



mgr inż. Agnieszka Ciemięga

Monolityczne, przepływowe mikroreaktory
krzemionkowe z centrami kwasowymi.

Otrzymywanie, właściwości i zastosowanie
w wybranych procesach katalitycznych.

autoreferat

Promotor: dr hab. inż. Julita Mrowiec-Białoń

Promotor pomocniczy: dr inż. Katarzyna Maresz

Gliwice 2018

WYKAZ PUBLIKACJI STANOWIĄCYCH ROZPRAWĘ DOKTORSKĄ

- P1.** Agnieszka Koreniuk, Katarzyna Maresz, Klaudia Odrozek, Andrzej B. Jarzębski, Julita Mrowiec-Białoń, *Highly effective continuous-flow monolithic silica microreactor for acid catalyzed processes*, Applied Catalysis A, General 489 (2015) 203-208. IF_{5-year}= 4,403
- P2.** Małgorzata Berdys, Agnieszka Koreniuk, Katarzyna Maresz, Wojciech Pudło, Andrzej B. Jarzębski, Julita Mrowiec-Białoń, *Fabrication and performance of monolithic continuous-flow silica microreactors*, Chemical Engineering Journal 282 (2015) 137-141. IF_{5-year}= 5,439
- P3.** Agnieszka Koreniuk, Katarzyna Maresz, Julita Mrowiec-Białoń, *Supported zirconium-based continuous-flow microreactor for effective Meerwein-Ponndorf-Verley reduction of cyclohexanone*, Catalysis Communications 64 (2015) 48-51. IF_{5-year}= 3,646
- P4.** Agnieszka Koreniuk, Katarzyna Maresz, Klaudia Odrozek, Julita Mrowiec-Białoń, *Titania-silica monolithic multichannel microreactors. Proof of concept and fabrication/structure/catalytic properties in the oxidation of 2,3,6-trimethylphenol*, Microporous and Mesoporous Materials 229 (2016) 98-105. IF_{5-year}=3,660
- P5.** Agnieszka Ciemięga, Katarzyna Maresz, Julita Mrowiec-Białoń, *Continuous-flow chemoselective reduction of cyclohexanone in a monolithic silica-supported Zr(OPrⁱ)₄ multichannel microreactor*, Microporous and Mesoporous Materials 252 (2017) 140-145. IF_{5-year}=3,660
- P6.** Agnieszka Ciemięga, Katarzyna Maresz, Janusz J. Malinowski, Julita Mrowiec-Białoń, *Continuous-Flow Monolithic Silica Microreactors with Arenesulphonic Acid Groups: Structure-Catalytic Activity Relationships*, Catalysts 7 (2017) 255-265. IF_{5-year}=3,947
- P7.** Agnieszka Ciemięga, Katarzyna Maresz, Janusz J. Malinowski, Julita Mrowiec-Białoń, *Comparative study of continuous-flow microreactors based on silica monoliths modified with Lewis acid centres*, Chemical and Process Engineering 39 (2018) 33–38. IF_{5-year}=0,925

- P8.** **Agnieszka Ciemięga**, Katarzyna Maresz, Julita Mrowiec-Białoń, *Meerwein-Ponndorf-Verley reduction of carbonyl compounds in monolithic siliceous microreactors doped with Lewis acid centres*, Applied Catalysis A, General 560 (2018) 111–118. IF_{5-year}=4,354
- P9.** Katarzyna Maresz, **Agnieszka Ciemięga**, Julita Mrowiec-Białoń, *Selective Reduction of Ketones and Aldehydes in Continuous-Flow Microreactor - Kinetic Studies*, Catalysts 8 (2018) 221. IF_{5-year}=3,947

WYKAZ POZOSTAŁYCH PUBLIKACJI

1. Magdalena Markiton, **Agnieszka Ciemięga**, Katarzyna Maresz, Anna Szelwicka, Julita Mrowiec-Białoń, Anna Chrobok, *Water-tolerant solid Lewis-acid sites: Baeyer-Villiger oxidation with hydrogen peroxide in the presence of gallium-based silica catalysts*, New Journal of Chemistry 45 (2018) 13602-13611.
2. Julita Mrowiec-Białoń, **Agnieszka Ciemięga**, Katarzyna Maresz, Katarzyna Szymańska, Wojciech Pudło, Andrzej B. Jarzębski, *Review on hierarchically microstructured monolithic reactors for high yield continuous production of fine chemicals*, Chemical and Process Engineering – przyjęta do druku.
3. **Agnieszka Ciemięga**, Katarzyna Maresz, Janusz J. Malinowski, Julita Mrowiec-Białoń, *Efektywne katalizatory funkcjonalizowane palladem do reakcji sprzęgania Suzukiego*, Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej PAN 21 (2017) 33-44.
4. Katarzyna Szymańska, Monika Pietrowska, Jacek Kocurek, Katarzyna Maresz, **Agnieszka Koreniuk**, Julita Mrowiec-Białoń, Piotr Widłak, Edmond Magner, Andrzej Jarzębski, *Low back-pressure hierarchically structured multichannel microfluidic bioreactors for rapid protein digestion - Proof of concept*, Chemical Engineering Journal 287 (2016) 148-154.
5. **Agnieszka Ciemięga**, Katarzyna Maresz, Janusz J. Malinowski, Julita Mrowiec-Białoń, *Monolityczne hybrydowe sorbenty ditlenku węgla*, Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej PAN 20 (2016) 127-136.

6. Katarzyna Maresz, **Agnieszka Koreniuk**, Janusz J. Malinowski, Julita Mrowiec-Białoń, *Badania porównawcze przepływowych monolitycznych mikroreaktorów i reaktorów ze złożem stałym w reakcji estryfikacji*, Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej PAN 19 (2015) 37-48.
7. Klaudia Odrozek, Katarzyna Maresz, **Agnieszka Koreniuk**, Krystian Prusik, Julita Mrowiec-Białoń, *Amine-stabilized small gold nanoparticles supported on AISBA-15 as effective catalysts for aerobic glucose oxidation*, Applied Catalysis A: General 475 (2014) 203-210.
8. Klaudia Odrozek, Katarzyna Maresz, **Agnieszka Koreniuk**, Janusz J. Malinowski, Julita Mrowiec-Białoń, *SBA-15 modyfikowany tlenkiem glinu jako nośnik nanocząstek złota*, Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej PAN 18 (2014) 27-37.
9. Katarzyna Maresz, Janusz J. Malinowski, Klaudia Odrozek, **Agnieszka Koreniuk**, Julita Mrowiec-Białoń, Andrzej B. Jarzębski, *Kinetic of acetic acid –methanol esterification reaction over sulphonic acid-functionalized MCF catalyst*, Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej PAN 17 (2013) 35-46.
10. Klaudia Odrozek, Katarzyna Maresz, **Agnieszka Koreniuk**, Julita Mrowiec-Białoń, *Gold nanoparticles as active catalyst of glucose oxidation*, Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej PAN 17 (2013) 5-15.

