

## Streszczenie pracy doktorskiej

Tytuł: Monolityczne, przepływowe mikroreaktory krzemionkowe z centrami kwasowymi. Otrzymywanie, właściwości i zastosowanie w wybranych procesach katalitycznych.

Autor: mgr inż. Agnieszka Ciemięga

Promotor: dr hab. inż. Julita Mrowiec-Białoń

Promotor pomocniczy: dr inż. Katarzyna Maresz

Przedmiotem badań było opracowanie innowacyjnych, efektywnych, przepływowych mikroreaktorów do zastosowań w syntezie wybranych związków organicznych. Rdzeniami aktywnymi mikroreaktorów były modyfikowane monolity krzemionkowe otrzymane metodą zol-żelową z jednoczesną separacją fazową oraz szablonowaniem za pomocą związku powierzchniowo czynnego. Hierarchiczną strukturę monolitów tworzyły transportowe, przelotowe makropory, a obecne w szkielecie krzemionkowym mezopory o bi- lub monomodalnym rozkładzie wielkości decydowały o rozwinięciu powierzchni właściwej materiałów.

Otrzymano cylindryczne monolity o średnicy 4,5 mm oraz długości od 1 do 8 cm, o trzech znacząco różnych morfologiach, wynikających z zastosowania odmiennych procedur syntezy tych materiałów. Przeprowadzono szczegółowe badania właściwości strukturalnych materiałów metodami: niskotemperaturowej adsorpcji azotu, porozymetrii rtęciowej, skaningowej mikroskopii elektronowej. Monolity z dużymi przepływowymi makroporami, o wielkościach w zakresie 30-50  $\mu\text{m}$ , oraz bimodalnym rozkładem mezoporów (2,5/20 nm) cechowała powierzchnia właściwa SBET wynosząca około 300  $\text{m}^2/\text{g}$  i całkowita objętość porów ok. 4  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Materiały syntetyzowane bez związku powierzchniowo-czynnego oraz z zastosowaniem łagodniejszych warunków obróbki hydrotermalnej (niższa temperatura i/lub stężenie amoniaku tj. 80°C i 40°C, stosując odpowiednio 1M i 0,1M roztwór  $\text{NH}_3$ ; warunki standardowej obróbki: 90 °C i 1M  $\text{NH}_3$ ) wyróżniały mniejsze makro- i mezopory (4-6  $\mu\text{m}/15$  nm i 1-3  $\mu\text{m}/9$  nm) oraz większa powierzchnia właściwa, do 575  $\text{m}^2/\text{g}$ .

W pracy wyznaczono opory przepływu cieczy przez monolity oraz obliczono współczynniki przepuszczalności. Ich wartość silnie zależała od wielkości makroporów. Monolity modyfikowano w celu nadania im właściwości kwasowych. Centra aktywne o charakterze kwasów Brønsteda uzyskano przez funkcjonalizację materiału grupami arenosulfonowymi. Właściwości fizykochemiczne określono stosując metody spektroskopii FTIR oraz termogravimetrii. Największe stężenie centrów aktywnych, wynoszące 0,97 mmol/g, uzyskano w monolicie o największej powierzchni właściwej. Zbadano

wpływ stężenia grup organicznych, długości monolitycznego rdzenia, natężenia przepływu reagentów, temperatury i stosunku molowego substratów na konwersję oraz produktywność mikroreaktorów w modelowych reakcjach estryfikacji kwasów octowego i mlekowego butanolem. Wykazano, że mikroreaktory mogą stabilnie pracować przez wiele godzin, w temperaturze 140°C. Stwierdzono, że zaproponowane rozwiązanie umożliwia efektywne prowadzenie procesu estryfikacji, przy jednoczesnym znacznym jego uproszczeniu, wynikającym z eliminacji separacji katalizatora.

Zbadano właściwości katalityczne i transportowe mikroreaktora typu „monolit w monolocie”, wykonanego metodą wprowadzenia hierarchicznej krzemionki do szkieletu monolitycznego nośnika kordierytowego z kapilarnymi kanałami. Celem tych działań było powiększenie skali z jednoczesnym zwiększeniem wytrzymałości mechanicznej reaktora. Reaktor, w porównaniu z monolitycznymi mikroreaktorami, charakteryzował się większymi o 40% spadkami ciśnienia. Monolity z centrami kwasowymi o charakterze Lewisa otrzymano wykorzystując do funkcjonalizacji prekursorzy metali: cyrkonu, glinu i tytanu. Przeprowadzono kompleksową charakterystykę właściwości fizykochemicznych katalizatorów. Znalezione zależności pomiędzy rodzajem centrów aktywnych, ich chemicznym otoczeniem oraz stężeniem i wydajnością procesu selektywnej redukcji związków karbonylowych metodą Meerweina-Ponndorfa-Verleya (MPV) w opracowanych mikroreaktorach. Badania katalityczne przeprowadzono dla szeregu ketonów i aldehydów, wyznaczono parametry kinetyczne reakcji, a wyniki porównano z danymi dostępnymi w literaturze. Mikroreaktory zawierające cyrkon, z przyłączonymi ligandami propylowymi, okazały się najbardziej efektywne spośród badanych. Cechami, które wyróżniają zaproponowane mikroreaktory, poza wysoką produktywnością, są łatwość przygotowania, regeneracji, magazynowania i kontroli parametrów procesowych.

Porównano właściwości monolitycznych tytanokrzemianów syntetyzowanych metodą impregnacji oraz współkondensacji, tj. wprowadzenia centrów aktywnych podczas syntezy monolitów. Materiały tytanokrzemianowe otrzymane metodą współkondensacji charakteryzowały się znakomitym rozproszeniem jonów tytanu w szkielecie krzemionkowym, co jest warunkiem koniecznym ich aktywności w procesach selektywnego utleniania związków organicznych. Właściwości te zweryfikowano w reakcji utleniania 2,3,6-trimetylofenolu do 2,3,5-trimetylo-1,4-benzochinonu, ważnego półproduktu do syntezy witaminy E. Pokazano złożone zależności między aktywnością centrów i produktywnością a strukturą porowatą mikroreaktorów.

Stwierdzono, że kręta struktura przepływowych kanałów w monolitach, odpowiadająca za intensyfikację mikromieszania i transportu masy, wraz z łatwo dostępną, rozwiniętą powierzchnią właściwą, odpowiadają za wysoką aktywność i efektywność monolitycznych mikroreaktorów.

Zaproponowane mikroreaktory mogą być z powodzeniem stosowane w wielu ważnych procesach chemicznych, zastępując reaktory okresowe oraz przepływowe ze złożem upakowanym. Otwiera to szerokie możliwości ich praktycznego wykorzystania, zwłaszcza do syntezy związków chemicznych o specjalnych właściwościach oraz farmaceutyków.