



UNIwersytet Jagielloński  
w Krakowie

Streszczenie rozprawy doktorskiej pt.

**„Funkcjonalizacja mezoporowatych materiałów  
krzemianowych dla potrzeb wybranych  
procesów katalizy środowiskowej”**

Daniel Macina

Promotor: prof. dr hab. Lucjan Chmielarz

Mezoporowate sita krzemionkowe, ze względu na bardzo dużą powierzchnię właściwą i całkowitą objętość porów, jak również ściśle zdefiniowaną strukturę porowatą i stosunkowo wysoką stabilność termiczną, hydrotermiczną oraz mechaniczną, są bardzo interesującymi materiałami stosowanymi w wielu gałęziach przemysłu (między innymi jako adsorbenty lub nośniki w układach katalitycznych). Niestety, czysto krzemionkowe materiały mezoporowate nie wykazują własności jonowymiennych, dlatego modyfikacja ich powierzchni polegająca na wprowadzeniu fazy aktywnej w formie jednorodnej jest znacznie utrudniona.

Do tej pory funkcjonalizacja nośników krzemionkowych dla zastosowań w katalizie polegała głównie na generowaniu właściwości kwasowych poprzez wprowadzanie do struktury ścianek lub osadzanie na ich powierzchni heteroatomów (np. Al), bądź też depozycję na powierzchni jonów metali przejściowych. Z drugiej strony, istnieje duża grupa procesów chemicznych katalizowanych przez klastry lub krystality tlenków metali (np. selektywne utlenianie amoniaku do azotu i pary wodnej). W przypadku tych procesów niewielka powierzchnia właściwa stosowanych powszechnie katalizatorów tlenkowych często ogranicza ich efektywność. Rozwiązaniem tego problemu może być depozycja odpowiednich klastrów tlenkowych na wysokopowierzchniowych mezoporowatych sitach krzemionkowych, co powinno umożliwić zwiększenie powierzchni fazy aktywnej w porównaniu do tradycyjnych katalizatorów tlenkowych oraz wyeliminować (lub znacząco zmniejszyć) ograniczenia dyfuzyjne mogące występować w czasie transportu reagentów przez złożę katalizatora.

Z tego względu głównym celem badań podjętych w ramach realizacji niniejszej pracy doktorskiej było opracowanie innowacyjnej metody syntezy wysokopowierzchniowych katalizatorów tlenkowych na bazie mezoporowatych sit krzemionkowych, w których faza aktywna katalitycznie będzie występować w formie jednorodnych agregatów tlenków metalu wysoce zdyspergowanych na powierzchni nośnika. Jako podstawę układów katalitycznych użyto mezoporowate krzemionki typu SBA-15, MCF i HMS. Materiały te, charakteryzujące się dużą stabilnością termiczną i mechaniczną, zostały wybrane w celu zbadania wpływu porowatości nośnika na właściwości fizykochemiczne otrzymanych katalizatorów. Z kolei jako prekursory nanometrycznych agregatów tlenkowych użyto jedno- (np. glinowe, żelazowe) lub wieloskładnikowe (np. glinowo-żelazowe, chromowo-żelazowe) oligokationy metali.

W celu realizacji przedstawionego problemu badawczego zaproponowano procedurę syntezy nanostrukturalnych układów katalitycznych, która obejmowała w pierwszym etapie funkcjonalizację powierzchni krzemionki ugrupowaniami kwasowymi poprzez zakotwiczenie odpowiednich organosilanów (3-tiopropylotrimetoksylsilanu lub 2-cyjanoetylotrietoksylsilanu),

a następnie utlenienie fragmentów tiopropylowych lub cyjanoetylowych do ugrupowań sulfonopropylowych lub karboksyetylowych. Pozwoliło to wygenerować właściwości jonowymienne na powierzchni nośników, dzięki czemu możliwe stało się osadzenie na niej w kolejnym etapie oligokationów metali (zarówno mono-, jak i bimetalicznych) metodą wymiany jonowej. W celach porównawczych przeprowadzono także syntezę referencyjnych materiałów katalitycznych na bazie niemodyfikowanej krzemionki (z pominięciem funkcjonalizacji powierzchni ugrupowaniami kwasowymi). Otrzymane w ten sposób prekursorzy katalityczne poddawano kalcynacji, w trakcie której dochodziło do utlenienia węglowodorowych fragmentów organosilanów oraz rozkładu wprowadzonych oligokationów do stabilnych termicznie tlenkowych agregatów metali.

