym był siarczek dibutyłowy Bu₂S i butylo-amina. Adsorpcję prowadzono w warunkach pozbawionych pary wodnej jak i w jej obecności. Ideą prowadzonych badań było znalezienie nie tylko najlepszego, selektywnego adsorbenta, ale także katalizatora dalszej przeróbki zaadsorbowanych odorów, pozwalającej na regenerację sorbenta. Badania wykazały, że mikroporowate sita molekularne (zeolity Y) modyfikowane Ni, Cu i Mn cechuje wysoka selektywność w kierunku sorpcji aminy, z kolei mezoporowate sita typu MCM-41 modyfikowane złotem są wysoko selektywne w kierunku siarczku dibutyłowego. Jednym z najciekawszych odkryć w tym zakresie było stwierdzenie, że materiały Au/MCM-41 adsorbują nie tylko większe ilości siarczku w porównaniu z zeolitami zawierającymi Ni, Cu i Mn, ale są wysoce selektywne również w obecności pary wodnej. Najwyższą selektywność sorpcji Bu₂S w obecności pary wodnej wykazał katalizator Au/NbMCM-41. Stwierdzono, że niob zlokalizowany w szkieletcie sita zwiększa hydrofobowość materiału i przez to wpływa na wzrost adsorpcji Bu₂S nawet w obecności wysokich stężeń pary wodnej. Aktywność złota w procesach utleniania wpływa na łatwą regenerację adsorbenta. Opracowany sposób usuwania odorów przy zastosowaniu sit molekularnych MCM-41 modyfikowanych złotem stał się przedmiotem zgłoszenia patentowego pt.: „Sposób usuwania substancji o przykrym zapachu oraz środek do realizacji tego sposobu” (Nr zgłoszenia do Urzędu Patentowego RP: P 382236, 20 kwietnia 2007).

Kolejnym ważnym procesem, w którym zastosowano katalizatory platynowe i złotowe była reakcja konwersji CO z parą wodną (Water Gas Shift -WGS) [Załącznik – prace 19, 26, 57], która stanowi ważny etap w przemysłowej produkcji wodoru z węglowodorów. Jako nośniki dla metali szlachetnych zastosowano krzemionkowe i niobokrzemianowe materiały typu MCM-41, do których wprowadzano platynę na drodze impregnacji, a złoto metodą impregnacji bądź na drodze współstrącania. Głównymi technikami stosowanymi w tych badaniach była spektroskopia FTIR in situ w kuwecie próżniowej oraz technika OPERANDO. Ta ostatnia pozwoliła na prowadzenie reakcji w systemie przepływowym, w warunkach zbliżonych do przemysłowych, z zastosowaniem spektroskopii FTIR do badań zjawisk zachodzących na powierzchni katalizatorów, oraz spektrometrii MAS i FTIR do badań fazy gazowej. Badania techniką OPERANDO zostały przeprowadzone w Instytucie ISMRA CNRS w Caen (Francja) przy współpracy z Prof. Marco Daturi, w ramach wyjazdu studentów (Program Socrates/Erasmus) wykonujących prace magisterskie, nad którymi sprawowałam techniczną i merytoryczną opiekę.

Jednym z najciekawszych odkryć w zakresie zastosowania katalizatorów platynowych było stwierdzenie, że NbMCM-41 jest atrakcyjnym nośnikiem dla Pt w procesie WGS. Określono mechanizm reakcji, w którym podkreślono rolę Nb jako źródła aktywnego tlenu (formy NbO^{δ-} w szkieletcie), dzięki czemu następuje utlenianie CO do CO₂. Tlenek węgla chemisorbuje się na platynie, a następnie reaguje z tlenem z powierzchni nośnika. W ten sposób następuje generowanie form Nb^{δ+}, na których z kolei adsorbuje się woda. Tworzenie wodoru odbudowuje formy NbO^{δ-} na powierzchni nośnika. Należy podkreślić, że katalizatory Pt/MCM-41, nie zawierające niobu, nie wykazały aktywności w procesie WGS, stąd nie ma wątpliwości, że niob jest promotorem w reakcji CO z parą wodną w kierunku otrzymania wodoru.

W grupie katalizatorów złotych badanych w reakcji WGS unikatowe właściwości zaobserwowano dla materiału AuMCM-41 otrzymanego na drodze współstrącania. Wykazano istotną rolę nośnika MCM-41, a dokładnie grup

hydroksylowych oraz wakancji tlenowych (generowanych w obecności CO) obecnych na jego powierzchni, w utlenianiu CO do CO₂. Wakancje tlenowe, zlokalizowane najprawdopodobniej w sąsiedztwie krystalitów złota (na granicy metal/nośnik) biorą udział w adsorpcji tlenu, co sprzyja dalszemu utlenianiu CO. Ważną informacją potwierdzającą rolę nośnika było stwierdzenie, że w obecności AuMCM-41 produkcja wodoru jest większa niż przy zastosowaniu komercyjnego katalizatora Au/Al₂O₃. Badania wykazały, że w przeciwieństwie do katalizatorów platynowych, mezoporowate materiały zawierające złoto nie wymagają aktywnych form niobu w szkieletcie dla uzyskania aktywności w procesie WGS.