1. WPROWADZENIE

Inżynieria materiałów porowatych począwszy od lat 90-tych XX wieku stanowi ogromny, szybko rozwijający się obszar badawczy, skupiający zainteresowanie naukowców z wielu grup badawczych. Rozwój nauk dotyczących otrzymywania uporządkowanych, porowatych materiałów z „zaprojektowaną” teksturą zainicjował postęp technologiczny w dziedzinach takich jak: adsorpcja, separacja, kataliza, medycyna i nanotechnologia. Możliwości ich zastosowań silnie zależą zarówno od właściwości strukturalnych, chemicznych, jak i ich morfologii. Materiały, przyjmujące postać proszków, granulek, włókien, cienkich filmów czy monolitów, mogą cechować się strukturą mikro-, mezo-, makro-porowatą, hierarchiczną, o charakterze uporządkowanym lub chaotycznym.

Najlepiej poznaną i najczęściej wykorzystywaną w przemyśle grupą materiałów porowatych są zeolity. Ich krystaliczna struktura, z porami o średnicach mniejszych niż 1,5 nm, generującymi duże powierzchnie właściwe, powoduje, że są one atrakcyjne w obszarze selektywnej adsorpcji, opartej na niewielkich różnicach w wielkości cząsteczek gazu. Niemniej jednak, mikroporowata natura zeolitów i związane z nią ograniczenia dyfuzyjne, są czynnikami ograniczającymi ich wykorzystanie w wielu procesach katalitycznych, zwłaszcza z udziałem dużych molekuł. Przełomem w inżynierii materiałowej była synteza materiału M41S, przez naukowców z firmy Mobil Oil Corporation, w której do projektowania uporządkowanej porowatej struktury wykorzystano liotropowe ciekłokrystaliczne struktury związków powierzchniowo czynnych. Efektem dalszych badań było otrzymanie wielu typów mezostrukturalnych materiałów, wśród których najważniejsze to mezoporowate sita krzemionkowe o strukturze heksagonalnej (MCM-41, SBA-15), regularnej (MCM-48, SBA-16), warstwowej (MCM-50), a także mezostrukturalne pianki komórkowe (MCFs). Pomimo zalet związanych z możliwością precyzyjnej kontroli struktury i właściwości chemicznych, proszkowa postać tych materiałów stwarza trudności związane z separacją, regeneracją i ponownym wykorzystaniem, co ogranicza ich zastosowanie w przemyśle.

Monolityczne materiały, posiadające właściwości sit molekularnych i/lub mezoporowatych są rozwiązaniem pozwalającym na wyeliminowanie części kłopotliwych operacji, a tym samym redukcję kosztów aparaturowych i eksploatacyjnych. Warunkiem użyteczności monolitów jest obecność systemu kanałów, tworzonych przez połączone ze sobą makropory, umożliwiające transport mediów do rozbudowanej wewnętrznej sieci mikro/mezoporów.

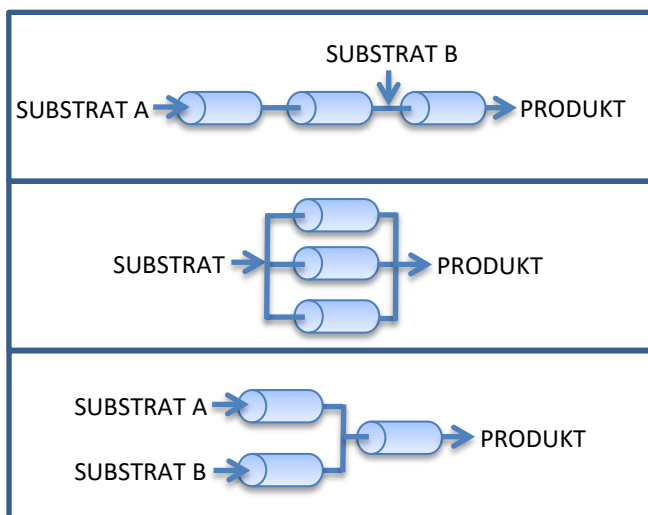
Krzemionkowe materiały monolityczne o ściśle zdefiniowanej ciągłej, bimodalnej strukturze porów po raz pierwszy zaproponował Nakanishi. Porowate monolity otrzymano z wykorzystaniem połączonych metod: zol-żelowej oraz separacji fazowej, pod kątem zastosowania ich jako wysokosprawnych kolumn do chromatografii cieczowej. Znaczący wkład w poprawę właściwości strukturalnych i przepływowych monolitów wnieśli Smått i Pudło, stosując kationowe związki powierzchniowo-czynne, jako matryce struktury mezoporowatej oraz hydrotermalną obróbkę w amoniaku, co zaowocowało otrzymaniem materiałów o bimodalnym rozkładzie mezoporów oraz istotnym powiększeniem średnic makroporów, aż do wielkości ok. 50 μm .

W ostatniej dekadzie miniaturyzacja procesów i opracowywanie nowych katalizatorów zmieniły koncepcję produkcji związków chemicznych o specjalnych właściwościach. Tradycyjne, duże, drogie oraz energochłonne instalacje pilotażowe w niektórych przypadkach mogą być zastąpione przez mniejsze, bardziej elastyczne, efektywniejsze, wielofunkcyjne mikro-instalacje, złożone z układów mikroreaktorów, które charakteryzują się mniejszymi kosztami inwestycyjnymi i operacyjnymi.

Mikroprzepływowe reaktory w przemyśle są stosowane głównie do produkcji małotonażowej, wysokiej jakości chemikaliów (*fine chemicals*), niebezpiecznych lub mających krótki okres przydatności związków chemicznych. Technologie wykorzystujące mikroreaktory są przyjaznym dla środowiska rozwiązaniem, oferującym zredukowane zużycie odczynników, a tym samym wytwarzanie mniejszych strumieni odpadów.

Mikroreaktory zazwyczaj są wytwarzane w formie płytek lub stosu płytek z kanałami kapilarnymi o średnicy 50-500 μm i długości mniejszej niż 2000 μm , metodami odlewania taśmowego, żelowego oraz bardziej zaawansowanymi technikami dwu- i trójwymiarowymi (2D i 3D), tj. sitodruku lub stereolitografii. Istotną zaletą tych reaktorów jest duży stosunek powierzchni do objętości, osiągający wartość 20000 m^2/m^3 , podczas gdy w tradycyjnych reaktorach wielkość ta nie przekracza 1000 m^2/m^3 . Mikroraktory, w porównaniu z konwencjonalnymi reaktorami, cechują się lepszą wymianą ciepła oraz masy, co znacząco wpływa na poprawę wydajności i selektywności prowadzonych reakcji chemicznych. W mikroreaktorach z upakowanym złożem, jako wypełnienie, stosuje się nośniki tlenkowe oraz polimerowe. Pomimo, że nośniki polimerowe są zazwyczaj stosunkowo tanie i proste do otrzymania, ich zastosowanie jest ograniczone z powodu tendencji do pęcznienia i wrażliwości na wysoką temperaturę. Ponadto, niejednorodność uziarnienia skutkuje brakiem regularności dynamiki przepływu przez złożę, co jest niekorzystne z punktu widzenia inżynierii procesowej. Tych wad pozbawione są tlenkowe

wypełnienia monolityczne. Monolityczny nośnik stanowiący rdzeń mikroreaktora powinien być neutralny chemicznie, stabilny w warunkach reakcji, nietoksyczny i posiadać zdolność trwałej immobilizacji aktywnych indywiduali chemicznych. Porowata krzemionka spełnia wszystkie te wymagania. Modyfikacja powierzchni grupami organicznymi lub nieorganicznymi, którą umożliwia obecność silanoli, pozwala na nadanie nośnikom nowych właściwości fizykochemicznych. Monolityczne mikroreaktory krzemionkowe są stosunkowo



