

CHARAKTERYSTYKA  
WYBRANYCH KATALIZATORÓW  
TYTANOWO-SILIKALITOWYCH



Akademia im. Jakuba z Paradyża

Anna Fajdek-Bieda  
Jadwiga Grzeszczak  
Piotr Miądlicki  
Agnieszka Wróblewska

CHARAKTERYSTYKA  
WYBRANYCH KATALIZATORÓW  
TYTANOWO-SILIKALITOWYCH

Gorzów Wielkopolski 2022

#### RADA WYDAWNICZA

prof. dr hab. Grzegorz Kucharczyk (przewodniczący), prof. dr hab. Irena Machaj,  
prof. AJP dr hab. Agnieszka A. Niekrewicz, prof. AJP dr hab. Anna Majzel, dr inż. Grzegorz  
Andrzejewski, dr Joanna Rutkowska (sekretarz), mgr Joanna Drzewińska (redaktor  
naczelna), mgr Sławomir Jach

#### RECENZENT

prof. ZUT dr hab. inż. Joanna Sreńscek-Nazzal

Monografia współfinansowana  
z Zachodniopomorskim Uniwersytetem Technologicznym w Szczecinie  
Źródło finansowania:  
subwencja na UPB – działalność naukowa-inż. chemiczna, 503-10-000-04/4

Korekta językowa  
Agata Libelt

Redakcja techniczna  
Małgorzata Wolniewicz

Projekt okładki  
Jacek Lauda

© Copyright by Akademia im. Jakuba z Paradyża w Gorzowie Wielkopolskim 2022  
ISBN 978-83-66703-93-3

---

AKADEMIA IM. JAKUBA Z PARADYŻA

Gorzów Wielkopolski, ul. Teatralna 25

tel. 95/721-60-71, 721-60-30 [www.wydawnictwo.ajp.edu.pl](http://www.wydawnictwo.ajp.edu.pl) e-mail: [wydawnictwo@ajp.edu.pl](mailto:wydawnictwo@ajp.edu.pl)

---

## SPIS TREŚCI

WSTĘP .....	7
1. OGÓLNE INFORMACJE NA TEMAT POROWATYCH CIAŁ STAŁYCH....	9
1.1. Struktura zeolitów .....	9
1.2. Właściwości zeolitów .....	12
1.3. Nowe kierunki wykorzystania zeolitów .....	19
1.4. Mikroporowate materiały o strukturze MFI, MEL i BEA.....	21
1.5. Mezoporowate silikaty o strukturze M41S .....	22
2. KATALIZATOR TS-1 .....	25
2.1. Budowa i właściwości .....	25
2.2. Zastosowania.....	26
3. KATALIZATOR Ti-MCM-41 .....	31
3.1. Budowa i właściwości .....	31
3.2. Zastosowania .....	34
4. KATALIZATOR Ti-SBA-15 .....	37
4.1. Budowa i właściwości .....	37
4.2. Zastosowania .....	37
5. KATALIZATOR Ti-MWW .....	41
5.1. Budowa i właściwości .....	41
5.2. Zastosowania .....	44
6. SYNTEZA ORAZ BADANIA INSTRUMENTALNE WYBRANYCH KATALIZATORÓW TYTANOWO-SILIKATOWYCH .....	53
6.1. Synteza katalizatora TS-1.....	53
6.2. Synteza katalizatora Ti-MCM-41.....	58
6.3. Synteza katalizatora Ti-SBA-15.....	60
6.4. Synteza katalizatora Ti-MWW .....	61
6.5. Badania instrumentalne wybranych katalizatorów tytanowo-silikatowych ...	63
6.5.1. Badania metodą XRD.....	64
6.5.2. Badania metodą SEM .....	66
6.5.3. Badania metodą FT-IR.....	68
6.5.4. Badania metodą UV-vis .....	70

ZAKOŃCZENIE .....	73
Spis rysunków .....	75
Spis schematów.....	76
Spis tabel.....	76
Wykaz skrótów.....	76
Noty o autorach.....	85

## WSTĘP

W niedalekiej przyszłości technologie katalityczne będą najprawdopodobniej szeroko wprowadzane do innych gałęzi przemysłu, np. energetycznego, metalurgicznego czy biotechnologicznego. Kataliza coraz szerzej stosowana jest też w ochronie środowiska, nie tylko w oczyszczaniu gazów odlotowych, ale także w opracowaniu tzw. czystych technologii. Jest ona kluczem do uzyskiwania efektywnych konwersji reagentów. Obecnie obserwuje się również wzrastające znaczenie zeolitów i materiałów porowatych w projektowaniu „czystych” technologii. Wiele wdrożonych obecnie technologii przemysłowych opiera się na zastosowaniu układów katalitycznych, bazujących na zeolitach naturalnych i syntetycznych. Zeolity zyskały tak duże znaczenie ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne. Charakteryzują się one wysoką pojemnością adsorpcyjną, dużą selektywnością i pojemnością jonową oraz odpornością na działanie kwasów. Posiadają one również dużą powierzchnię właściwą, co stwarza możliwość kontrolowania ich właściwości adsorpcyjnych przez zmianę hydrofobowości lub hydrofilowości tych materiałów. Dzięki obecności względnie dużych i regularnych porów zeolity umożliwiają swobodną dyfuzję reagentów i produktów, co minimalizuje reakcje uboczne i zatrucie katalizatora. Zastosowanie zeolitów jako katalizatorów umożliwia prowadzenie procesów w łagodnych warunkach (temperatura otoczenia), z wysoką selektywnością i przy małej ilości produktów ubocznych (minimalizacja ilości odpadów, niższy koszt wyodrębniania czystego produktu głównego).





