UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI

WYDZIAŁ CHEMII
ZAKŁAD TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

STRESZCZENIE PRACY DOKTORSKIEJ

Wieloskładnikowe układy tlenkowe pochodzenia hydrotalkitowego w roli katalizatorów wybranych procesów środowiskowych

Sylwia Górecka

Promotor pracy: Prof. dr hab. Lucjan Chmielarz

Zanieczyszczenia atmosfery takie jak związki azotu czy lotne związki organiczne stanowią poważne zagrożenie dla środowiska i człowieka, zwłaszcza w dobie prężnie rozwijającego się sektora przemysłowego oraz ze względu na zwiększający się udział zanieczyszczeń pochodzących z transportu i gospodarstw domowych. Omawiane grupy związków w atmosferze przyczyniają się do powstawania kwaśnych deszczy, niszczenia warstwy ozonowej w sposób bezpośredni oraz pośredni (w wyniku oddziaływania z innymi substancjami), a także do powstawania smogu. Skutki zanieczyszczenia powietrza, a zwłaszcza powstawania smogu, odczuwalne są szczególnie w dużych aglomeracjach miejskich, gdzie coraz częściej dochodzi do przekroczenia norm emisji. W celu zmniejszenia ilości zanieczyszczeń dostających się do atmosfery stosuje się liczne rozwiązania polegające na stosowaniu filtrów, adsorbentów lub reakcji prowadzących do utlenienia/redukcji lub rozkładu poszczególnych cząsteczek. Jedne z najlepszych rezultatów otrzymywane są w przypadku zastosowania reakcji katalitycznych, które pozwalają na znaczną konwersję zanieczyszczeń do mniej szkodliwych lub neutralnych dla środowiska produktów. Do szczególnie obiecujących reakcji należą: selektywna katalityczna redukcja tlenków azotu do azotu (NH_3-SCR), selektywne katalityczne utlenianie amoniaku do azotu (NH_3-SCO) oraz dopalanie lotnych związków organicznych do dwutlenku węgla i pary wodnej.

Przykładem katalizatorów możliwych do zastosowania w wymienionych procesach są wieloskładnikowe układy tlenkowe pochodzenia hydrotalkitowego. Układy te cechują się wysoką stabilnością termiczną, homogeniczną dystrybucją fazy aktywnej oraz stosunkowo

dużą powierzchnią właściwą. W toku badań materiały te otrzymywano w wyniku kalcynacji materiałów hydrotalkitowych o zróżnicowanym składzie matrycy magnezowo-glinowej lub cynkowo-glinowej. Pierwszym etapem badań była optymalizacja składu chemicznego oraz zbadanie wpływu stosunku kationów M^{2+}/M^{3+} na strukturę krystaliczną prekursorów. W przypadku materiałów magnezowo-glinowych nie zaobserwowano obecności dodatkowych faz na etapie syntezy, natomiast w przypadku materiałów cynkowo-glinowych obserwowano wyraźne formowanie fazy ZnO obok fazy hydrotalkitowej wraz ze wzrostem zawartości cynku w materiale. Na tej podstawie określono optymalny stosunek kationów M^{2+}/M^{3+} w matrycy materiału. Kolejny krok stanowiła modyfikacja składu polegająca na częściowym zastąpieniu magnezu lub cynku przez inne metale dwuwartościowe: kobalt, mangan i miedź.

