



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

„Katalityczne utlenianie organicznych siarczków z użyciem H₂O₂ jako utleniacza”

mgr Marcelina Radko

Promotor: Prof. dr hab. Lucjan Chmielarz

Praca doktorska wykonana w Zespole Chemicznych Technologii
Środowiskowych w Zakładzie Technologii Chemicznej Wydziału Chemii
Uniwersytetu Jagiellońskiego

Kraków 2020

Praca doktorska pt. „Katalityczne utlenianie organicznych siarczków z użyciem H_2O_2 jako utleniacza” koncentruje się na analizie właściwości fizykochemicznych katalizatorów oraz fotokatalizatorów i ich wpływie na aktywność w procesie utleniania siarczków organicznych. Oprócz głównego założenia pracy, jakim było opracowanie skutecznych katalizatorów do utleniania siarczków organicznych za pomocą H_2O_2 jako środka utleniającego przy udziale promieniowania widzialnego i ultrafioletowego, kolejnym celem pracy było zaproponowanie optymalnych warunków procesu prowadzących do uzyskania pożądaných produktów z maksymalną wydajnością i selektywnością. Dodatkowo, przeprowadzono wstępne badania w kierunku rozpoznania mechanizmów utleniania siarczków organicznych. W pierwszym etapie badań zsyntetyzowano różne układy katalityczne – TiO_2 modyfikowany domieszkami metali (V, Fe, Au) oraz nośniki glinokrzemianowe domieszkowane tytanem. Otrzymane materiały zostały poddane dokładnej charakterystyce fizykochemicznej, następnie przebadano je jako katalizatory w procesie utleniania siarczków organicznych.

W przypadku serii TiO_2 modyfikowanej wanadem (uzyskanych metodą impregnacji pierwszej wilgotności) metal domieszkowano na powierzchni komercyjnego TiO_2 (P25). Wykazano, że wanad wprowadzony do TiO_2 był obecny głównie w postaci kationów monomerycznych w koordynacji tetraedrycznej, podczas gdy wzrost ilości osadzonego wanadu powodował tworzenie agregatów V_2O_5 . Ponadto udowodniono, że wprowadzenie wanadu znacznie zmodyfikowało właściwości katalityczne i fotokatalityczne próbek. Ten efekt jest prawdopodobnie związany z dwoma czynnikami: i) składem fazowym TiO_2 - stosunek rutyłu do anatazu, który zmienia się po obróbce termicznej próbek modyfikowanych wanadem - prekursorem przemiany fazowej (anatazu w rutil) oraz ii) formą i agregacją wanadu osadzonego na powierzchni TiO_2 - wysoce zdyspergowane monomeryczne kationy wanadu w koordynacji tetraedrycznej wydają się być znacznie bardziej aktywne w procesie utleniania siarczków organicznych niż większe agregaty V_2O_5 . Z drugiej strony stwierdzono, że TiO_2 domieszkowany innymi metalami (Fe, Sn, Zn) lub zsyntetyzowany metodą zol-żel jest mniej skutecznym katalizatorem w procesie utleniania siarczków. W prezentowanych badaniach stale pojawiającym się problemem był wpływ składu fazowego TiO_2 na jego aktywność katalityczną w procesie utleniania siarczków organicznych przy naświetlaniu promieniowaniem Vis/ UV. Aby określić wpływ składu fazowego tlenku tytanu (IV) na jego aktywność katalityczną i fotokatalityczną, zsyntetyzowano i przetestowano TiO_2 o różnym składzie fazowym. Wykazano, że optymalne właściwości katalityczne i fotokatalityczne uzyskano dla próbek TiO_2 zawierających jednocześnie zarówno fazę anatazową, jak i

rutylową. Najbardziej odpowiedni stosunek anatazu do rutyli konieczny do uzyskania skutecznych katalizatorów wynosi: 87–88,5% anatazu i 13–11,5% rutyli.