## 1. OGÓLNE INFORMACJE NA TEMAT POROWATYCH CIAŁ STAŁYCH

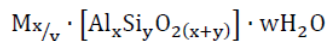
Od ponad pół wieku mineralogów i krystalografów fascynują struktury i własności kolejno odkrywanych minerałów z grupy zeolitów. Szczególną cechą tej grupy minerałów jest m.in. ujawniająca się w trakcie ogrzewania ich do temperatury 400°C zdolność oddawania wody bez zmiany kształtu kryształu lub ziarna i przyjmowanie jej z powrotem podczas ochładzania w środowisku charakteryzującym się obecnością wilgoci. Jest to następstwem obecności w ich strukturach nanokanalików o różnych średnicach, w które mogą wnikać cząsteczki wody, a także odpowiedniej wielkości cząsteczki substancji organicznych. Do materiałów tych można wprowadzać również atomy różnych pierwiastków i w ten sposób nadawać takim zeolitom cechy nośników katalizatorów, a także wykorzystywać jako sita molekularne. Za korzystną ich właściwość uważa się zdolność absorbowania izotopów cezu i strontu, co znajduje powszechne zastosowanie do neutralizacji radioaktywnych odpadów w elektrowniach jądrowych, np. duże ilości zeolitów wykorzystano do usuwania skutków awarii elektrowni atomowej w Czarnobylu. Ostatnio na bazie modyfikowanych zeolitów rozwinęły się systemy multiadsorberów, które pozwalają na uzyskiwanie powietrza zawierającego podwyższoną zawartość tlenu, w wyniku adsorbowania azotu przez taki zeolit. Na świecie produkuje się zeolitowe maseczki tlenowe, zastępujące ludziom chorym, w sytuacjach awaryjnych, tlen podawany z butli. Coraz powszechniejsze staje się zastosowanie naturalnych zeolitów w rolnictwie: w hodowlii zwierząt, w uprawie roślin oraz w hodowli ryb. Zastosowanie na szeroką skalę zeolitów do usuwania jonów amonowych oraz innych substancji toksycznych ze stawów hodowlanych uznane zostało za najlepszą metodę oczyszczania wody. W procesach technologicznych wzrasta znaczenie zeolitów jako katalizatorów. Dotyczy to zwłaszcza procesu krawkingu (ZSM-5), otrzymywania wysokooktanowych benzyn z metanolu (Mobil Oil, ZSM-5) czy niskocząsteczkowych olefin (etylen, propylen) z metanolu (ZSM-34)<sup>1</sup>.

### 1.1. STRUKTURA ZEOLITÓW

Historia odkrycia zeolitów sięga XVIII wieku. W tym czasie szwedzki mineralog – amator, baron Axel Fryderyk von Cronstedt odkrył (1756 rok), że niektóre minerały wydzielają podczas ogrzewania dużo wody i wyglądają wtedy tak, jak gdyby były w stanie wrzenia. Nadał on im nazwę *zeolity*, co w tłumaczeniu z greckiego

<sup>1</sup> A. Manecki, M. Muszyński, *Przewodnik po petrografii. Opracowanie zbiorowe*, Kraków 2008.

oznacza „wrzące kamienie”. Zeolity to uwodnione, krystaliczne glinokrzemiany metali alkalicznych i ziem alkalicznych o dość specyficznej otwartej strukturze szkieletowej. Skład zeolitu można przedstawić następującym wzorem ogólnym<sup>2</sup>:



gdzie:

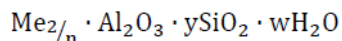
M – kation metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych jedno- lub dwuwartościowego,

w – liczba cząsteczek wody w komórce elementarnej,

y/x – stosunek równy lub większy od 1 w zależności od struktury,

(x + y) – suma tetraedrów w komórce elementarnej.

Skład zeolitu można przedstawić w postaci wzoru tlenkowego<sup>3</sup>:



gdzie:

Me – kation metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych,

n – wartościowość kationu,

y, w – stałe wielkości dla danego zeolitu.

Struktury zeolitów są oparte na trójwymiarowej, tetraedrycznej sieci  $AlO_4$  i  $SiO_4$ . Centrum tetraedru zajmują atomy krzemu lub glinu, a naroża wypełniają cztery atomy tlenu, przy czym wierzchołkowy atom tlenu jest wspólny dla dwóch przyległych tetraedrów. W strukturze zeolitów atomy tlenu są podwójnie skoordynowane pomiędzy dwoma tetraedrycznymi kationami<sup>4,5</sup>. Wszystkie zeolity zbudowane są z tetraedrów  $TO_4$ , nazywanych składnikami pierwotnymi lub podstawowymi częściami budowy. Do opisu struktury tych związków często są używane większe jednostki strukturalne z ilością od trzech do szesnastu tetraedrów (nazywane „wtórne jednostki strukturalne” lub SBU z ang. *secondary building units*). SBU jest ograniczoną strukturalną jednostką, która może samotnie lub w połączeniu z innym budować całą strukturę. Najmniejszy SBU składa się z pierścieni ograniczonych 3 krawędziami, ale jest to rzadko spotykane w typowych strukturach zeolitów. Najbardziej popularne w zeolitach są pierścienie ograniczone 4 i 6 krawędziami. Jest kilka innych sposobów opisywania topologii struktury zeolitów. Mogą zostać użyte na przykład strukturalne części większe od SBU. W ten sposób zeolity opisuje się jako spakowane małe klatki lub

<sup>2</sup> C. P. Kurzendörfer, P. Kuhm, J. Steber, *Detergents in the Environment* 1997.

