



Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

Wydział Chemii

Zakład Technologii Chemicznej

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

*Zastosowanie modyfikowanych naturalnych krzemianów warstwowych
w katalizie środowiskowej*

Andrzej Kowalczyk

Praca doktorska wykonana pod opieką Prof. Lucjana Chmielarza
w Zespole Chemicznych Technologii Środowiskowych

Kraków 2023

Krzemiany warstwowe, ze względu na swoje własności, a przede wszystkim różnorodne metody ich modyfikacji, stanowią niezwykle atrakcyjny surowiec dla różnych zastosowań, obejmujących również katalizę. Ogromny potencjał tej grupy materiałów z pewnością nie został jeszcze w pełni wykorzystany. Jedną z głównych ścieżek modyfikacji minerałów ilastych polega na ich interkalacji podpórkami krzemionkowymi z zastosowaniem organicznych surfaktantów i kosurfaktantów jako templatów podpórkotwórczych. Uzyskane w ten sposób materiały, nazywane porowatymi heterostrukturami gliniastymi – PCH (*porous clay heterostructures*), wykazują stosunkowo dużą powierzchnię właściwą i porowatość, stabilność termiczną i hydrotermiczną, powierzchniowe własności kwasowe i jonowymienne. Dlatego są niezwykle atrakcyjne do zastosowań w katalizie. Pomimo pewnego podobieństwa podpórkowania minerałów ilastych do syntezy materiałów krzemionkowych typu MCM-41, powtarzalność syntezy materiałów PCH pozostawia wiele wątpliwości. Jest to w dużej mierze spowodowane stosowaniem materiałów mineralnych o zróżnicowanych własnościach (skład chemiczny, wielkość agregatów mineralnych, potencjał jonowymienne, obecność zanieczyszczeń mineralnych, etc.).

Dlatego w pracy doktorskiej podjęto próbę rozpoznania kluczowych własności materiałów mineralnych i parametrów syntezy na jakość uzyskiwanych materiałów PCH. Badania naukowe prezentowane w niniejszej pracy skoncentrowane były na modyfikacji naturalnych glinokrzemianów warstwowych jako katalizatorów w wybranych procesach środowiskowych. Przeprowadzono ich modyfikacje w oparciu o naturalne zdolności użytych glinokrzemianów do wymiany kationów międzywarstwowych. W tym celu przeprowadzono syntezę wykorzystującą matryce porotwórcze, będące kationowymi i obojętnymi surfaktantami organicznymi. W celu utrwalenia wygenerowanych porów zastosowano związki organometaliczne krzemu, glinu, tytanu i cyrkonu, stanowiące czynniki podpórkotwórcze. Przeprowadzone badania obejmowały rozpoznanie wpływu alifatycznych kationowych i obojętnych surfaktantów, o różnej długości łańcucha węglowodorowego, na własności teksturalne uzyskiwanych podpórkowanych materiałów warstwowych. Celem modyfikacji właściwości chemicznych, w szczególności kwasowości powierzchniowej, zsyntezowano i przebadano materiały o podpórkach zawierających glin, tytan lub cyrkon wbudowany w amorficzną strukturę krzemionki.

Otrzymane materiały poddano charakteryzacji z zastosowaniem takich technik jak: proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD), fluorescencyjnej analizy rentgenowskiej (XRF), analizy elementarnej CHN (AE), niskotemperaturowej adsorpcji azotu, analiza termogravimetryczna (TGA), spektroskopii UV-Vis rozproszonego odbicia (UV-Vis-DRS),

temperaturowo programowanej desorpcji amoniaku (TPD-NH₃). Uzyskane materiały PCH były następnie modyfikowane metalami przejściowymi, takimi jak miedź i żelazo, które wprowadzono trzema metodami - klasyczną wymianą jonową, metodą impregnacyjną oraz metodą jonowej wymiany templatu. Modyfikacje te miały na celu aktywację właściwości katalitycznych materiałów PCH w procesie selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu amoniakiem (NH₃-SCR) oraz selektywnym katalitycznym utlenianiu amoniaku (NH₃-SCO). Uzyskane wyniki badań katalitycznych i fizykochemicznych, pozwoliły na określenie optymalnych warunków syntezy, prowadzących do otrzymania aktywnych i selektywnych materiałów katalitycznych.