Rysunek 1. Przykładowe moduły katalityczne złożone z mikroreaktorów

nowym rozwiązaniem procesowym, a do tej pory otrzymywano je poprzez modyfikację monolitów grupami organicznymi, zeolitami oraz enzymami. Stosunek powierzchni do objętości w tych reaktorach jest o ponad rząd wielkości większy niż w mikroreaktorach strukturalnych, co bezpośrednio przekłada się na intensyfikację procesów wymiany masy i ciepła. Praktyczne aspekty, takie jak

prostota i elastyczność konstrukcji instalacji doświadczalnej, zmniejszone zużycie reagentów i poprawa bezpieczeństwa pracy powodują, że mikroreaktory są niezwykle obiecujące w procesach, w których zapotrzebowanie na określony produkt jest czasowe i zmienne. Jedną z ważniejszych zalet jest możliwość ich łączenia w większe segmenty, tworzące mikroinstalacje (rys. 1), a także możliwość prowadzenia złożonych procesów chemicznych w połączonych układach kilku reaktorów. Mikroreaktory umożliwiają szybką implementację wyników badań otrzymanych w laboratorium do praktyki przemysłowej, bez zmiany istotnych warunków procesowych. Zastosowanie metody powiększania skali „numbering-up” ułatwia dostosowanie rozmiaru instalacji do wymaganej wielkości produkcji.

2. CEL PRACY

Celem pracy było otrzymanie przepływowych, monolitycznych mikroreaktorów, opartych na materiałach krzemionkowych o hierarchicznej strukturze porów, modyfikowanych centrami kwasowymi. Zakres pracy obejmował:

- syntezę monolitów różniących się rozmiarami porów przepływowych i dyfuzyjnych,
- wprowadzenie centrów aktywnych metodą jedno lub dwustopniowej modyfikacji z wykorzystaniem różnych prekursorów,
- charakterystykę właściwości strukturalnych i fizykochemicznych materiałów,
- weryfikację właściwości katalitycznych w procesach: estryfikacji, chemoselektywnej redukcji związków karbonylowych oraz selektywnego utleniania związków organicznych,
- zbadanie wpływu struktury nośnika (wielkości powierzchni, rozmiaru porów), rodzaju i ilości centrów katalitycznych oraz ich prekursora, a także zastosowanych warunków syntezy na aktywność katalityczną.

Uzyskanie zależności pomiędzy aktywnością katalityczną i wydajnością a właściwościami strukturalnymi i przepływowymi mikroreaktorów, miało na celu dostarczenie nowej wiedzy, niezbędnej do projektowania wydajnych i elastycznych układów katalitycznych do syntezy związków chemicznych o specjalnych właściwościach, do zastosowań w procesach przemysłu farmaceutycznego, spożywczego oraz kosmetycznego.

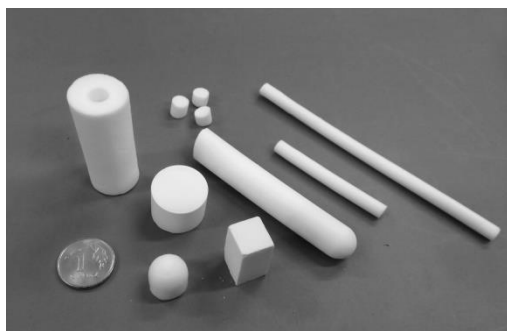
3. METODYKA

Monolity krzemionkowe, będące nośnikiem centrów aktywnych oraz równocześnie rdzeniami mikroreaktorów, otrzymano z wykorzystaniem połączonych metod zol-żelowej oraz separacji fazowej. Zmiany składu mieszaniny, warunków syntezy oraz odpowiedni dobór form pozwoliły na uzyskanie materiałów o pożądanym właściwościach, kształcie i wymiarach. Parametry tekstury wyznaczone zostały na podstawie izoterm niskotemperaturowej adsorpcji azotu oraz porozymetrii rtęciowej. Ciągła struktura makroporów, determinująca przepływ cieczy przez monolit, została zweryfikowana za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej. Monolity, wraz z odpowiednimi króćcami doprowadzającymi media reakcyjne, umieszczone były w teflonowych osłonkach termokurczliwych. Opory przepływu cieczy dla tak otrzymanych mikroreaktorów zostały wyznaczone za pomocą manometru różnicowego. Centra aktywne były wprowadzone na powierzchnię krzemionki metodą impregnacji, w reakcji prekursora z izolowanymi powierzchniowymi hydroksylami w atmosferze suchego gazu obojętnego, bądź metodą jednostopniową – współkondensacji. Stężenie, stabilność temperaturowa, sposób związania z powierzchnią, stopień dyspersji centrów aktywnych były określone za pomocą metod: ICP-MS, termogravimetrii, spektroskopii FTIR i UV-Vis. Stanowisko badawcze do badań katalitycznych składało się z: zbiornika zasilającego, pompy membranowej, mikroreaktora, termostatu, odbieralnika produktu oraz chromatografu gazowego do analizy stężeń substratów i produktów.

4. WYNIKI BADAŃ

Synteza i charakterystyka monolitycznych nośników krzemionkowych

Cechy materiału krzemionkowego, stanowiącego stały szkielet nośnika, takie jak porowatość, średnia wielkość, rozkład, kształt i krętość porów oraz ich wzajemne połączenie,



Rysunek 2. Monolity krzemionkowe o różnych kształtach

ściśle determinują ich przydatność do określonych zastosowań. Hierarchiczna struktura porów, zawierająca pory o rozmiarach w dwóch lub więcej skalach (od nano do makro) zapewnia pożądaną właściwość w wymiarze procesowym, związane z transportem substratów, a także intensywną wymianą masy i ciepła, oraz katalitycznym, obejmującym dostępność centrów aktywnych,

wysoką selektywność, chemiczną stabilność oraz efektywne wykorzystanie objętości

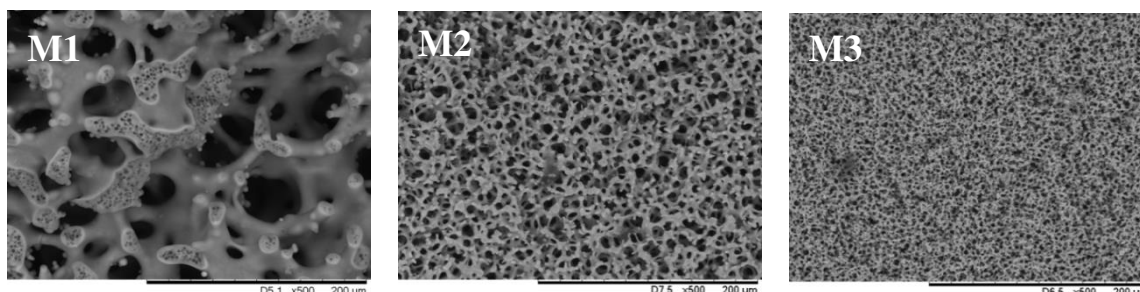
katalizatora. Obecność mikro i mezoporów wpływa na wielkość powierzchni właściwej, a tym samym na stężenie oraz dyspersję centrów aktywnych, z kolei otwarte, połączone makropory pozwalają na przepływ płynów przez materiał. Kształt i wielkość monolitu zależy od formy, w której prowadzi się syntezę (rys. 2).