<sup>3</sup> C. P. Kurzendörfer, P. Kuhm, J. Steber, *Detergents in the Environment* 1997.

<sup>4</sup> P. Yang, *The chemistry of nanostructured materials*, New Jersey 2003.

<sup>5</sup> T. Sobczak, M. Ziółek, *DeNO(x) na sitach molekularnych zawierających miedź. Cz. 2. Katalityczny rozkład NO*, „Wiadomości Chemiczne” 2002, vol. 56, s. 177-202.

klastery, krzyżujące się łańcuchy i struktury warstwowe z kanałami i komorami. Kiedy struktura zeolitu jest opisana przez klastery lub części klatki, to mogą one zostać rozważone jako duże sztuczne atomy. Zgodnie z tym struktury zeolitów mogą zostać uproszczone do najprostszych struktur takich jak diament i metal (np. fcc, ccp i bcp)<sup>6</sup>.

W zeolitach naturalnych stosunek molowy Si/Al w sieci krystalicznej tzw. moduł zeolitu zmienia się w granicach 1-6. Tetraedry  $\text{AlO}_4$  nie mogą łączyć się z innymi tetraedrami  $\text{AlO}_4$  wspólnym atomem tlenu. Przy stosunku Si/Al=1 tetraedry  $\text{AlO}_4$  i  $\text{SiO}_4$  występują na przemian, tworząc uporządkowany szkielet<sup>7</sup>. Obecność glinu w strukturze zeolitu powoduje wystąpienie ładunku ujemnego, który jednak może być równoważony przez wymienne kationy. Kationy te mogą być zastępowane innymi poprzez wymianę jonową. Rozmieszczenie kationów decyduje o liczbie i rodzaju powstających centrów aktywnych katalizatora, a także zmienia efektywne rozmiary kanałów (porów) i komór. Zeolity, w których przeważa krzem mają charakter hydrofobowy, natomiast przy większej zawartości glinu hydrofilowy. Właściwości hydrofilowe wynikają z niepełnej kompensacji ładunku ujemnego<sup>8</sup>.

Określonej wielkości kanały zeolitów umożliwiają przemieszczanie się cząsteczek związków organicznych o danej wielkości i zatrzymywanie cząsteczek o mniejszych rozmiarach. Zeolity spełniają więc rolę sit molekularnych. O tym, które cząsteczki lub kationy mogą wejść do przestrzeni kanalikowych decyduje wielkość i kształt kanałów. Ze względu na rozmiar kanałów sita molekularne dzielimy na<sup>9</sup>:

- wąskoporowate – pierścieniowe wejścia do kanałów ograniczone są ośmioma krawędziami, np. zeolit A, erionit,
- średnioporowate – pierścieniowe wejścia do kanałów ograniczone są dziesięcioma krawędziami, np. ZSM-5, ZSM-11,
- szerokoporowate – pierścieniowe wejścia do kanałów ograniczone są dwunastoma krawędziami, np. zeolit X i Y.

Porowate materiały są odróżniane zgodnie z ich właściwościami adsorpcji i wskutek tego zostały sklasyfikowane ze względu na średnice ich porów.

<sup>6</sup> P. Yang, *The chemistry of nanostructured materials...*, op. cit., s. 8.

<sup>7</sup> C. P. Kurzendorfer, P. Kuhm, J. Steber, *Detergents in the Environment...*, op. cit., s. 8.

<sup>8</sup> A. Wróblewski, E. Milchert, *Charakterystyka katalizatorów tytanowo-silikatowych*, „Przemysł Chemiczny” 2005, vol. 84, s. 933-938.

<sup>9</sup> A. Wróblewski, E. Milchert, *Charakterystyka katalizatorów tytanowo-silikatowych...*, op. cit., s. 9.

Zgodnie z definicją IUPAC dzieli się je na trzy klasy zależące od ich średnicy porów (tabela 1)<sup>10</sup>:

**Tabela 1.** Podział sit molekularnych w zależności od ich średnicy porów <sup>11</sup>

<b>Sita molekularne</b>	<b>Materiały mikroporowate</b>	<b>Materiały mezoporowate</b>	<b>Materiały makroporowate</b>
wielkość porów	< 2 nm	2-50 nm	> 50 nm
przykłady	zeolity, silikażele, węgiel aktywny	silikażele, materiały M41S, węglowe nanorurki	węgiel aktywny, szkło porowate

Najbardziej godną uwagi cechą zeolitów, praktycznie określającą własności selektywne tych minerałów, jest obecność w ich strukturze systemu kanałów i komór. W przypadku sorpcji i katalizy istotne znaczenie mają rozmiary i układ kanałów, przez które cząsteczki wnikają w wewnątrzkrystaliczną przestrzeń swobodną<sup>12</sup>. W tabeli 2. przedstawiono struktury kanałów wewnętrznych w zeolitach.