Utlenianie CO do CO₂ stanowi ważny etap nie tylko w reakcji *Water Gas Shift*, ale także w wielu innych istotnych procesach chemicznych (oczyszczanie powietrza, zmniejszanie emisji CO z gazów spalinowych, ogniwa paliwowe). Fakt, że katalizatory złotowe zawierające małe krystality złota (< 5 nm) są aktywne w utlenianiu CO nawet w temperaturze pokojowej sprawia, że intensywnie bada się w tym procesie nowe katalizatory, w których złoto osadzone jest na różnego typu nośnikach. Wpisując się w nurt tych badań, w reakcji utleniania CO do CO₂ zastosowano katalizator Au/Nb₂O₅ (i dla porównania Au/Al₂O₃) [Zał.4 – prace 42, 58]. Krystaliczny tlenek niobu użyto jak nowy, nie badany dotąd nośnik dla złota. Badania FTIR i XPS przeprowadzone, odpowiednio, we współpracy z grupą badawczą prof. Guido Busci z Genui we Włoszech oraz dr Robertem Wojcieszakiem z Uniwersytetu w Louvain w Belgii, pozwoliły na określenie właściwości utleniających katalizatorów w kierunku utleniania CO do CO₂. Na podstawie badań FTIR stwierdzono, że w przypadku katalizatorów złotych bazujących na tlenku niobu i poddanych redukcji wodorem, CO adsorbuje się na nanocząstkach metalicznego złota z utworzeniem form karbonylowych. Jednocześnie następuje utlenienie CO do CO₂, za co odpowiedzialne są kationowe formy złota obecne na powierzchni katalizatora niobowego razem ze złotem metalicznym. Niespodziewaną informację uzyskano z badań XPS złotowego katalizatora Au/Nb₂O₅. Badania wskazały na wyraźny spadek stosunku Nb/O dla Au/Nb₂O₅ po kalcynacji w 623 K w porównaniu z Nb₂O₅ (spadek Nb/O z 0.45 do 0.25), co sugeruje magazynowanie tlenu na powierzchni nośnika. Fakt, że na wartość stosunku Nb/O nie wpływa proces kalcynacji tlenku Nb₂O₅ wskazuje, że gromadzenie tlenu związane jest z obecnością złota. Tlen lokalizuje się najprawdopodobniej na styku między fazą tlenku niobu a złotem. Takiego zachowania nie wykazuje tlenek glinu.

Na podstawie przeprowadzonych badań zaproponowano dwa mechanizmy utleniania CO do CO₂ z udziałem tlenu zmagazynowanego na powierzchni tlenku niobu, na styku między fazą tlenku niobu a złotem:

- 1) *spill-over* zaadsorbowanego CO na metalicznym złocie i jego utlenianie tlenem zgromadzonym przy kationowych formach Auⁿ⁺
- 2) *Water Gas Shift* - zgromadzony na powierzchni tlen reaguje z wodorem z utworzeniem wody, która następnie reaguje z CO do dwutlenku węgla, czyli zachodzi reakcja konwersji CO z parą wodną.

Warto dodać, że katalizator Au/Al₂O₃ uzyskuje zdolność do utlenienia CO do CO₂ dopiero po dodatkowej obróbce tlenem w 773 K.

W reakcji utleniania CO do CO₂ zastosowano również tlenki mieszane, Cu_xCr_yO_z, modyfikowane złotem [Zał.4 – praca 48 = H13]. Okazały się one aktywne w tej reakcji już w 308 K, jednak stopień konwersji CO w dużym stopniu zależał od metody wprowadzenia złota i związanego z tym rozmiaru krystalitów złota. Badania XRD i XPS wskazały na istotne różnice w rozmiarach krystalitów złota zlokalizowanych na powierzchni tlenków Cu_xCr_yO_z modyfikowanych różnymi metodami. Najwyższą aktywnością w utlenianiu CO do CO₂ cechuje się katalizator Au/Cu_xCr_yO_z przygotowany metodą *gold-zeol*, zawierający krystality złota o rozmiarach ~2 nm. Dla tego tlenku zanotowano 50% przereagowania CO w 308 K. Wzrost rozmiarów krystalitów złota obecnych na powierzchni katalizatorów modyfikowanych złotem metodą strącania – osadzania (do ~7 nm i nawet 32 nm, odpowiednio dla KOH i mocznika jako czynnika strącającego) prowadzi do znacznego spadku aktywności katalizatora. Określono mechanizm utleniania CO na Au/Cu_xCr_yO_z, uwzględniający zarówno rolę metalicznego złota, jak również wakancji tlenowych powstałych w wyniku oddziaływania metal-nośnik. Odkryto (na podstawie badań XPS), że modyfikacja złotem prowadzi do usunięcia powierzchniowego tlenu z nośnika i przez to do generowania wakancji tlenowych, na których następuje adsorpcja cząsteczek tlenu. Tlen w postaci O₂⁻ migruje w kierunku krystalitów złota i dysocjuje na krawędziach krystalitów przed reakcją z CO.