Właściwości fizykochemiczne próbek nośników oraz otrzymanych układów katalitycznych (w tym także materiałów referencyjnych) określono za pomocą wielu technik badawczych, takich jak: niskotemperaturowa sorpcja N<sub>2</sub>, XRD, DRIFT, TG, analiza CHNS, SEM-EDS, STEM-HAADF z analizą EDX, <sup>27</sup>Al MAS NMR, UV-vis-DRS, spektroskopia Mössbauera, TPR-H<sub>2</sub>, TPD-NH<sub>3</sub> oraz FTIR z zastosowaniem cząsteczek sond (pirydyny i CO).

Przeprowadzona charakterystyka fizykochemiczna pozwoliła potwierdzić uzyskanie regularnej struktury porowatej nośników oraz bardzo wysoką efektywność funkcjonalizacji ich powierzchni ugrupowaniami kwasowymi, jak również skuteczną depozycję oligokationów metali na powierzchni krzemionki. W oparciu o uzyskane wyniki badań wykazano pozytywny wpływ modyfikacji powierzchni nośników przed wprowadzeniem oligokationów metali na właściwości katalityczne otrzymanych materiałów w procesach środowiskowych takich jak:

- 1) selektywna katalityczna redukcja NO<sub>x</sub> amoniakiem (DeNO<sub>x</sub>),
- 2) selektywne katalityczne utlenianie amoniaku do azotu (NH<sub>3</sub>-SCO),
- 3) dehydratacja metanolu do eteru dimetylowego (MTD).

Ponadto, zaobserwowano wyraźny wpływ zawartości metalu w próbce oraz składu chemicznego wprowadzanych oligokationów na aktywność katalityczną w wymienionych powyżej procesach. Nie stwierdzono natomiast istotnego wpływu porowatości nośnika na aktywność otrzymanych materiałów.

Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, że przedstawiona w pracy nowatorska ścieżka modyfikacji mezoporowatych sit krzemionkowych stanowi obiecującą metodę syntezy nanostrukturalnych katalizatorów tlenkowych. Biorąc pod uwagę ilość możliwych struktur

oligokationów metali oraz dużą różnorodność mezoporowatych materiałów krzemionkowych opisanych w literaturze naukowej można przypuszczać, że zaproponowana metoda syntezy może dać w przyszłości szansę na jej wykorzystanie do opracowania nowych, efektywnych katalizatorów dla szeregów istotnych procesów chemicznych.

We wstępie literaturowym przedstawiono genezę oraz ogólny podział materiałów porowatych. Omówiono także ich zastosowanie, po czym dokonano przeglądu mezoporowatych sit krzemionkowych z uwzględnieniem metod ich syntezy i modyfikacji. Zaprezentowano również szczegółową analizę katalizatorów powszechnie stosowanych w badanych w pracy procesach środowiskowych. Następnie przedstawiono opis zastosowanych metod syntezy mezoporowatych nośników krzemionkowych oraz modyfikacji ich powierzchni. W pracy zawarto także szczegółowy opis przeprowadzonych eksperymentów oraz wyniki badań własnych. Na końcu przedstawiono podsumowanie zawierające najważniejsze wnioski z przeprowadzonych badań.

Wyniki badań realizowanych w ramach niniejszej pracy doktorskiej zostały wykorzystane do przygotowania czterech manuskryptów publikacji naukowych w międzynarodowych czasopismach:

1. M. Rutkowska, **D. Macina**, N. Mirocha-Kubień, Z. Piwowarska, L. Chmielarz, *Hierarchically structured ZSM-5 obtained by desilication as new catalyst for DME synthesis from methanol*, Applied Catalysis B: Environmental 174-175 (2015) 336-343, **IF = 8,328**.
2. **D. Macina**, Z. Piwowarska, K. Góra-Marek, K. Tarach, M. Rutkowska, V. Girman, A. Błachowski, L. Chmielarz, *SBA-15 loaded with iron by various methods as catalyst for DeNOx process*, Materials Research Bulletin 78 (2016) 72-82, **IF = 2,435**.
3. **D. Macina**, Z. Piwowarska, K. Tarach, K. Góra-Marek, J. Ryczkowski, L. Chmielarz, *Mesoporous silica materials modified with alumina polycations as catalysts for the synthesis of dimethyl ether from methanol*, Materials Research Bulletin 74 (2016) 425-435, **IF = 2,435**.
4. **D. Macina**, A. Opióła, M. Rutkowska, S. Basąg, Z. Piwowarska, M. Michalik, L. Chmielarz, *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*, Materials Chemistry and Physics 187 (2017) 60-71, **IF = 2,101**.