**Tabela 2.** Struktura kanałów wewnętrznych w zeolitach<sup>13</sup>

<b>Kanały jednowymiarowe</b>	system przenikających się kanałów o jednakowych rozmiarach, np. analcym – cząstka może poruszać się tylko w jednym kierunku
<b>Kanały dwuwymiarowe</b>	dwuwymiarowy system kanałów, np. mordenit – cząstka migruje w płaszczyźnie
<b>Kanały trójwymiarowe</b>	trójwymiarowy układ przecinających się kanałów – istnieją dwa warianty takiego systemu: w jednym kanały są ekwiwalentne np. erionit, w drugim kanały są nie ekwiwalentne, np. gmelinit – cząstka może przenikać w dowolne miejsce kryształu

## 1.2. WŁAŚCIWOŚCI ZEOLITÓW

Specyficzne działanie i wysoka aktywność katalizatorów zeolitowych stanowią o dużej atrakcyjności tych materiałów. Katalizatory zeolitowe wyróżniają się szczególnymi cechami:

a) *centra aktywne w zeolitach*

<sup>10</sup> D. Konjhodžić, *Structure and properties of mesoporous silica films for optical applications*, Chemistry and Pharmacy of Freie Universität Berlin 2007.

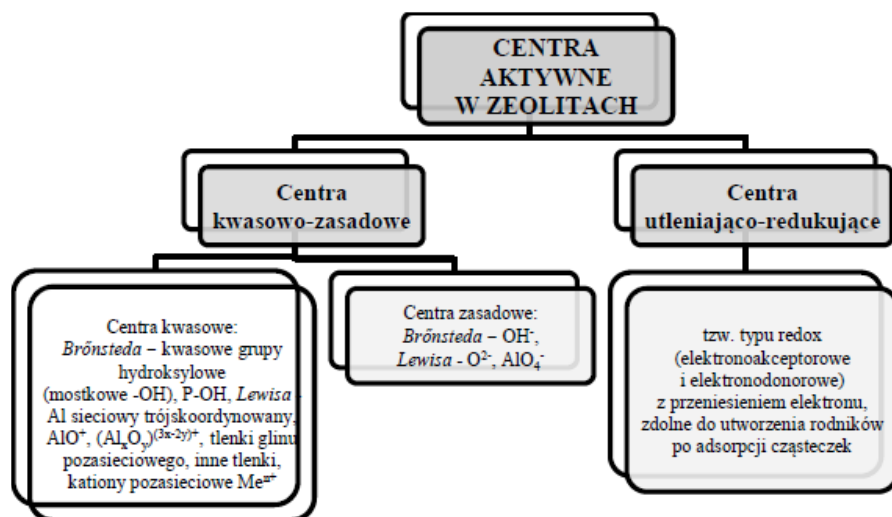
<sup>11</sup> D. Konjhodžić, *Structure and properties of mesoporous silica films for optical applications...*, op. cit., s. 10.

<sup>12</sup> C. P. Kurzendorfer, P. Kuhm, J. Steber, *Detergents in the Environment*, 1997.

<sup>13</sup> D. Konjhodžić, *Structure and properties of mesoporous silica films for optical applications...*, op. cit., s. 10.

Aktywność katalizatorów zeolitowych związana jest według wielu teorii z obecnością grup protonodonorowych (kwasów Brönsteda), którymi są grupy hydroksylowe oraz elektronodonorowych (kwasów Lewisa) – najczęściej występujących jako trójskoordynowane jony glinu, które powstają podczas termicznej dehydroksylacji.

Z centrami protonodonorowymi i elektronoakceptorowymi wiążą się własności utleniająco-redukujące zeolitów. Moc centrów kwasowych Brönsteda, jak i Lewisa zależy przede wszystkim od stosunku Si/Al i związanego z tym gradientu pola elektrostatycznego. Ze wzrostem stosunku Si/Al rośnie moc centrów kwasowych i zmniejsza się ich ilość. Związane jest to z tzw. dealuminacją, czyli usunięciem pewnej ilości atomów glinu na drodze chemicznej oraz otrzymywaniem ultrastabilnych zeolitów poprzez ogrzewanie wobec pary wodnej. W obu tych przypadkach zmniejszenie ilości centrów anionowych sprzyja rosnącej kwasowości<sup>14</sup>.



**Schemat 1.** Rodzaje centrów aktywnych w zeolitach

Źródło: opracowanie własne na podstawie: H. G. Karge, *Catalysis and Adsorption by Zeolites*, op. cit., s. 12.

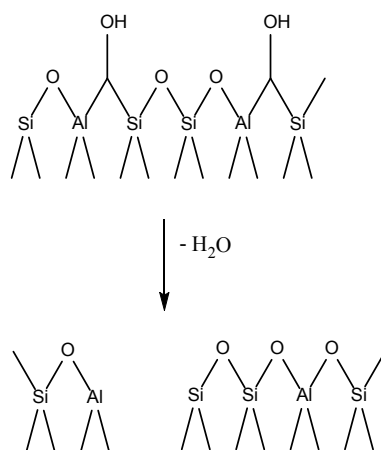
Wpływ na kwasowość centrów ma również rodzaj wprowadzonego kationu, jego ilość, ładunek oraz położenie. W warunkach procesu katalitycznego, wobec zaadsorbowanych substancji reagujących, mogą tworzyć się zupełnie inne centra lub mogą zmieniać się centra już istniejące. Dlatego kwasowość centrów określana poza układem katalitycznym może bardzo odbiegać od rzeczywistej mocy centrów.

<sup>14</sup> H. G. Karge, *Catalysis and Adsorption by Zeolites*, „Stud. Surf. Sci. Catal.” 1991, vol. 65, s. 133-156.