Za najważniejsze osiągnięcia w zakresie badań sit molekularnych i tlenków modyfikowanych platyną lub złotem, oprócz tych opisanych w rozdziale 4.3., uważam:

1. Wykazanie, że mezoporowate materiały typu NbMCM-41 modyfikowane złotem są atrakcyjnymi adsorbentami dla sorpcji związków odorotwórczych. Niob zlokalizowany w matrycy MCM-41 podnosi hydrofobowość materiału i przez to powoduje wzrost preferencyjnej adsorpcji odoru w obecności dużego stężenia pary wodnej.

2. Udowodnienie, że niob w szkieletcie sita Pt/NbMCM-41 pełni rolę promotora w reakcji Water Gas Shift, decydując o aktywności katalizatora w ww. procesie.
3. Stwierdzenie unikatowych właściwości katalizatora AuMCM-41 w procesie WGS, dzięki jego zdolności do aktywacji przez CO, który powoduje tworzenie wakancji tlenowych na powierzchni nośnika biorących udział w chemisorpcji i aktywacji tlenu do dalszej reakcji.
4. Określenie, na podstawie badań XPS i IR z adsorpcją CO, możliwych dróg reakcji utleniania CO do CO₂ na katalizatorze Au/Nb₂O₅, z udziałem tlenu zmagazynowanego na powierzchni tlenku niobu (spill-over zaadsorbowanego CO na metalicznym złocie i jego utlenianie tlenem oraz reakcja konwersji CO z parą wodną)
5. Określenie mechanizmu utleniania CO do CO₂ z udziałem tlenków mieszanych modyfikowanych złotem Au/Cu_xCr_yO_z, uwzględniającego zarówno rolę metalicznego złota, jak również wakancji tlenowych powstałych w wyniku oddziaływania metal-nośnik.

Mikro-i mezoporowate sita molekularne modyfikowane platyną lub złotem z dodatkiem metali alkalicznych jako promotorów

Zagadnienie wpływu dodatku metalu alkalicznego jako promotora w katalizatorach platynowych i złotych stosowanych w procesach DeNO_x i dezodoryzacji stanowiło kontynuację wcześniej podjętych badań. W momencie rozpoczęcia prac, badanie wpływu cezu (w przypadku katalizatorów platynowych) lub potasu (w przypadku katalizatorów złotych) jako promotora strukturalnego bądź elektronowego, podwyższającego aktywność katalizatora w ww. procesach było zagadnieniem nowym.

W pracy [Załącznik 4 – praca 15] zamieszczono wyniki badań dotyczących wpływu cezu na rozmiar krystalitów i katalityczne właściwości platyny. Badania XRD i TEM wskazały, że obecność cezu zwiększa dyspersję platyny osadzonej na nośniku MCM-41 i NbMCM-41, krystality metalu są mniejsze (ok. 1 nm) i bardziej jednorodnie rozłożone. Zbadano wpływ rozmiaru krystalitów platyny na ich aktywność w redukcji tlenków azotu propanem metodą NSR z wykorzystaniem Cs jako magazynu dla tlenków azotu. Nieoczekiwaną, choć bardzo istotną obserwacją było stwierdzenie, że wbrew powszechnym opiniom, małe krystality platyny obecne w próbkach zawierających cez obniżają aktywność katalizatora w procesie Selektywnej Redukcji NO_x propanem w porównaniu z Pt/NbMCM-41 bez cezu. Związane jest to ze zbyt silną chemisorpcją tlenu na krawędziach i narożach cząstek platyny, których udział jest znacznie większy w przypadku małych krystalitów metalu. Dla katalizatora Pt/Cs/NbMCM-41, cechującego się wysoką dyspersją platyny, chemisorpcja tlenu jest zbyt silna, przez co ilość tworzącego się NO₂ jest znacznie mniejsza niż w przypadku Pt/NbMCM-41. W konsekwencji aktywność katalizatora Pt/NbMCM-41 jest wyższa niż Pt/Cs/NbMCM-41. Z drugiej strony, co jest ważne ze względu na zastosowanie cezu jako magazynu NO_x, katalizatory Pt/NbMCM-41 zawierające cez wykazują lepsze właściwości gromadzące tlenki azotu w postaci azotanów niż katalizatory platynowe (bez cezu). Stąd też należy tak dobrać składniki katalizatora, aby uzyskać optymalne zdolności do magazynowania NO_x (zawartość cezu), jak również do utleniania NO (zawartość niobu).