W pracy doktorskiej uwzględniono również badania nad rozpoznaniem mechanizmu utleniania siarczków organicznych w obecności układów TiO_2 . Badania te oparto na analizie wpływu rodników (O_2^\bullet i HO^\bullet) na efektywność procesu utleniania. W badaniach tych uwzględniono różne katalizatory oparte na TiO_2 o różnych składach fazowych oraz różne typy wygaszaczy rodników: metanol, tert-butanol i EDTA, w celu określenia wpływu rodników na wydajność utleniania. Wyniki badań procesu utleniania Ph_2S w obecności katalizatorów P25, TA0 (czysty rutil) i TA100 (czysty anataz) prowadzą do bardzo interesujących obserwacji i wskazują na złożony mechanizm procesu utleniania siarczku difenyli. Możliwe różnice między poszczególnymi etapami utleniania $\text{Ph}_2\text{S} \rightarrow \text{Ph}_2\text{SO}$ i $\text{Ph}_2\text{SO} \rightarrow \text{Ph}_2\text{SO}_2$ mogą być spowodowane częściowym „blokowaniem” centrów aktywnych przez cząsteczki siarczku, umożliwiając proces utleniania tylko do Ph_2SO . Jest to jedna z możliwych hipotez związanych z selektywnością procesu utleniania Ph_2S , która wymaga dodatkowych, bardziej szczegółowych badań w celu jego weryfikacji.

Jednym z ważnych czynników wpływających na aktywność układów katalitycznych w procesach utleniania związków organicznych jest ich duża powierzchnia właściwa. Z tego powodu w badaniach naukowych wiele uwagi poświęcono testowaniu wysokopowierzchniowych układów katalitycznych opartych na zeolitach zawierających tytan. Wyniki tych badań wskazują, że nie tylko duża powierzchnia, ale także rodzaj porowatej struktury zeolitów silnie wpłynęły na selektywność względem produktu utleniania siarczków organicznych (DMS oraz Ph_2S). Wyższa wydajność katalizatorów Ti-FER w konwersji DMS w porównaniu do konwersji Ph_2S wynika głównie z mniejszych rozmiarów cząsteczek DMS, które mogą przenikać do wąskich porów zeolitów, w których znajdują się miejsca aktywne. Pod wpływem promieniowania UV wydajność zarówno utleniania Ph_2S , jak i DMS wzrosła w obecności każdego katalizatora z serii Ti-FER. W przypadku utleniania Ph_2S pod wpływem promieniowania Vis i UV głównym produktem reakcji jest Ph_2SO . Efekt ten może być związany z obecnością głównie mikroporów w tych próbkach, które są zbyt małe, aby pomieścić duże cząsteczki Ph_2S , a zatem w tym przypadku utlenianie zachodzi prawdopodobnie tylko na zewnętrznej powierzchni ziaren katalizatora. W celu uniknięcia ograniczeń dyfuzyjnych badania rozszerzono na materiały zeolitowe o hierarchicznej strukturze porowatej, zawierające zarówno mikro-, jak i mezopory serii Ti-ITQ-6. W tym przypadku wydajność utleniania Ph_2S i DMS została znacznie poprawiona w porównaniu z reakcjami przeprowadzonymi w obecności katalizatorów serii Ti-FER. Efekt ten wyjaśniono

otwartą, porowatą strukturą katalizatorów Ti-ITQ-6, która pozwala na wewnętrzną dyfuzję dużej cząsteczki Ph₂S i jej produktów utleniania, w przeciwieństwie do serii Ti-FER, która charakteryzowała się obecnością mikroporów. Można zatem stwierdzić, że główna różnica we właściwościach katalitycznych i fotokatalitycznych materiałów Ti-ITQ-6 i Ti-FER związana jest z dostępnością powierzchni wewnętrznej, na której znajduje się większość miejsc aktywnych.

Kolejnym etapem pracy doktorskiej, dotyczącym materiałów zeolitowych, były badania koncentrujące się na rozpoznaniu mechanizmu utleniania siarczków organicznych. Wykazano, że zwiększona konwersja siarczków organicznych jest prawdopodobnie związana z obecnością miejsc fotoaktywnych w porowatej strukturze zeolitów. Oczywiście miejsca te były związane z kationami tytanu włączonymi do szkieletu zeolitu, a także małymi agregatami TiO₂.

Podsumowując, rozprawa doktorska przedstawia badania skutecznych katalizatorów do utleniania wybranych siarczków organicznych działających w warunkach naświetlania promieniowaniem UV i Vis. Ich aktywność katalityczna i fotokatalityczna była skorelowana z ich właściwościami fizykochemicznymi. Badania mechanizmu reakcji wykazały możliwe ścieżki konwersji substratów, a także kluczowe właściwości układów katalitycznych wpływające na ich aktywność i selektywność.