Otrzymano materiały o trzech istotnie różnych strukturach (rys. 3). Monolityczne materiały krzemionkowe charakteryzowały się obecnością przelotowych makroporów oraz mezoporów o monomodalnym lub bimodalnym rozkładzie ich wielkości (tabela 1).

Tabela 1. Właściwości strukturalne monolitów

| Monolit | S_{BET} (m^2/g) | $V_{p_{mezo}}$ (cm^3/g) | V_T (cm^3/g) | D_{makro} (μm) | D_{mezo} (nm) |
|---------|--------------------------|--------------------------------|-----------------------|----------------------------|--------------------|
| M1 | 328 | 1,15 | 4 | 30-50 | 2,5/20 |
| M2 | 413 | 1,12 | 3,27 | 4-6 | 15 |
| M3 | 575 | 1,04 | 2,98 | 1-3 | 8,7 |

Monolity wykazywały różnice w wielkości powierzchni właściwej (S_{BET}), bezpośrednio związane z rozmiarem (D_{mezo}) i objętością mezoporów ($V_{p_{mezo}}$); obecność mniejszych mezoporów przekładała się na większą powierzchnię właściwą. Zastosowanie związku powierzchniowo-czynnego skutkowało wygenerowaniem bimodalnej mezostruktury złożonej z małych porów o średnicach ok. 2,5 nm, które są wynikiem szablonowania za pomocą miceli ZPC, oraz dużych teksturalnych mezoporów, o średniej średnicy około 20 nm. Wielkość teksturalnych mezoporów zależała przede wszystkim od warunków obróbki hydrotermalnej w roztworze amoniaku; zwiększeniu ich rozmiarów sprzyjała podwyższona temperatura, 90°C i stosunkowo wysokie stężenie amoniaku (1M).



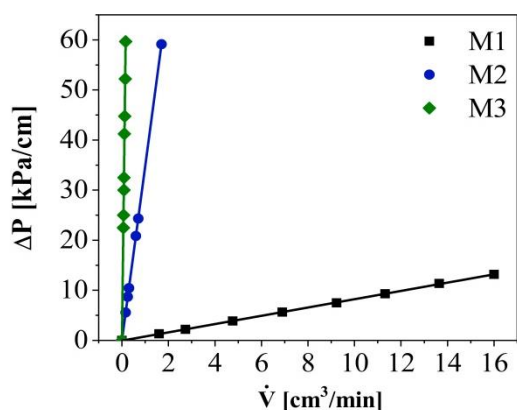
Rysunek 3. Obrazy SEM monolitów o różnych strukturach. *Catalysts 7 (2017) 255*

Na podstawie obrazów otrzymanych metodą skaningowej mikroskopii elektronowej i wyników analizy metodą porozymetrii rтсiowej stwierdzono znaczące różnice w wielkości makroporów (D_{makro}) oraz całkowitej objętości porów (V_T). W monolitach otrzymanych przy

zastosowaniu łagodniejszych warunków obróbki posyntezy makropory były zdecydowanie mniejsze i wynosiły, odpowiednio ok. 5 μm i 1 μm , jednak charakteryzowały się większą jednorodnością grubości ścian. Tymczasem w monolicie z dużymi makroporami (30-50 μm) w krzemionkowym szkielecie dobrze widoczne były elementy struktury (mostki) o różnej grubości, w zakresie od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów. Całkowita objętość porów w monolitach mieściła się w zakresie 3-4 cm^3/g , podczas gdy objętość mezoporów była porównywalna, osiągając średnią wartość ok. 1,1 cm^3/g .

Wielkość makroporów (przelotowych kanałów) jest niezwykle istotna w przypadku zastosowania tych materiałów, jako przepływowych mikroreaktorów, ponieważ od ich rozmiarów zależą opory przepływu mediów, co z kolei bezpośrednio wiąże się z kosztami prowadzenia procesu. Zależność pomiędzy spadkiem ciśnienia a natężeniem przepływu cieczy zaprezentowano na rys 4.

Przepływ cieczy przez złożę o krętej strukturze porów jest złożony i najczęściej zgodny z założeniami prawa Darcy'ego. Prostoliniowy przebieg wskazał na przepływ laminarny, który jest specyficzną cechą mikroprzepływowych układów.



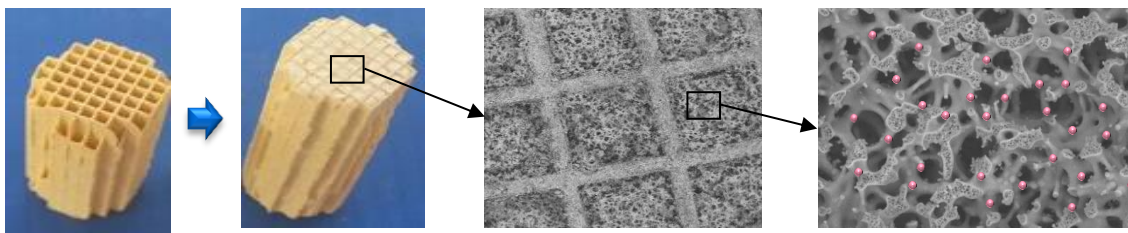
Rysunek 4. Zależność spadku ciśnienia od natężenia przepływu w mikroreaktorach. *Catalysts 7 (2017) 255*

Na podstawie otrzymanych danych obliczono współczynnik przepuszczalności badanych monolitów. Stwierdzono, że zmniejszenie średnicy makroporów z 50 μm do 1 μm spowodowało wzrost oporów o kilka rzędów wielkości oraz zmniejszenie przepuszczalności materiałów z $11,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ do $25 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$. Warto podkreślić, że najwyższa wartość współczynnika przepuszczalności, wyznaczona dla monolitu, znaleziona w źródłach literaturowych wynosi $2,3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$ i dotyczy materiału polimerowego modyfikowanego trypsyną. Uzyskane wyniki potwierdziły, że zastosowanie opracowanych mikroreaktorów o największych makroporach (30-50 μm) umożliwia pracę w szerokim zakresie natężeń przepływu przy małych oporach i może być konkurencyjne w stosunku do innych proponowanych rozwiązań.