Szczególną uwagę poświęcono badaniom procesu rozkładu termicznego prekursorów. Metody wykorzystane w tym celu (wysokotemperaturowa proszkowa dyfrakcja rentgenowska oraz termograwimetria) pozwoliły na zaobserwowanie zjawisk zachodzących podczas kalcynacji, Zaobserwowano, że materiały o matrycy Mg-Al oraz Zn-Al znacząco różnią się dynamiką procesu rozkładu struktury warstwowej. W przypadku prekursorów magnezowo-glinowych proces ten następował stopniowo, dzięki czemu możliwe było wyraźne rozróżnienie poszczególnych etapów: (i) dehydratacja przestrzeni międzywarstwowej oraz wydzielenie wody związanej fizycznie na powierzchni materiału, (ii) dehydroksylacja warstw brucytopodobnych oraz (iii) rozkład anionów międzywarstwowych. Pierwszy etap (i) nie prowadzi do zniekształcenia struktury warstwowej natomiast kolejne etapy (ii) i (iii) prowadzą do stopniowego zmniejszenia odległości międzywarstwowej oraz zniekształcenia komórki elementarnej w wyniku rozkładu warstw brucytopodobnych. Analiza wyników otrzymanych dla prekursorów o matrycy cynkowo-glinowej wykazała, że materiały te znacznie szybciej ulegają rozkładowi, a wyraźne rozróżnienie poszczególnych etapów nie jest jednoznacznie możliwe. W obu przypadkach rozkład termiczny prowadzi do formowania układów tlenkowych, których struktura w znacznym stopniu zależy od temperatury – w niższych temperaturach (ok. 600°C) możliwe jest otrzymanie prostych układów tlenkowych typu MgO lub ZnO, natomiast w wyższych temperaturach (ok. 800°C) dochodzi do formowania złożonych faz tlenkowych – spineli o strukturze AB_2O_4 (A – M^{2+}, B – M^{3+}). W obu przypadkach kationy magnezu lub cynku mogą być częściowo podstawiane kationami miedzi, manganu lub kobaltu.

Na podstawie analizy termicznej wybrano temperatury kalcynacji 600, 700 i 800°C, które pozwoliły na otrzymanie układów tlenkowych o zróżnicowanej strukturze fazowej. Materiały te różniły się nie tylko pod względem struktury krystalicznej, ale również pod

względem własności teksturalnych oraz redukująco-utleniających. Układy otrzymane na bazie matrycy magnezowo-glinowej cechowały się znacznie większą powierzchnią właściwą (rząd wielkości) niż materiały na bazie matrycy cynkowo-glinowej. Zależności te wynikały ze struktury materiału – wielkości krystalitów wyznaczone z wykorzystaniem równania Debaya-Sherrera pozwoliły zauważyć, że materiały Zn-Al cechowały się znacznie większym rozmiarem krystalitów niż materiały Mg-Al, co związane było bezpośrednio z znacznym obniżeniem powierzchni właściwej. Jednocześnie zaobserwowano, że wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji wzrasta stopień krystaliczności. Prawidłowość tę obserwowano dla obu serii materiałów niezależnie od ich składu chemicznego. Kolejną cechą różnicującą materiały otrzymane w różnych temperaturach kalcynacji były własności redukująco-utleniające. Badania z wykorzystaniem spektroskopii rozproszonego odbicia (UV-VIS-DRS) pozwoliły zauważyć, że zwiększenie temperatury rozkładu termicznego sprzyja zwiększeniu różnorodności form agregacji metali na powierzchni materiału, co z kolei wpływało na zwiększenie redukowalności materiałów (poprzez przesunięcie maksimum redukcji w kierunku niższych temperatur). Zarówno wzrost różnorodności form agregacji metali, jak i wzrost redukowalności związane są z częściowym podstawieniem kationów magnezu i cynku przez kationy miedzi, manganu lub kobaltu w pozycjach węzłowych układów spinelowych. Potwierdzeniem tych obserwacji były dodatkowe badania przeprowadzone z wykorzystaniem metod woltamperometrii cyklicznej oraz magnetometrii wibracyjnej. Obie techniki pozwalają zaobserwować podstawienia kationów cynku i magnezu przez kationy Cu^{2+}, Mn^{2+} oraz Co^{2+} w odpowiednich pozycjach węzłowych spinelu. Ze względu na charakter reakcji dla których projektowano omawiane układy tlenkowe obserwowane zależności pozwalały przypuszczać, że obecność fazy spinelowej może wpłynąć na zwiększenie aktywności katalitycznej materiałów kalcynowanych w 800°C względem układów otrzymanych w niższych temperaturach.