W dalszej kolejności zeolity złotowe typu Beta i ZSM-5, jako najbardziej obiecujące w procesie usuwania odorów i reakcji Selektywnej Redukcji Katalitycznej NO, poddano modyfikacji potasem. Modyfikacja miała na celu polepszenie elektronowych i katalitycznych właściwości zeolitycznych katalizatorów złotych. Zastosowano dwie metody modyfikacji: adsorpcję i impregnację. Ważnym elementem było zaobserwowanie wpływu metalu alkalicznego na rozmiar krystalitów złota oraz formy złota w zależności od ilości wprowadzonego potasu. Wykazano, że wprowadzenie dużych ilości metalu alkalicznego (2-4 % wag.) poprzez adsorpcję sprzyja wzrostowi rozmiarów krystalitów złota (od ok. 9 nm dla zeolitów złotych do 20 nm dla zeolitów po wprowadzeniu metalu alkalicznego). Azotan potasu, który pozostaje w strukturze zeolitu po adsorpcji, blokuje zarówno wejście do porów jak i centra kwasowe Lewisa (badania FTIR z adsorpcją pirydyny), które sprzyjają stabilizacji małych krystalitów metalu i przez to niemożliwe jest tworzenie małych krystalitów złota. Z kolei, co zasługuje na szczególne podkreślenie, wprowadzenie niewielkiej ilości potasu (0.16 % wag.) jako promotora metodą impregnacji prowadzi do wzrostu dyspersji złota i spadku rozmiaru krystalitów złota. W przypadku zeolitu K(Im)/Au-Beta zaobserwowano, że na powierzchni zeolitu po impregnacji potasem, oprócz krystalitów o wielkości 11-16 nm, obecne są małe krystality o rozmiarach w przedziale 2-5 nm (56% frakcji). W ten sposób udowodniono, że potas dodany w niewielkich ilościach pełni rolę promotora strukturalnego zabezpieczającego przed aglomeracją złota na powierzchni zeolitu podczas kalcynacji. Istotną obserwacją było stwierdzenie (na podstawie badań XPS), że dodatek potasu jako promotora ułatwia

transfer elektronów między formami kationowymi potasu a złotem, co skutkuje obecnością dwóch form złota na powierzchni zeolitu (złoto metaliczne oraz złoto o częściowym ładunku dodatnim, $Au^{\delta+}$).

Jednym z najciekawszych odkryć dotyczących praktycznego zastosowania zeolitów modyfikowanych metalami alkalicznymi w procesie dezodoryzacji było stwierdzenie, że w przypadku kiedy zeolit zawiera niewielką ilość metalu alkalicznego jako promotora, następuje znacząca poprawa właściwości utleniających materiału. Jest to szczególnie widoczne w przypadku zeolitu Au-Beta impregnowanego potasem. Obecność promotora wpływa na szybsze utlenianie Bu_2S do SO_2 z udziałem złota (forma metaliczna i kationowa Au). Katalizator K(Im)/Au-Beta okazał się też bardzo atrakcyjnym katalizatorem procesu usuwania NO metodą SRK tlenków azotu propenem. Wykazano ponadto, że potas dodany w niewielkiej ilości do zeolitu Au-Beta przyspiesza rozkład N_2O do N_2 , zwiększając selektywność reakcji w kierunku azotu. N_2O należy do gazów cieplarnianych, dlatego złotowe zeolity z małą domieszką potasu są atrakcyjną alternatywą dla katalizatorów stosowanych w SRK ze względu na ochronę powietrza atmosferycznego. Bardzo ważną cechą katalizatora K(Im)/Au-Beta jest również jego wysoka aktywność w utlenianiu CO do CO_2 , wynikająca z obecności małych krystalitów złota na powierzchni zeolitu (jako efekt działania potasu), aktywnych w tym procesie. Wysoka skuteczność w usuwaniu NO, wysoka selektywność reakcji do N_2 i wysoka zdolność do utleniania CO do CO_2 sprawia, że katalizator złotowo-potasowy typu Beta staje się jednocześnie interesującą alternatywą dla katalizatorów trójdrożnych (bazujących na platynie i rodzie) stosowanych w usuwaniu zanieczyszczeń z gazów spalinowych w silnikach pojazdów.