Pomimo, że kształt i wielkość monolitów hierarchicznych, będących przedmiotem pracy, zależą od formy zastosowanej w trakcie syntezy, to przy średnicach większych niż 2 cm obserwuje się pękanie materiału. W pracy wykorzystano koncepcję wzmocnienia szkieletu monolitów, w celu rozszerzenia ich potencjału aplikacyjnego, zaproponowaną przez

Jarzębskiego i Pudło. Idea rozwiązania („monolit w monolicie”) polega na wypełnieniu monolityczną krzemionką kanałów komercyjnego, kordierytowego monolitu (rys. 5).

Zasadniczym wyzwaniem było zapewnienie dobrego kontaktu pomiędzy materiałami



Rysunek 5. Koncepcja mikroreaktora typu „monolit w monolicie”. *Chem. Eng. J.* 282 (2015) 137

przy zachowaniu właściwości przepływowych i powierzchniowych monolitu hierarchicznego. Koniecznym było poddanie kordierytu obróbce, dla zwiększenia powierzchni kontaktu oraz wygenerowania większej ilości silnych, powierzchniowych hydroksyli zdolnych do utworzenia wiązań z kondensującą krzemionką. W tym celu kordieryt poddano obróbce w roztworach wodorotlenku sodu lub piranii (mieszanina nadtlenu wodoru i kwasu siarkowego (VI)) w różnych warunkach (temperatura, czas, stężenie). Na podstawie badań EDS, FTIR oraz SEM stwierdzono, że najtrwalsze połączenie pomiędzy powierzchniami materiałów uzyskano dla kordierytu poddanego obróbce w 10% wodnym roztworze NaOH w 20°C, przez 0,5 godziny. Potwierdzono zachowanie trimodalnej struktury monolitycznej krzemionki po jej syntezie w kanałach kordierytowego monolitu. Porowatość krzemionki wbudowanej w strukturę kordierytu była ok. 20% mniejsza niż monolitycznego materiału, i wynikała z obecności mniejszych makroporów. Krzemionka charakteryzowała się natomiast większą powierzchnią właściwą oraz większą objętością mezoporów.

„Monolit w monolicie” cechowała większa stabilność mechaniczna, jednak opory przepływu były o ok. 40% wyższe niż w monolitycznym materiale krzemionkowym.

Opisane powyżej monolityczne materiały krzemionkowe sfunkcjonalizowano centrami kwasowymi (Brönsteda i Lewisa) i zastosowano jako rdzenie przepływowych mikroreaktorów.

Mikroreaktory sfunkcjonalizowane centrami kwasowymi Brönsteda

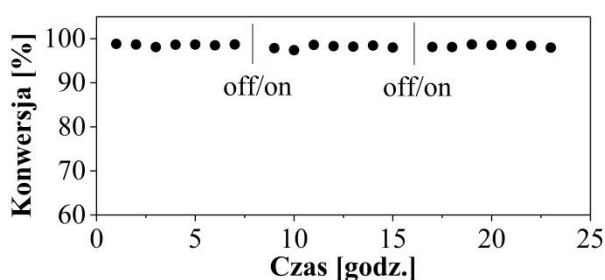
Monolity krzemionkowe, o trójmodalnym rozkładzie porów (40 μm , 20 nm, 2,5 nm), powierzchni S_{BET} równej 328 m^2/g , aktywowano grupami arenosulfonowymi z wykorzystaniem metody impregnacji. Zbadano wpływ zastosowanej metody modyfikacji na zmianę właściwości strukturalnych nośnika. Stwierdzono zmniejszenie powierzchni S_{BET} ,

wynikające z preferencyjnego osadzania się grup funkcyjnych w małych mezoporach. Nie stwierdzono natomiast zmian w wielkościach i objętości porów teksturalnych.

Na widmach FTIR próbek sfunkcjonalizowanych obserwowano pasma charakterystyczne dla drgań w pierścieniu aromatycznym, piki odpowiadające drganiom deformacyjnym grupy C-H, oraz piki odpowiedzialne za asymetryczne rozciągające drgania grup metylenowych łączących pierścień aromatyczny z nośnikiem.

Metodą termogravimetryczną wyznaczono stabilność temperaturową, sięgającą 350°C, oraz stężenie grup funkcyjnych w próbkach. Stwierdzono, że maksymalna ilość grup, jaką można trwale związać z badanym nośnikiem wyniosła 0,65 mmol/g.

Monolity z wprowadzonymi grupami arenosulfonowymi zastosowano, jako rdzenie przepływowych mikroreaktorów, a ich aktywność katalityczną zbadano w reakcjach estryfikacji kwasu octowego i mlekowego butanolem. W celu wyeliminowania wpływu oporów dyfuzji zewnętrznej porównano konwersje otrzymane w mikroreaktorach o różnej długości z zachowaniem stałego czasu przebywania reagentów wynoszącego 155 s. Jednakowa wartość konwersji uzyskana w 1-, 2- i 4-centymetrowych mikroreaktorach świadczyła o przebiegu procesu w obszarze kinetycznym. Przeprowadzone eksperymenty



Rysunek 6. Stabilność mikroreaktora w reakcji estryfikacji. *Appl. Catal. A. Gen.* 489 (2015) 203

potwierdziły wysoką efektywność opracowanego mikroreaktora oraz stabilność jego właściwości katalitycznych, strukturalnych i fizykochemicznych wykazaną w 3-dniowym cyklu reakcyjnym (rys. 6). Struktura monolitu po reakcji, w skalach mikrometrycznej

i nanometrycznej, została zachowana. Badania procesu estryfikacji kwasu mlekowego przeprowadzone w temperaturze 140°C dowiodły, że mikroreaktory mogą stabilnie pracować w wysokich temperaturach.

Rzeczywiste stężenie grup funkcyjnych – arenosulfonowych zostało wyznaczone na podstawie analizy termogravimetrycznej. Stwierdzono, że stężenie grup trwale przyłączonych do krzemionki było proporcjonalne do jej powierzchni właściwej, co dobrze korelowało z ilością dostępnych hydroksyli.

Na podstawie badań adsorpcji/desorpcji pirydyny określono charakter i moc centrów aktywnych. Na widmach po adsorpcji obserwowano jedynie pasma charakterystyczne dla jonów pirydynowych skoordynowanych z centrami kwasowymi Brönsteda. Obecność tych

pasz zarejestrowana po desorpcji w 150°C i 200°C, potwierdziła występowanie centrów o dużej mocy.

Porównano właściwości katalityczne mikroreaktorów i reaktora rurowego, o średnicy 4,5 mm (odpowiadającej średnicy monolitów), wypełnionego żywicą jonowymienną – Amberlyst-15, o masie równej masie monolitu. We wszystkich mikroreaktorach, niezależnie od typu rdzenia, uzyskano zbliżoną konwersję wynoszącą 42%, w reaktorze ze stałym złożem konwersja była niższa - 38%, stąd produktywność reaktorów, odniesiona do jednostki masy katalizatora była podobna. Natomiast największą produktywność, odniesioną do jednostkowej ilości centrów aktywnych, uzyskano w mikroreaktorze o największych porach, mimo, że charakteryzował się on najmniejszym stężeniem centrów kwasowych. Efekt ten został przypisany zintensyfikowanej wymianie masy reagentów z rdzenia do powierzchni krzemionkowego szkieletu oraz ułatwionemu dostępowi reagentów do miejsc aktywnych. Produktywność reaktora ze złożem Amberlyst-15 stanowiła około 13% tej uzyskanej w najlepszym mikroreaktorze.