Centra aktywne w katalizatorach zeolitych można modyfikować na drodze częściowego promotowania lub zatruwania dodatkami na przykład: wodą, CO<sub>2</sub>, związkami azotowymi i siarkowymi i solami nieorganicznymi. Aniony znajdujące się w pobliżu centrów aktywnych powodują ich ekranowanie i zmianę rozkładu ładunków, co wpływa w konsekwencji na układ pól elektrostatycznych. Poprzez modyfikowanie centrów można wyeliminować zachodzenie niektórych reakcji ubocznych lub wtórnych, przez co podnosi się selektywność procesu katalitycznego. Zeolity o silnych centrach aktywnych Brönsteda katalizują procesy przebiegające według mechanizmu, w którym główną rolę odgrywa karbokation. Na przykład: izomeryzacja, kraking, alkirowanie, dysproporcjonowanie, polimeryzacja i inne. Są to najważniejsze procesy przemysłowe, w których stosuje się katalizatory zeolitowe na dużą skalę<sup>15</sup>.

b) kwasowość zeolitów

Zeolity o charakterze stałych kwasów Brönsteda to zwykle wodorowe formy zeolitów, czyli takie, w których miejsca kationów pozasieciowych zajmują protony wiążące się z tlenami sieciowymi i występujące w formie grup -OH. Ogrzewanie zeolitu w wyższych temperaturach prowadzi do zmniejszania liczby centrów kwasowych Brönsteda i tworzenia miejsc kwasowych Lewisa wskutek dehydroksylacji. W zeolitach typu X i Y kalcynacja poniżej 723 K prowadzi do powstania centrów kwasowych Brönsteda, powyżej 873 K zaś – Lewisa. W zeolicie HY liczba centrów kwasowych Lewisa wzrasta, kiedy obniża się liczba centrów kwasowych Brönsteda. Pierwszy etap dehydroksylacji przedstawiono poniżej<sup>16</sup>:

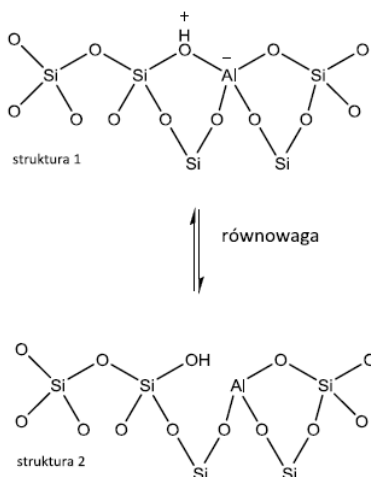


Według Szostak kwasowość zeolitów jest funkcją równowagi osiągniętej pomiędzy grupami silanolowymi SiOH i powiązaniem z nim centrum związanym

<sup>15</sup> Ibidem, s. 11.

<sup>16</sup> Ibidem.

z atomem glinu. Proton jest nośnikiem kwasowości na skutek oddziaływania niewysyczonej pary elektronów na atomie tlenu z niezajętym orbitalem atomu glinu, który osłabia wiązanie pomiędzy tlenem a skoordynowanym z nim protonem, wskutek czego grupa -OH jest donorem protonu (kwasowość Brónsteda). Względna kwasowość Brónsteda może być rozpatrywana jako równowaga pomiędzy układami<sup>17</sup>:



Kiedy w zeolicie jest mała liczba atomów glinu, wówczas równowaga zostaje przesunięta w stronę struktury 1 i obserwuje się wysoką kwasowość Brónsteda.

### c) zasadowość zeolitów

W zeolitach wyróżnia się centra zasadowe Lewisa (zdolne do przekazania elektronu:  $O^{2-}$  i  $AlO_4^{2-}$ ) oraz centra zasadowe Brónsteda (zasadowe grupy -OH). Te ostatnie występują rzadko i nie mają większego znaczenia w katalizie. Miarą mocy centrów zasadowych jest ujemny ładunek  $\delta^-$  na atomie tlenu sieciowego, obliczany według wzoru podanego przez Barthomeufa i de Mallmana<sup>18</sup>:

$$\delta(tlen) = \frac{S_{int} - 5,21}{4,75}$$

gdzie:  $S_{int}$  – średnia elektroujemność.

Zasadowość zeolitu zależy nie tylko od ładunku na atomie tlenu, ale także od składu chemicznego materiału, rozkładu i stężenia sieciowych kationów glinu oraz elektroujemności kationu pozasieciowego. Atom tlenu oraz najbliższy jemu kation stanowią sprzężoną parę centrów zasadowych i kwasowych. Ogólnie jest

<sup>17</sup> R. Szostak, *Molecular Sieves. Principles of synthesis and identification*, Van Nostrand Reinhold, New York 1989.

<sup>18</sup> M. Ziółek, I. Nowak, *Kataliza heterogeniczna*, Poznań 1999.

też wiadomo, że wyższą moc zasadową obserwuje się dla zeolitów z dużą zawartością glinu oraz przy niskiej elektroujemności kationów pozasieciowych. Najniższy ładunek na tlenie występuje w wodorowych formach zeolitów. Ponadto, oprócz składu chemicznego inne parametry mają wpływ na zasadowość. Ładunek na tlenie jest większy, kiedy kąt T-O-T jest większy oraz krótsze jest wiązanie T-O. Wprowadzenie do sieci zeolitowej innego pierwiastka niż Al i Si nie tylko zmienia elektroujemność, ale przede wszystkim wpływa na wielkość kąta T-O-T i długość wiązania T-O, np. podstawienie krzemu germanem w zeolicie X powoduje wzrost zasadowości<sup>19</sup>.