Do swoich największych osiągnięć w zakresie badań nad katalizatorami platynowymi i złotowymi z dodatkiem metali alkalicznych jako promotorów zaliczam:

1. Wykazanie, że dodanie cezu do katalizatora platynowego MCM-41 hamuje migrację platyny podczas kalcynacji i w konsekwencji wpływa na zwiększenie dyspersji platyny.
2. Udowodnienie, że małe cząstki platyny obniżają aktywność katalizatora Cs/Pt/NbMCM-41 w redukcji NO_x propenem ze względu na zbyt silną chemisorpcję tlenu, natomiast obecność cezu zwiększa zdolność NbMCM-41 do magazynowania NO_x .
3. Wykazanie, że wprowadzenie niewielkiej ilości metalu alkalicznego jako promotora do zeolitowego katalizatora zawierającego złoto prowadzi do wzrostu dyspersji złota i spadku rozmiaru krystalitów złota. Potas dodany w niewielkich ilościach pełni rolę promotora strukturalnego zabezpieczającego przed aglomeracją złota na powierzchni zeolitu podczas kalcynacji.
4. Stwierdzenie, że dodatek potasu jako promotora ułatwia transfer elektronów między formami kationowymi potasu a złotem, co skutkuje obecnością dwóch form złota na powierzchni zeolitu (złoto Au^0 i $Au^{\delta+}$).
5. Odkrycie, że dodatek promotora w postaci metalu alkalicznego wpływa na szybsze utlenianie Bu_2S do SO_2 na złocie w procesie dezodoryzacji. Znacząca poprawa właściwości utleniających materiału ma bardzo istotne znaczenie z punktu widzenia praktycznego zastosowania zeolitów w procesie usuwania odorów przez adsorpcję i katalityczne utlenianie.
6. Udowodnienie, że spośród przebadanych złotowych katalizatorów zeolitowych najbardziej atrakcyjnym katalizatorem procesu usuwania NO jest zeolit Au-Beta zawierający potas jako promotor. Potas dodany w niewielkiej ilości przyspiesza rozkład N_2O do N_2 . N_2O należy do gazów cieplarnianych, dlatego złotowe zeolity z małą domieszką potasu są atrakcyjną alternatywą dla katalizatorów stosowanych w SRK tlenków azotu.
7. Odkrycie, że zeolit K/Au-Beta zawierający potas w roli promotora, ze względu na wysoką selektywność do azotu w reakcji SRK NO_x propenem i skuteczność w utlenianiu CO do CO_2 , należy uznać za alternatywę dla katalizatorów trójdrożnych stosowanych obecnie w silnikach samochodowych.

Tlenki oraz mezoporowate sita molekularne MCM-41 modyfikowane metalami alkalicznymi lub organokrzemianami w celu otrzymania katalizatorów zasadowych aktywnych w reakcjach otrzymywania wysokogatunkowych chemikaliów (tzw. fine chemicals) prowadzonych w fazie ciekłej

Znaczna część doniesień literaturowych w dziedzinie katalizy heterogenicznej poświęcona jest stałym katalizatorom o charakterze kwasowym, ze względu na ich szerokie zastosowanie w procesach przemysłowych. Przez długi czas

relatywnie mało uwagi poświęcano natomiast stałym katalizatorom zasadowym. Sytuacja zaczęła się zmieniać w latach 90. ubiegłego wieku z momentem, kiedy przemysł chemiczny został zobligowany do zastosowania się do zasad „Green Chemistry” (P.T. Anastas, J.C. Warner, „Green Chemistry: Theory and Practice”, Oxford University Press, New York (1998)). Wymagania ekologów ujęte w ramach „Green Chemistry” zaowocowały rozwojem przyjaznych dla środowiska technologii wytwarzania chemikaliów. Specjalną uwagę poświęcono zastąpieniu wieloetapowych syntez organicznych do produkcji wysokogatunkowych chemikaliów prowadzonych w warunkach homogenicznych, często przebiegających z zastosowaniem reagentów zasadowych i generujących znaczne ilości odpadów, przez alternatywne procesy katalityczne prowadzone w warunkach heterogenicznych. Zastosowanie stałych katalizatorów daje możliwość łatwiejszej separacji i odzysku produktów oraz katalizatora, jak również możliwość regeneracji katalizatora i jego powtórnego użycia. Katalizatory heterogeniczne często cechują się również wyższą aktywnością, selektywnością i dłuższym czasem życia. Ponadto stałe katalizatory nie mają właściwości korozyjnych, co prowadzi do ich łatwiejszej utylizacji i sprawia, że są przyjazne dla środowiska. Ekologiczność procesu zwiększa się, kiedy proces prowadzi się bez użycia rozpuszczalnika. Poszukiwanie stałych katalizatorów zasadowych, które mogłyby zastąpić stosowane dotychczas w przemyśle ciekłe zasady stało się wyzwaniem dla wielu naukowców.

Jedną z wiodących grup badawczych, która zajmuje się tematyką zastosowania stałych katalizatorów zasadowych w procesach związanych z produkcją wysokogatunkowych chemikaliów jest grupa Prof. Rosy Martin-Aranda z Uniwersytetu UNED w Madrycie. W 2005 roku zespół ten nawiązał współpracę z Panią Prof. Marią Ziółek, co zaowocowało wyjazdami badawczymi zarówno członków grupy hiszpańskiej do Poznania, jak i studentów UAM do Madrytu. W tych pracach prowadzonych w zespole Prof. Marii Ziółek brałam czynny udział, a efektem prac jest 7 publikacji z listy JCR, których jestem współautorem [Załącznik 4 – prace 18, 31-33, 38, 40, 46].