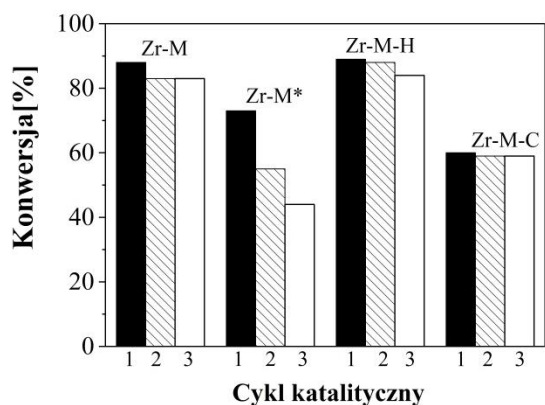
W mikroreaktorze typu „monolit w monolicie” uzyskano konwersję kwasu octowego mniejszą o ok. 6% niż w mikroreaktorze, którego rdzeń stanowił monolit krzemionkowy, wynikającą z krótszego czasu przebywania reagentów w reaktorze, spowodowanego mniejszą porowatością układu.

Biorąc pod uwagę produktywność uzyskaną w mikroreaktorach oraz duże różnice w wartościach współczynnika przepuszczalności, przekładającego się bezpośrednio na spadek ciśnienia, a tym samym na zapotrzebowanie energetyczne i bezpieczeństwo procesu stwierdzono, że zastosowanie mikroreaktora o największych porach jest najbardziej efektywne.

Mikroreaktory sfunkcjonalizowane centrami kwasowymi Lewisa

Opracowano innowacyjne, monolityczne mikroreaktory do reakcji Meerweina-Ponndorfa-Verleya. Jako centra kwasowe Lewisa do tej reakcji zastosowano następujące metale: cyrkon, glin oraz tytan. Modyfikację powierzchni krzemionki wykonano metodą impregnacji. Zbadano wpływ typu metalu, rodzaju prekursora oraz otoczenia centrum aktywnego na właściwości fizykochemiczne i katalityczne materiałów oraz efektywność otrzymanych na ich bazie mikroreaktorów.

Otrzymano mikroreaktory zmodyfikowane cyrkonem w formie i) kompleksów zawierających ligandy propoksyłowe (Zr-M) i/lub hydroksyłowe (Zr-M-H) oraz ii) tlenku (Zr-M-C) oraz zbadano ich właściwości fizykochemiczne i katalityczne. Stwierdzono, że aktywność jonów cyrkonu Zr^{4+} , zależy od ich otoczenia chemicznego (rys. 8). Konwersja w mikroreaktorach, w których jony cyrkonu były kompleksowane przez ligandy



Rysunek 8. Konwersja cykloheksanonu uzyskana w mikroreaktorach. *Catal. Commun.* 64 (2015) 48

propoksyłowe i/lub hydroksyłowe była o ok. 20% wyższa niż w reaktorze modyfikowanym tlenkiem cyrkonu. Wykazano stabilną pracę mikroreaktora w 48 godzinnym eksperymencie (długość reaktora 8 cm, konwersja 100%). Stwierdzono wpływ śladowych ilości wody w substratach na stabilność właściwości katalitycznych (Zr-M*). W badaniach, w których nie zastosowano sit

molekularnych do osuszania substratów przed reakcją, obserwowano znaczny spadek aktywności w kolejnych cyklach reakcyjnych.

Do dalszych szczegółowych badań wybrano mikroreaktor sfunkcjonalizowany cyrkonem z ligandami propoksyłowymi. Zbadano wpływ ilości cyrkonu na stężenie centrów kwasowych oraz aktywność katalityczną w reakcji redukcji cykloheksanonu. Struktura monolitu po funkcjonalizacji została zachowana, zmniejszeniu uległa jedynie objętość mezoporów, proporcjonalnie do ilości wprowadzonych grup. Badania wykazały, że stężenie centrów kwasowych zależało od zawartości cyrkonu, osiągając maksimum dla próbki, w której stosunek Zr/Si wynosił 0,14, co bezpośrednio przełożyło się na jej najlepszą aktywność katalityczną. Dalsze zwiększanie tego stosunku powodowało zmniejszenie ilości centrów Lewisa i mniejszą produktywność mikroreaktora.

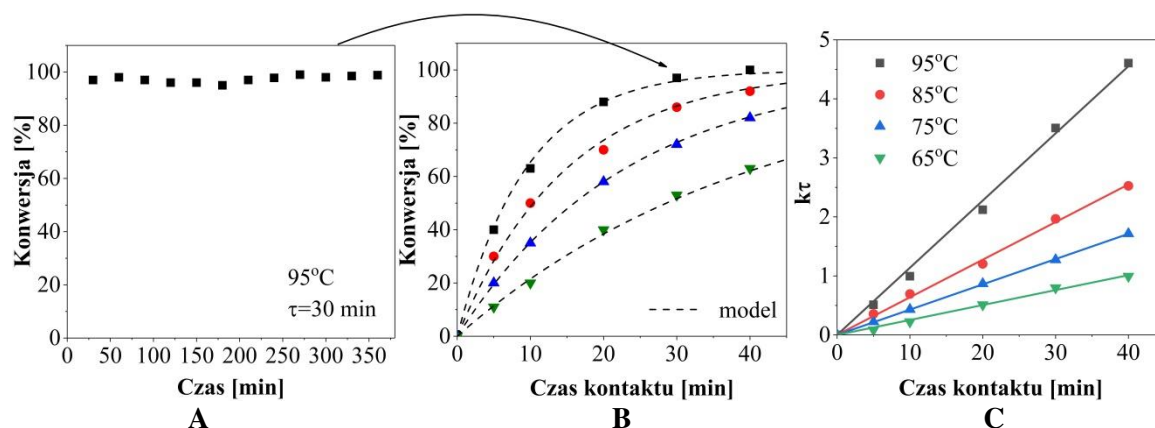
Określono również wpływ typu metalu, jego otoczenia chemicznego oraz rodzaju zastosowanego prekursora na właściwości katalityczne mikroreaktorów. Zastosowano różne prekursorzy metali - alkoksylany, chelatowane alkoksylany oraz sole. Wynikiem tych modyfikacji były materiały z różnymi centrami katalitycznymi, o różnym otoczeniu chemicznym. Stwierdzono, że reaktywność prekursorów wpływała na stężenie grup funkcyjnych trwale związanych z powierzchnią krzemionki. W materiałach aktywowanych alkoksylanami metali rzeczywiste ilości metali były zbliżone do wartości nominalnych. Zastosowanie chelatowanych prekursorów glinu i tytanu, ze względu na ich większe rozmiary

oraz sferyczne ograniczenia i mniejszą reaktywność, skutkowało obniżeniem stężenia tych centrów o połowę. Stwierdzono, że spośród soli, tylko zastosowanie chlorku tlenku cyrkonu (IV) ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) i azotanu (V) glinu ($Al(NO_3)_3 \cdot H_2O$) powala na uzyskanie znaczących zawartości metalu w próbce. Na podstawie analizy widm UV-Vis stwierdzono, że glin oraz cyrkon występują w koordynacji tetraedrycznej. Ta konfiguracja jest najbardziej korzystana z punktu widzenia mechanizmu reakcji MPV. Badania adsorpcji/desorpcji pirydyny, potwierdziły obecność kwasowych centrów Lewisa, niezbędnych do przeprowadzenia reakcji redukcji MPV. Stwierdzono brak centrów Brönsteda, które mogłyby obniżać selektywność procesu. Monolity sfunkcjonalizowane glinem charakteryzowały się największą ilością centrów kwasowych, a ich moc była dwukrotnie większa niż moc centrów cyrkonowych.