d) *wymiana jonowa w zeolitach*

Zeolity są specyficzną grupą wymiennicy jonowych, która dzięki swej krystalicznej budowie i rozmieszczeniu kationów w systemach dużych i małych komór wykazuje szczególne właściwości jonowymienne. Zachowanie się zeolitu w procesie wymiany kationów zależy przede wszystkim od rodzaju zeolitu i rodzaju kationów, tj. wielkości ich ładunku oraz rozmiarów jonów, tak bezwodnych, jak i hydratowanych. Przy rozważaniu jonowej wymiany w zeolitach, należy brać pod uwagę wpływ pewnych cech charakterystycznych dla zeolitów. Można wyróżnić następujące efekty:

- „efekt sitowy dla jonów” – jony mogą być za duże, żeby wejść do niektórych kanałów zeolitu. W efekcie tego są one „przesiewane” na zewnątrz. To może doprowadzić do całkowitego wyłączenia określonego rodzaju kationu z danego zeolitu lub tylko do częściowej wymiany jonowej.
- „efekt objętościowy” – kanały w zeolicie mogą być dostatecznie duże dla penetracji kationów o danym rozmiarze, ale gdyby kationy miały zneutralizować cały ujemny ładunek sieci, byłoby ich tak „dużo”, że nie byłoby już miejsca w kanałach. W efekcie suma objętości wszystkich kationów danego typu potrzebnych do zneutralizowania anionowej sieci jest większa niż dostępna przestrzeń wewnątrz zeolitu. Jeśli takie zjawisko występuje, to może dojść tylko do częściowej wymiany jonowej nie z uwagi na efekt sitowy, ale na efekt objętościowy.
- „efekt heterogeniczności miejsc wymiany” – w trójwymiarowej sieci zeolitów znajdują się różne, nierównocenne miejsca wymiany kationów. Nierównocенność odnosi się do energii oddziaływań z zasocjowanym tlenem. Konsekwencją może być bardzo trudne usunięcie kationów z pewnych miejsc nawet, jeśli kationy zarówno usuwane, jak

---

<sup>19</sup> D. Barthomeuf, G. Öhlman, *Catalysis on ZSM-5 zeolites modified by phosphorus*, „Stud. Surf. Sci. Catal.” 1991, vol. 65, s. 157-164.



i wprowadzane mają takie rozmiary, że mogą się swobodnie poruszać w kanałach zeolitu. Twierdzenie to ma bardzo duże znaczenie w preparacie zeolitu Y bez sodu, stosowanego w procesie krakingu.

- „zmiany fazowe” – po wymianie jonowej kationy mogą powodować tworzenie się nowej fazy w starej fazie. Może nastąpić rekryształizacja prowadząca do powstania nowego zeolitu.

Znaczny wpływ na przebieg procesu wymiany mają również następujące czynniki: rodzaj rozpuszczalnika, stężenie kationów wymienianych w roztworze oraz rodzaj anionów towarzyszących. Procesy wymiany jonowej prowadzone są głównie w roztworach wodnych. Stosuje się także roztwory wodno-alkoholowe lub roztwory niewodne<sup>20</sup>.

e) *kataliza kształtoselektywna*

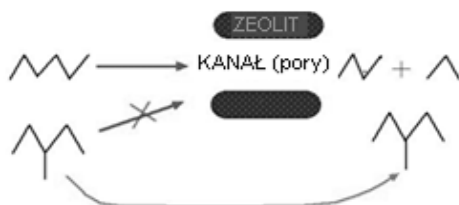
O aktywności katalizatora w danym procesie chemicznym decyduje nie tylko natura i moc centrów aktywnych, ale także efekty steryczne oraz transport reagentów i produktów w porach katalizatora. Te ostatnie parametry dominują w tzw. katalizie kształtoselektywnej, w której selektywność uzależniona jest od zależności między rozmiarami porów w katalizatorze i rozmiarami cząsteczek oraz od transportu reagentów i produktów w porach.

Aktualnie dostępne zeolity mają rozmiary porów w zakresie od 0,4 do 1,3 nm, wielkości te są podobne do rozmiarów cząsteczek węglowodorów występujących w przemyśle petrochemicznym. Rozdział cząsteczek o różnych rozmiarach i polarności może być osiągnięty przez dobór zeolitu o odpowiedniej strukturze i odpowiednich właściwościach chemicznych. Skład chemiczny zeolitów wpływa na polarność wewnątrz porów, czyniąc je bardziej hydrofilowymi (niski stosunek Si/Al) lub hydrofobowymi (wysoki stosunek Si/Al). Polarność może wpływać na sorpcję lub desorpcję cząsteczek reagentów lub produktów. Jednakże głównymi parametrami wpływającymi na kształtoselektywność są rozmiary rozdzielonych cząsteczek i rozmiary porów zeolitów. Typy kształtoselektywności zależą od tego, czy rozmiary porów limitują wejście cząsteczek reagentów, wyjście cząsteczek produktów lub utworzenie różnych form przejściowych (produktów przejściowych). W zależności od tego dzielimy je w następujący sposób<sup>21</sup>:

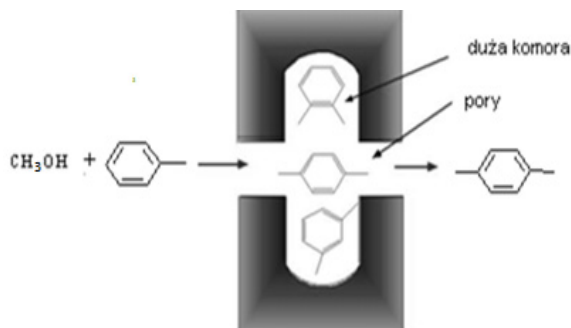
- „selektywność w stosunku do substratów” – występuje, kiedy tylko część cząsteczek substratów jest dostatecznie mała, aby przedyfundować przez pory katalizatora,

<sup>20</sup> R. P. Townsend, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, „Stud. Surf. Sci. Catal.” 1991, vol. 58, s. 359-388.