W pierwszym etapie badania skoncentrowano na katalizatorach tlenkowych (SiO_2 , Al_2O_3 i Nb_2O_5) i mezoporowatych sitach molekularnych MCM-41, w przypadku których zasadowość generowano poprzez wprowadzenie metali alkalicznych (Li, Na, K, Rb, Cs) prostą metodą impregnacji [Załącznik 4 – prace 18, 31, 33, 38]. Badano wpływ metalu alkalicznego na właściwości katalizatorów oraz możliwość zastosowania otrzymanych katalizatorów w reakcji Knoevenagela i otrzymywania pochodnych 1,4-dihydropirydiny (bez użycia rozpuszczalnika) oraz izomeryzacji eugenolu. Wszystkie wymienione reakcje są bardzo ważne pod względem zastosowania w przemyśle. Kondensacja Knoevenagela pomiędzy aldehydami lub ketonami i reagentami zawierającymi aktywne grupy metylowe, prowadząca do tworzenia wiązania C-C, stosowana jest szeroko w produkcji perfum, farmaceutyków i polimerów. Pochodne 1,4-dihydropirydiny wykorzystywane są przede wszystkim jako leki stosowane w nadciśnieniu, blokujące kanał wapienny, a izoeugenol stosowany jest w przemyśle perfumeryjnym i farmaceutycznym.

W zakresie charakterystyki katalizatorów tlenkowych modyfikowanych metalami alkalicznymi wykazano, że ich właściwości zasadowe zależą od natury nośnika i rodzaju metalu alkalicznego [Załącznik 4 – praca 18]. Najważniejszą uzyskaną informacją było stwierdzenie silnych oddziaływań metal-nośnik w przypadku tlenku niobu modyfikowanego metalami alkalicznymi. Badania XRD wskazały na zachodzenie reakcji chemicznej między Nb_2O_5 a źródłem metalu alkalicznego i powstawanie nowych faz na powierzchni tlenku (np. LiNb_3O_8). Kwasowa natura nośnika oraz występowanie oddziaływania metal-nośnik wpływają na to, że zasadowość katalizatorów bazujących na Nb_2O_5 jest znacznie niższa niż tych osadzonych na Al_2O_3 i SiO_2 (tlenki M/ Nb_2O_5 mają charakter kwasowo-zasadowy, M= Li, Na, K, Rb, Cs). Oprócz tlenków, jako nośniki dla metali alkalicznych wykorzystano także mezoporowate sita molekularne MCM-41, których wysoka powierzchnia właściwa i duży rozmiar porów były parametrami sprzyjającymi dla reakcji prowadzonych z udziałem dużych cząsteczek reagentów. Nowością było zastosowanie materiału niobokrzemianowego NbMCM-41 [Załącznik 4 – prace 31, 38]. Najważniejszym odkryciem w zakresie charakterystyki materiałów M/NbMCM-41 było udowodnienie, że niob w szkieletcie sita NbMCM-41 pełni rolę promotora strukturalnego, który w dużym stopniu zabezpiecza przed zaburzeniami w strukturze materiału MCM-41 pod wpływem działania metali alkalicznych. Załamanie struktury MCM-41 stwierdzono po modyfikacji materiałów krzemionkowych. Podobnie jak w przypadku tlenku niobu, także dla materiałów M/NbMCM-41 stwierdzono występowanie oddziaływań pomiędzy niobem zlokalizowanym w szkieletcie nośnika a metalami alkalicznymi. Świadczy o tym np. zaobserwowana wulkaniczna zależność selektywności do MCP (metylocyklopentenon – produkt powstający na zasadowych centrach Brønsteda) w reakcji cyklizacji acetyloacetanu od natury metalu alkalicznego. Różne oddziaływanie NbMCM-41 – metal alkaliczny w zależności od rodzaju metalu decyduje o różnej sile chemisorpcji reagenta i jego dalszych przemianach. Wyniki reakcji Knoevenagela kondensacji benzaldehydu z różnymi estrami metylowymi z udziałem katalizatorów tlenkowych potwierdziły, że modyfikacja SiO_2 i Al_2O_3 metalami alkalicznymi prowadzi do wyraźnego wzrostu zasadowości katalizatora (szczególnie w przedziale $9 \leq \text{pKa} \leq 10.7$). Z drugiej strony wprowadzenie Li, Na, K, Rb bądź Cs na powierzchnię Nb_2O_5 obniża aktywność katalizatora w porównaniu z nośnikiem (w przedziale $9 \leq \text{pKa} \leq 10.7$). Stąd też w reakcji kondensacji 2-nitrobenzaldehydu i 4-nitrobenzaldehydu z acetylooctanem etylu (reakcji prowadzącej do otrzymania produktów pośrednich w syntezie 1,4-dihydropirydiny) z zastosowaniem katalizatorów tlenkowych Nb_2O_5 , SiO_2 i Al_2O_3 modyfikowanych metalami alkalicznymi najbardziej atrakcyjnymi okazały się materiały K/ SiO_2 i K/ Al_2O_3 . Ze względu na silnie zasadowy charakter