Ostatnią część pracy poświęcono badaniom aktywności katalitycznej otrzymanych układów tlenkowych w reakcjach selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu do azotu, selektywnego katalitycznego utleniania amoniaku do azotu oraz utleniania metanolu do dwutlenku węgla i pary wodnej. Wszystkie badane materiały cechowały się wysoką aktywnością katalityczną Zgodnie z wcześniejszymi przypuszczeniami materiały kalcynowane w 800°C pozwalały na osiągnięcie maksimum konwersji amoniaku oraz metanolu w niższym zakresie temperaturowym niż materiały kalcynowane w 600°C lub 700°C (dot. reakcji NH_3-SCO oraz utleniania metanolu). W przypadku reakcji selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu do azotu otrzymane wyniki były porównywalne dla

wszystkich materiałów a stopień konwersji NO przekraczał 60%. Brak całkowitej konwersji NO spowodowany był występowaniem reakcji konkurencyjnej – utleniania amoniaku. Wybrane materiały dodatkowo impregnowano cerem w celu zwiększenia własności utleniających. Przeprowadzone testy pozwoliły na zwiększenie aktywności materiałów modyfikowanych w reakcjach NH_3-SCO oraz NH_3-SCR. Porównanie wyników otrzymanych dla obu reakcji pozwoliło zauważyć, że otrzymane układy tlenkowe z powodzeniem mogą być zastosowane w celu jednoczesnego ograniczenia emisji amoniaku i tlenków azotu w obrębie jednego reaktora. Na podkreślenie zasługuje również fakt, że wieloskładnikowe układy tlenkowe badane w ramach pracy doktorskiej cechowały się wysoką selektywnością do pożądanych produktów reakcji.

Dorobek naukowy

Publikacje oryginalne:

1. Pamin, K.; Tabor, E.; **Górecka, S.**; Kubiak, W.W.; Rutkowska-Żbik, D.; Połtowicz, J. Three generations of cobalt porphyrines as catalysts in the oxidation of cycloalkanes. *ChemSusChem* 2019, *12*, 684-691 (IF_5=7,411)
2. Rutkowska, M.; Duda, M.; Macina, D; **Górecka, S.**; Dębek, R.; Moreno, J. M.; Chmielarz, L. Mesoporous Beta zeolite functionalisation with FexCry oligocations; catalytic activity in the NH_3-SCO process. *Microporous and Mesoporous Materials* **2019**, *278*, 1-13 (IF_5=3,538)
3. Chlebda, D. K.; Stachurska, P.; Jędrzejczyk, R.; Kuterasiński, Ł.; Dziedzicka, A.; **Górecka, S.**; Chmielarz, L.; Łojewska, J.; Sitarz, M.; Jodłowski, P. DeNOx Abatement over sonically prepared iron-substituted Y, USY and MFI zeolite catalysts in lean exhaust gas conditions. *Nanomaterials* **2018**, *8* (1), 21. (IF_5=3,811)
4. Świętosławski, M.; Pacek, J.; Lis, M.; Marszałowicz, W.; **Górecka, S.**; Molenda, M. Stability of Li_2MSiO_4(M = Mn, Co) in the carbon coating process. *Solid State Ionics* **2018**, *320*, 221–225. (IF_5=2,607)
5. Dziembaj, R.; Chojnacka, A.; Piwowarska, Z.; Gajewska, M.; Świętosławski, M.; **Górecka, S.**; Molenda, M. Comparative study of Co-rich and Ce-rich oxide nanocatalysts ($Co_xCe_{1-x}O_y$) for low-temperature total oxidation of methanol. *Catal. Today* **2018**, (w druku). (IF_5=4,504)
6. Radko, M.; Kowalczyk, A.; Bidzińska, E.; Witkowski, S.; **Górecka, S.**; Wierzbicki, D.; Pamin, K.; Chmielarz, L. Titanium dioxide doped with vanadium as effective

catalyst for selective oidation of diphenyl sulfide to diphenyl sulfonate. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2018**, *132* (3), 1471–1480. (IF_5=1,917)