Właściwości katalityczne mikroreaktorów, zawierających metale w postaci tlenków oraz kompleksów, zbadano w modelowych reakcjach redukcji cykloheksanonu lub benzaldehydu 2-butanolem. Mikroreaktory modyfikowane tlenkami metali wykazywały mniejszą aktywność w obu reakcjach niż te sfunkcjonalizowane kompleksami metaloorganicznymi, co potwierdza, że w reakcji MPV powierzchniowe grupy OR/OH sprzyjają wymianie ligandów pomiędzy grupą karbonylową a alkoholem. Największą aktywnością charakteryzowały się materiały modyfikowane cyrkonem zawierające grupy propoksyłowe. Wysoka aktywność wynikała z obecności słabych centrów kwasowych i mocnych zasadowych, które są odpowiedzialne za aktywację grupy metylenowej alkoholu. Konwersje i produktywności uzyskane w mikroreaktorach modyfikowanych glinem były mniejsze w stosunku do ich cyrkonowych odpowiedników, a w szczególności tych modyfikowanych i-propoksyłanem glinu (zarówno w formie kompleksów metaloorganicznych jak i tlenków). Takie zachowanie może być przypisane występowaniu tego prekursora w formie oligomerycznych struktur oraz jego dużej reaktywności w obecności śladowych ilości wody, a tym samym silnej tendencji do tworzenia agregatów tlenku glinu. Mikroreaktory aktywowane Ti wykazywały bardzo małą aktywność w reakcji MPV, co wynikało z małego stężenia centrów kwasowych, tendencji do tworzenia oligomerycznych struktur TiO_2 oraz wmywania Ti z nośnika w kontakcie z polarnymi rozpuszczalnikami.

Potwierdzono stabilność wiązania pomiędzy centrum aktywnym i nośnikiem przez oznaczenie zawartości metalu w roztworze poreakcyjnym oraz w teście polegającym na śledzeniu postępu reakcji po wydzieleniu katalizatora z mieszaniny reakcyjnej. Analiza ICP-MS potwierdziła wmywanie jedynie tytanu (ok. 3% po 8 godzinach pracy) oraz nie obserwowano postępu reakcji po usunięciu katalizatora.

Wyznaczono parametry kinetyczne reakcji MPV dla układu cykloheksanon:2-butanol w mikroreaktorze sfunkcjonalizowanym propanolanem cyrkonu (stosunek masowy Zr/Si wynosił 0,14). Reakcję prowadzono w mikroreaktorach o długości 1-8 cm. Wykazano brak wpływu zewnętrznych oporów transportu masy. Uzyskano liniową zależność szybkości reakcji od czasu w stosowanym zakresie temperatur 65-95°C (rys. 9).



Rysunek 9. (A, B) wyniki katalityczne uzyskane w mikroreaktorach; (C) wykres zależności kt od czasu kontaktu. *Catalysts 8 (2018) 221*

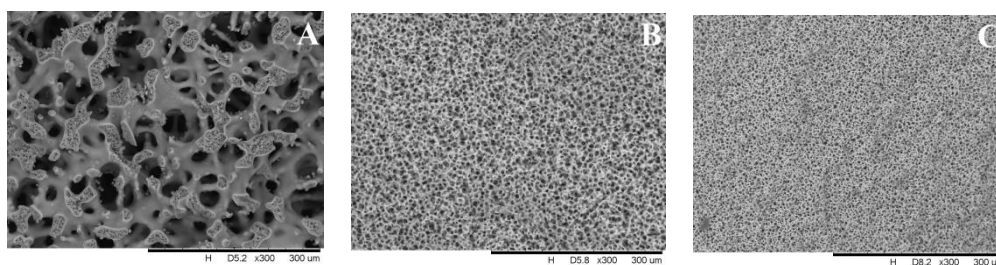
Dane eksperymentalne były zgodne z obliczonymi z założeniem kinetyki pierwszego rzędu. Wyznaczona energia aktywacji wynosiła 52 KJ/mol. Badania rozszerzono dla innych ketonów i aldehydów. Określono wpływ struktury substratu oraz wpływ rodzaju i stężenia alkoholu - donora wodoru na postęp reakcji. Wykazano, że aldehydy są bardziej podatne na redukcję niż ketony. Jako główny czynnik wpływający na uzyskiwanie mniejszych konwersji w przypadku wielkocząsteczkowych, nienasyconych związków karbonylowych wskazano zawadę steryczną.

Mikroreaktory modyfikowane tlenkiem tytanu

Zbadano właściwości fizykochemiczne i katalityczne monolitycznych mikroreaktorów modyfikowanych tlenkiem tytanu. Zastosowano dwa sposoby wprowadzania tytanu do szkieletu krzemionkowego: metodę jednostopniową (współkondensacji - D) oraz posynteżową (impregnacji- I). Ti wprowadzano w ilości 1, 2, 5% masowych.

Metodą jednostopniową, polegającą na wprowadzeniu atomów tytanu w trakcie syntezy materiału, możliwe było otrzymanie monolitów o jednorodnej bimodalnej strukturze porów tylko w przypadku próbek zawierających 1% i 2% tytanu. Próbki zawierające 5% tytanu nie wykazywały cech materiału monolitycznego (rozpadły się podczas suszenia). Parametry strukturalne monolitów (D) znacząco różniły się od tych otrzymanych metodą posynteżową i zależały od ilości Ti wbudowanego w szkielet krzemionkowy. Całkowita

objętość porów wyraźnie się zmniejszyła – cztero- i siedmiokrotnie w stosunku do krzemionkowego monolitu. W szkielecie wygenerowane zostały jedynie mikropory o średnicach ok. 1,5 nm, co wpłynęło na zwiększenie powierzchni właściwej do wartości powyżej 500 m²/g. Ciągłość przepływowej struktury monolitu została zachowana, a średnice makroporów wynosiły 3 μm oraz 9 μm, odpowiednio dla próbek zawierających 1% i 2% Ti (rys. 10).