powierzchni są one aktywnymi i selektywnymi katalizatorami w syntezie 1,4-dihydropirydiny. Z kolei spośród mezoporowatych sit molekularnych (krzemionkowych i niobokrzemianowych), NbMCM-41 modyfikowane metalami alkalicznymi okazały się bardzo atrakcyjnymi katalizatorami w reakcji kondensacji Knoevenagela [Załącznik 4 – prace 31, 38]. Szczególnie wartym uwagi, ze względu na zarejestrowaną 100 % selektywność do produktu reakcji Knoevenagela (przy ok. 85% konwersji po 4 h reakcji w 413 K), w reakcji między benzaldehydem a acetylooctanem etylu, okazał się katalizator Rb/NbMCM-41. Katalizator ten poddano dalszym badaniom i zastosowano w reakcji izomeryzacji eugenolu [Załącznik 4 – praca 38]. Materiał Rb/NbMCM-41, o najwyższej zasadowości powierzchni spośród M/NbMCM-41, okazał się bardzo atrakcyjnym katalizatorem dla tej reakcji. Cechował się on najwyższą aktywnością, zarówno gdy reakcja prowadzona była w tradycyjnym reaktorze (72 % konwersji, 90% selektywności do trans-izomeru po 10 h reakcji w 343 K), jak i z zastosowaniem łaźni ultradźwiękowej (90 % konwersji, 90% selektywności do trans-izomeru w 343 K). Warto zaznaczyć, że z wykorzystaniem typowego katalizatora tego procesu – KOH, uzyskano zaledwie 12 % konwersji eugenolu w tych samych warunkach reakcji. Zatem jednym z najciekawszych odkryć w zakresie badań katalizatorów modyfikowanych metalami alkalicznymi było stwierdzenie, że użycie Rb/NbMCM-41 w reakcji izomeryzacji eugenolu metodą ultradźwiękową może stanowić alternatywę dla tradycyjnej metody otrzymywania izoeugenolu i co ważne, zastosowana metoda jest środowiskowo przyjazna.

Kolejnym krokiem była zmiana sposobu modyfikacji materiałów mezoporowatych MCM-41 poprzez przyłączenie aminowych grup organicznych w kanałach mezoporowatego sita molekularnego [Załącznik 4 – prace 32, 40, 46]. Dokonano tego metodą posyntezyową „graftingu” (zaszczepienia) z użyciem różnego typu organotrialkoksykrzemianów (różniących się liczbą atomów azotu i długością łańcucha) zawierających grupy aminowe. Zastosowano następujące związki organiczne: 3-aminopropylotrimetoksylan (APMS), [3-(2-Aminoetylamino)propylotrimetoksylan (2APMS) lub 3-[2-(2-Aminoetyloamino)etyloamino]propylotrimetoksylan (3 APMS).