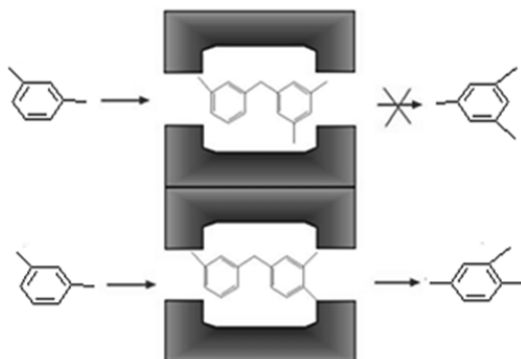
<sup>21</sup> T. F. Degan, *Kinetics of Model Reactions of Heterogeneous Catalysis*, „Journal of Catalysis” 2003, vol. 216, s. 32-46.



- „selektywność w stosunku do produktów” – występuje, kiedy niektóre z utworzonych produktów są zbyt duże, aby przedyfundować przez pory katalizatora i wyjść w postaci obserwowanych produktów. Te zbyt „duże” produkty przereagowują wtedy do mniejszych i wychodzą na zewnątrz lub pozostają w porach, dezaktywując katalizator,



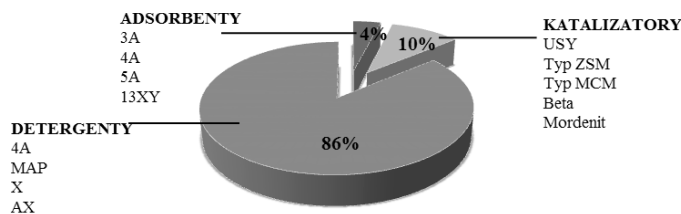
- „selektywność ze względu na ograniczenie stanów przejściowych” – występuje, kiedy przebieg różnych reakcji nie jest możliwy ze względu na to, że wymagają one stanów przejściowych, które potrzebują większych rozmiarów komór niż te obecne w zeolicie. Przebiegają wówczas reakcje wymagające mniejszych stanów przejściowych,



- „kierowany ruch cząsteczek” może występować w zeolitach zawierających więcej niż jeden typ systemów porów. Cząsteczki reagentów mogą tutaj preferować wejście przez jeden system kanałów, podczas, gdy dyfuzja produktów przebiega przez inny system kanałów. Kontra-dyfuzja jest w tym przypadku minimalna.

### 1.3. NOWE KIERUNKI WYKORZYSTANIA ZEOLITÓW

Zeolity dzięki swoim właściwościom znalazły liczne zastosowania jako katalizatory do wielu syntez chemicznych. Stosuje się je z dwóch powodów, po pierwsze zastępują bardziej niebezpieczne katalizatory kwasowe ( $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), po drugie eliminują pośrednie etapy w niektórych procesach, co przyczynia się do zmniejszenia ilości i emisji odpadów. Ich kolejną, korzystną cechą jest to, że łatwo się je regeneruje, przez co można je stosować przez dłuższy okres czasu, są bezpieczne w użyciu i nie powodują korozji. Zastosowanie zeolitów – jako katalizatorów – przyczynia się do poprawienia selektywności i wydajności procesu, a przez to zmniejszenia kosztów związanych z procesem<sup>22</sup>.



**Rysunek 1.** Kierunki zastosowań zeolitów

Źródło: opracowanie własne na podstawie: N. Feng, g. Peng, *Application of natural Zeolite to construction and building materials in China*, „Constr. Build. Mater.” 2005, vol. 19, s. 579-584.

Zeolity znalazły olbrzymie zastosowania w różnych dziedzinach, takich jak: przemysł chemiczny, mikroelektronika, optyka, medycyna, ochrona środowiska i rolnictwo. Największa ilość opisanych dotychczas zastosowań zeolitów jest związana z przemysłem. W budownictwie zeolitonośne tufy wykorzystuje się do wyrobu cementu lub jako dodatek do klinkieru portlandzkiego. Ponadto zeolity szeroko stosuje się jako nośniki katalizatorów w przemyśle petrochemicznym, podczas prowadzenia procesów: krakingu, alkilowania i uwodornienia<sup>23</sup>.

<sup>22</sup> B. K. Marcus, W. E. Cormier, *Going green with zeolites*, „Chemical Engineering Progress” 1999, vol. 6, s. 141-145.

<sup>23</sup> A. Junaid, H. Yin, A. Koenig, P. Swenson, J. McCaffrey, G. Burland, S. Kuznicki, *Catalytic pyrolysis of Asbuton into liquid fuel with Zeolite as catalyst*, „Appl. Catal. A: General” 2009, vol. 354, s. 44-49.