Rysunek 10. Obrazy SEM monolitów (A) I 1% (B) D 1% (C) D 2%.
Microporous Mesoporous Mater. 229 (2016) 98

Wyraźne różnice związane z zastosowaniem prekursora tytanu na etapie syntezy, wynikały ze zmiany mechanizmu polikondensacji krzemionki i z opóźnienia wystąpienia zjawiska separacji fazowej w stosunku do procesu zol-żelowego. W przypadku tych materiałów nie stosowano obróbki hydrotermalnej w roztworze amoniaku. Porowatość materiałów typu D była mniejsza o około 20% w porównaniu z monolitami impregnowanymi. Wszystkie monolity posiadały ciągłą strukturę makroporów, co umożliwiło ich zastosowanie, jako rdzeni mikroreaktorów. Jednakże, mniejsza porowatość i znacząco mniejsze rozmiary makroporów w monolitach otrzymanych metodą jednostopniową spowodowały zwiększenie spadków ciśnienia nawet o dwa rzędy wielkości.

Metodą EDS (pomiar wielopunktowy) potwierdzono, że zarówno całkowite jak i powierzchniowe stężenie tytanu w monolitach D było zbliżone, co świadczyło o równomiernym rozkładzie metalu w szkielecie krzemionkowym. Z kolei w monolitach otrzymanych metodą impregnacji, powierzchniowe stężenie Ti było wyższe, niż to wyznaczone metodą ICP-MS, a pomiary uzyskane w kilku punktach wskazały na niejednolite pokrycie powierzchni krzemionki.

Potwierdzono dobrą dyspersję izolowanych, tetraedrycznie skoordynowanych atomów tytanu w próbkach otrzymanych metodą jednostopniową. Natomiast na powierzchni krzemionek modyfikowanych przez impregnację stwierdzono występowanie małych, oligomerycznych cząstek tlenku tytanu.

Aktywność katalityczną materiałów zweryfikowano w reakcji utleniania 2,3,6-trimetylofenolu do 2,3,5-trimetylo-1,4-benzochinonu. Badania przeprowadzone

w mikroreaktorach, dla założonego czasu przebywania lub stałego natężenia przepływu, pozwoliły na uzyskanie zależności pomiędzy właściwościami materiałów a ich aktywnością katalityczną.

Badania reakcji utleniania w przepływowych mikroreaktorach oraz w reaktorze okresowym, z wykorzystaniem sproszkowanych monolitów, pokazały złożone zależności między strukturą materiału, stężeniem Ti i jego dyspersją a aktywnością katalityczną i efektywnością procesu. Izolowane jony tytanu o tetraedrycznej koordynacji, wbudowane w strukturę krzemionki z użyciem metody współkondensacji, charakteryzowały się większą aktywnością katalityczną (wyrażoną jako początkowa szybkość reakcji, $TOF_{Ti_{surf}}$ odniesiona do liczby powierzchniowych atomów Ti) w procesie prowadzonym w reaktorze okresowym w porównaniu z ich odpowiednikami syntetyzowanymi metodą dwustopniową. Natomiast, w procesie przepływowym, w mikroreaktorach których rdzenie stanowiły monolity modyfikowane dwustopniowo, dla identycznych czasów kontaktu, uzyskano zdecydowanie większe konwersje, większą produktywność (odniesioną zarówno do stężenia Ti jak i masy reaktora), niż w mikroreaktorach, w których rdzenie syntetyzowano metodą jednostopniową. Jednocześnie obserwowano zwiększenie tych wielkości z rosnącym stężeniem tytanu. Znacząco mniejsza efektywność reaktorów, syntetyzowanych z użyciem metody jednostopniowej, związana jest z utrudnionym dostępem reagentów do centrów, wbudowanych w szkielet krzemionkowy oraz ograniczeniami dyfuzyjnymi, wynikającymi z mikroporowatej struktury tych materiałów.

5. PODSUMOWANIE

W pracy przedstawiono wyniki badań nad innowacyjnymi, monolitycznymi mikroreaktorami przepływowymi, w których jako reaktywne rdzenie zastosowano monolity krzemionkowe o hierarchicznej strukturze porów modyfikowane centrami kwasowymi. Monolity, dzięki możliwości projektowania ich porowatej struktury, zapewniają, z jednej strony, pożądane właściwości hydrodynamiczne tj. niskie opory przepływu, a równocześnie, poprzez odpowiednie modyfikacje, wprowadzenie dużej liczby centrów aktywnych, co bezpośrednio skutkuje wysoką efektywnością procesów chemicznych prowadzonych w mikroreaktorach.

Otrzymano trzy rodzaje mikroreaktorów: a) z centrami kwasowymi Brönsteda do reakcji estryfikacji, b) z centrami Lewisa do selektywnej redukcji związków karbonylowych metodą Meerweina-Ponndorfa-Verleya (MPV), c) z centrami Ti do selektywnego utleniania związków organicznych.

Aktywność katalityczną mikroreaktorów z centrami kwasowymi Brönsteda potwierdzono w reakcjach estryfikacji kwasów octowego i mlekowego, wykazując efektywność zaproponowanego rozwiązania, przy jednoczesnym znacznym uproszczeniu procesu, wynikającym z wyeliminowania etapu separacji katalizatora. Ponadto, na podstawie uzyskanych wyników badań, jednoznacznie stwierdzono, że duża porowatość rdzeni mikroreaktorów umożliwia nie tylko zmniejszenie oporów przepływu, ale również uzyskanie wysokich wydajności przy mniejszym stężeniu centrów aktywnych. W pracy wykorzystano koncepcję wzmocnienia szkieletu mikroreaktora przez wprowadzenie krzemionki do monolitycznego nośnika kordierytowego.

Mikroreaktory z centrami kwasowymi Lewisa zastosowano w selektywnej redukcji związków karbonylowych MPV. Wykazano, że mikroreaktory mogą stabilnie pracować przez wiele godzin, z dobrą wydajnością. Przeprowadzono szereg reakcji, w których substratami były ketony i aldehydy o różnej budowie molekularnej. Efektywność mikroreaktorów silnie zależała od rodzaju centrum i jego otoczenia chemicznego. Zaletami opracowanych mikroreaktorów, poza wysoką produktywnością, są łatwość przygotowania, regeneracji, magazynowania i kontroli parametrów procesowych. Wymienione właściwości mają decydujące znaczenie przy prowadzeniu procesów, takich jak reakcja MPV, w których centra katalityczne wymagają zapewnienia specjalnych warunków, np. odpowiedniej atmosfery przechowywania.

Opracowano metodę syntezy monolitycznych tytanokrzemianów, charakteryzujących się dobrym rozproszeniem jonów tytanu w szkielecie krzemionkowym, co jest warunkiem 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. Kompleksowe badania aktywności katalitycznej monolitycznych nośników i odpowiadających im proszków, działających odpowiednio w procesach przepływowym i okresowym, pozwoliły na ukazanie związków między strukturą katalizatora, jego właściwościami fizykochemicznymi oraz wydajnością.

Opublikowane wyniki dostarczają nowej wiedzy w zakresie projektowania, otrzymywania i efektywnej funkcjonalizacji monolitów krzemionkowych, szczególnie w kierunku ich wykorzystania, jako rdzeni aktywnych przepływowych reaktorów, do zastosowań w wysokospecjalistycznych syntezach przemysłu chemicznego i farmaceutycznego.