W porównaniu z metodą impregnacji metalami alkalicznymi, metoda graftingu pozwala na silniejsze zakotwiczenie fazy odpowiedzialnej za zasadowość powierzchni katalizatora. Nowością w stosunku do prowadzonych już badań w tym zakresie było zastosowanie jako nośników sit molekularnych MCM-41 zawierających w szkielecie heteroatom (T= Al lub Nb), różniących się właściwościami kwasowymi powierzchni [Załącznik 4 – praca 40]. Nowym elementem było również zbadanie wpływu rodzaju organokrzemianu (I, II, bądź III- rzędowa grupa aminowa) na aktywność otrzymanych katalizatorów w reakcjach wymagających katalizatorów zasadowych. Największym osiągnięciem prowadzonych badań było określenie sposobu, w jaki zakotwicza się organokrzemian (APMS, 2APMS, 3APMS) w zależności od długości łańcucha. Stwierdzono (badania FTIR), że grafting zachodzi w wyniku oddziaływania pomiędzy grupami silanolowymi OH z nośnika i grupami CH₃O- z APMS. Ponadto wykazano, że w przypadku 2APMS i 3APMS tylko jedna grupa CH₃O- bierze udział w chemicznym oddziaływaniu z nośnikiem. Zastosowanie dłuższego łańcucha organicznego (2APMS, 3 APMS) i utworzenie wiązania wodorowego pomiędzy powierzchniowymi grupami silanolowymi a NH₂ prowadzi do spadku mocy zasadowej grup aminowych. Informują o tym wyniki reakcji Knoevenagela. Aktywność w tym procesie maleje w następującym szeregu APMS/AlMCM-41 > 2APMS/AlMCM-41 > 3APMS/AlMCM-41. Obok spadku mocy zasadowej grup NH₂, wpływ na to ma również ograniczenie w dostępie reagentów do grup aminowych ze wzrostem długości łańcucha. Jednocześnie wykazano, że obecność heteroatomu w szkielecie MCM-41 prowadzi do wzrostu aktywności katalizatora w reakcji Knoevenagela (APMS/AlMCM-41 > APMS/NbMCM-41 >> APMS/MCM-41). Obecność centrów kwasowych na powierzchni nośników (AlMCM-41 > NbMCM-41) wpływa na zwiększenie zasadowości grup aminowych. Oprócz tego, że badane katalizatory wykazały się wysoką aktywnością w ważnej przemysłowo reakcji Knoevenagela (72% konwersji dla APMS/NbMCM-41 i 97% konwersji dla APMS/AlMCM-41 po 1 h reakcji między benzaldehydem a acetylooctanem etylu w 393 K), to okazały się również atrakcyjne w innych reakcjach przebiegających z udziałem katalizatorów zasadowych. Ciekawym odkryciem było stwierdzenie aktywności materiału APMS/AlMCM-41, cechującego się najwyższą zasadowością spośród badanych materiałów, w reakcji izomeryzacji safrolu [Załącznik 4 – praca 46]. Produkt tej reakcji - izosafrol stosowany jest jako surowiec w przemyśle perfumeryjnym. Z udziałem katalizatora APMS/AlMCM-41 uzyskano 85% konwersji safrolu po 9h reakcji w 433 K i 95% konwersji po 10 h reakcji w 453 K (z zastosowaniem dimetylofuranu jako rozpuszczalnika). Istotne jest również to, że katalizator mógł być używany w reakcji kilkakrotnie bez spadku jego aktywności. Kolejnym interesującym odkryciem było stwierdzenie aktywności katalizatora bazującego na matrycy niobokrzemianowej APMS/NbMCM-41 w reakcji addycji Michaela [Załącznik 4 – praca 32] pomiędzy imidazolem a akrylanem etylu w kierunku otrzymania pochodnych imidazolu, stosowanych w przemyśle farmaceutycznym. Reakcja nie wymagała zastosowania rozpuszczalnika, co dodatkowo zwiększa jej atrakcyjność dla praktycznego zastosowania. Reakcję prowadzono w 333 K w tradycyjnym reaktorze i w łaźni ultradźwiękowej. W obu przypadkach katalizator APMS/NbMCM-41 okazał się aktywniejszy w porównaniu z APMS/MCM-41. Dla APMS/NbMCM-41 uzyskano 95% konwersji imidazolu dla reakcji prowadzonej w tradycyjnym reaktorze, natomiast zastosowanie ultradźwięków zwiększało aktywność katalizatora i pozwalało na uzyskanie 98% konwersji, przy 100% selektywności do N-podstawionego imidazolu. Otrzymane wyniki pozwalają na wyciągnięcie wniosku, że katalizatory APMS/AlMCM-41 i APMS/NbMCM-41 mogą z powodzeniem zastąpić tradycyjne katalizatory procesu, odpowiednio,

izmeryzacji safrolu (tradycyjnie prowadzonego z zastosowaniem KOH w etanolu) i otrzymywania pochodnych imidazolu (reakcji tradycyjnie prowadzonej w mieszaninie NaOH/EtOH).

Podsumowując, swoje osiągnięcia w zakresie badań nad katalizatorami zasadowymi stosowanymi w reakcjach otrzymywania wysokogatunkowych chemikaliów zaliczam:

1. Wykazanie istnienia silnych oddziaływań metal-nośnik w przypadku tlenku niobu oraz NbMCM-41 modyfikowanych metalami alkalicznymi, które wpływają na właściwości kwasowo-zasadowe otrzymanych katalizatorów.
2. Odkrycie, że niob w szkielecie sita NbMCM-41 pełni rolę promotora strukturalnego, który w dużym stopniu zabezpiecza przed zaburzeniami w strukturze materiału MCM-41 pod wpływem działania metali alkalicznych.
3. Odkrycie, że materiał Rb/NbMCM-41 jest atrakcyjnym katalizatorem reakcji Knoevenagela i izomeryzacji eugenolu.
4. Wykazanie, że obecność heteroatomu w szkielecie MCM-41 (T = Al lub Nb) prowadzi do wzrostu aktywności katalizatora modyfikowanego metodą graftingu organokrzemianami (APMS) w reakcji Knoevenagela (APMS/AlMCM-41 > APMS/NbMCM-41 >> APMS/MCM-41).
5. Wyjaśnienie, w jaki sposób następuje zakotwiczenie organokrzemianu w porach MCM-41 w zależności od długości łańcucha i liczby grup aminowych i jak wpływa to na właściwości i aktywność otrzymanych katalizatorów.
6. Odkrycie, że katalizatory APMS/AlMCM-41 i APMS/NbMCM-41 mogą z powodzeniem zastąpić tradycyjne katalizatory procesu, odpowiednio, izmeryzacji safrolu i otrzymywania pochodnych imidazolu.

Grzegorz Józowski