7. **Basąg, S.**; Kovanda, F.; Piwowarska, Z.; Kowalczyk, A.; Pamin, K.; Chmielarz, L. Hydrotalcite-derived Co-containing mixed metal oxide catalysts for methanol incineration: role of cobalt content, Mg/Al ratio and calcination temperature. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2017**, *129* (3), 1301–1311. (IF_5=1,917)
8. **Basąg, S.**; Kocoł, K.; Piwowarska, Z.; Rutkowska, M.; Baran, R.; Chmielarz, L. Activating effect of cerium in hydrotalcite derived Cu–Mg–Al catalysts for selective ammonia oxidation and the selective reduction of NO with ammonia. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2017**, *121* (1), 225–240. (IF_5=1,407)
9. Rutkowska, M.; Pacia, I.; **Basąg, S**.; Kowalczyk, A.; Piwowarska, Z.; Duda, M.; Tarach, K. A.; Góra-Marek, K.; Michalik, M.; Diaz, U.; et al. Catalytic performance of commercial Cu-ZSM-5 zeolite modified by desilication in NH_3-SCR and NH_3-SCO processes. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *246*, 193–206. (IF_5=3,538)
10. Jodłowski, P. J.; Kuterasiński, Ł.; Jędrzejczyk, R. J.; Chlebda, D. K.; Gancarczyk, A.; **Basąg, S.**; Chmielarz, L. DeNOx abatement modelling over sonically prepared copper USY and ZSM5 structured catalysts. *Catalysts* **2017**, *7* (7), 205. (IF_5=3,873)
11. Macina, D.; Opioła, A.; Rutkowska, M.; **Basąg, S.**; Piwowarska, Z.; Michalik, M.; Chmielarz, L. Mesoporous silica materials modified with aggregated transition metal species (Cr, Fe and Cr-Fe) in the role of catalysts for selective catalytic oxidation of ammonia to dinitrogen. *Mater. Chem. Phys.* **2017**, *187*, 60–71. (IF_5=2,296)
12. **Basąg, S.**; Piwowarska, Z.; Kowalczyk, A.; Węgrzyn, A.; Baran, R.; Gil, B.; Michalik, M.; Chmielarz, L. Cu-Mg-Al hydrotalcite-like materials as precursors of effective catalysts for selective oxidation of ammonia to dinitrogen - the influence of Mg/Al ratio and calcination temperature. *Appl. Clay Sci.* **2016**, *129*, 122–130. (IF_5=3,616)
13. Tabor, E.; Połtowicz, J.; Pamin, K.; **Basąg, S.**; Kubiak, W. W. Influence of substituents in meso-aryl groups of iron μ-oxo porphyrins on their catalytic activity in the oidation of cycloalkanes. *Polyhedron* **2016**, *119*, 342–349. (IF_5=1,870)
14. Pamin, K.; Połtowicz, J.; Prończuk, M.; **Basąg, S.**; Maciejewska, J.; Kryściak-Czerwenka, J.; Tokarz-Sobieraj, R. Hydroxylation of phenol by hydrogen peroxide catalyzed by heteropoly compounds in presence of glycerol as green solvent. *Catal. Today* **2015**, *257*, 80–85. (IF_5=4,504)

15. Pamin, K.; Prończuk, M.; **Basąg, S.**; Kubiak, W. W.; Sojka, Z.; Połtowicz, J. A new hybrid porphyrin-heteropolyacid material: synthesis, characterization and investigation as catalyst in Baeyer-Villiger oxidation. Synergistic effect. *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, *59*, 13–16. (IF_5=1,506)
16. Wierzbicki, D.; Dębek, R.; Szczurowski, J.; **Basąg, S.**; Włodarczyk, M.; Motak, M.; Baran, R. Copper, cobalt and manganese: modified hydrotalcite materials as catalysts for the selective catalytic reduction of NO with ammonia. The influence of manganese concentration. *Comptes Rendus Chim.* **2015**, *18* (10), 1074–1083. (IF_5=1,699)

Współautorstwo rozdziału:

1. Lucjan Chmiearz, **Sylwia Górecka** *Calcinated hydrotalcite-like materials as catalysts for the selected environmental processes*, w: Advances in Environmental Research pod red. Justina A. Danielsa, Wyd. Nova Science Publishers, New York, **2018**