Właściwości adsorpcyjne zeolitów są powszechnie wykorzystywane do osuszania i oczyszczania gazów, np. usuwanie  $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $N_xO_y$ ,  $H_2S$  i pary wodnej z gazu ziemnego, a także do rozdziału gazów i węglowodorów<sup>24</sup>. Za pomocą klinoptilolitu można odwadniać alkohole oraz mieszaniny olejowo-freonowe do urządzeń chłodniczych. Zeolity naturalne okazały się „ekologicznie czyste” w porównaniu z zeolitami syntetycznymi, dominującymi w sektorze środków piorących. Wynika to głównie z ich dużej zdolności do szybkiego, preferencyjnego kompleksowania jonów wapnia w roztworach wodnych, w podwyższonej temperaturze. Jednocześnie trwają badania nad przydatnością zeolitów naturalnych jako składników środków piorących<sup>25</sup>. W przemyśle farmaceutycznym i drogowym klinoptilolit jest środkiem polerującym we fluorkowych pastach do zębów oraz lekiem stabilizującym pracę układu trawiennego. Stosowany w postaci tamponu służy do pochłaniania azotu, co pozwala zastąpić butle tlenowe w szpitalach, a nawet podczas wspinaczek wysokogórskich. Szczególnym przypadkiem zastosowania zeolitów jest osuszanie i oczyszczanie powietrza oraz tlenu w kabinach pojazdów kosmicznych i w maskach, w których oddychają kosmonauci<sup>26</sup>. Niestety, nie wszystkie zeolity można uznać za całkowicie bezpieczne dla zdrowia użytkowników. Z bezpośredniego użycia są wykluczone zeolity o pokroju włóknistym i o sztywnych włóknach, jak np. erionit, któremu ostatecznie przypisano działanie rakotwórcze. Zeolity znalazły szereg zastosowań w rolnictwie, m.in. jako dodatki paszowe i nawozowe oraz kondycjonery gleby. Składniki odżywcze roślin umieszcza się w kanałach zeolitów, co pozwala na powolne przenikanie ich do gleby i zapobiega zbyt szybkiemu wypłukiwaniu. Zdolność jonowymienna i pojemność sorpcyjna naturalnych zeolitów może być również efektywnie wykorzystana przy stosowaniu ich jako nośników pestycydów oraz herbicydów. Zeolity wykorzystano w zapobieganiu eutrofizacji wód stawów rybnych, a także do aeracji zbiorników wodnych tlenem, uzyskanym w wyniku separacji z powietrza. Szczególnie istotną rolę odgrywają glinokrzemiany w ochronie środowiska<sup>27</sup>. Klinoptilolit i mordeinit stosowano jako adsorbent-katalizatory do usuwania  $SO_2$  ze strumieni gazów i dymów z kominów fabrycznych. W zakresie energii odnawialnej zeolity mogą służyć jako składniki wymienników ciepła. Stosuje się je w absorpcji i uwalnianiu ciepła z promieniowania słonecznego, stosowanego do regulacji temperatury

---

<sup>24</sup> Pat. USA 5 897 686, Air Prod & Chem 1999; B. Shekon, M. Sangha, *Detergents – Zeolites and Enzymes Excel Cleaning Power*, „Detergents” 2004, vol. 9, s. 35-42.

<sup>25</sup> L. Lin, J. T. Guthrie, *How Reading Motivation and Engagement Enable Reading Achievement: Policy Implications*, „Journal of Materials Science” 2006, vol. 278, s. 173-180.

<sup>26</sup> F. A. Mumpton, *Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture*, „Proc. Natl. Acad. Sci. USA” 1999, vol. 96, s. 3463-3470.

<sup>27</sup> M. A. Cambor et al., *Synthesis of titanoaluminosilicates...*, op. cit., s. 21.

powietrza lub grzania wody. Dehydratacja zeolitu w dzień i rehydratacja w nocy są połączone z efektem cieplnym, możliwym do wykorzystania w systemach klimatyzacyjnych. Zeolity stosuje się w dezaktywacji odpadów nuklearnych i innych niebezpiecznych odpadów przemysłowych<sup>28</sup>. W mieszaninie z cementem portlandzkim są efektywnym czynnikiem stabilizującym, a w przypadku metali ciężkich – immobilizującym. Zeolitów używa się do gaszenia pożarów chemicznych i usuwania substancji radioaktywnych. Przykładem był pożar elektrowni w Czarnobylu. Wówczas z powietrza zrzucano ponad 200 tys. ton klinoptilolitytowych tufów. Dzięki sorpcji cezu i strontu zapobiegały one przedostawaniu się radionuklidów do wód gruntowych.

#### 1.4. MIKROPOROWATE MATERIAŁY O STRUKTURZE MFI, MEL I BEA

Katalizator TS-1 (struktura MFI) został otrzymany w 1983 roku przez Taramasso<sup>29</sup>. Prekursorem tego katalizatora jest zeolit ZSM-5, który zawiera w cząsteczce atomy glinu i krzemu, natomiast TS-1 zawiera jony krzemu i tytanu. Różnica ta spowodowała, że TS-1 jest mniej hydrofilowy niż ZSM-5, lecz jednocześnie bardziej aktywny w przypadku stosowania go jako adsorbenta związków organicznych.

Katalizator tytanowo-silikalityowy TS-2 (struktura MEL) został po raz pierwszy otrzymany w 1990 roku przez Reddy'ego i współpracowników<sup>30</sup>. Charakteryzuje się on jednowymiarowym układem liniowych kanałów. Prekursorem tego katalizatora jest zeolit ZSM-11, który zawiera w strukturze jony krzemu i glinu. W TS-2 występują jony tytanu i krzemu.

Zeolit Ti-Beta (struktura BEA) to mikroporowaty katalizator tytanowo-silikalityowy z dużą zawartością krzemionki. W literaturze przedmiotu często nazywa się go również katalizatorem wielkoporowatym. Katalizator ten zasadniczo różni się od katalizatorów TS-1 i TS-2 tym, że oprócz jonów tytanu i krzemu zawiera również jony glinu. Obecność trójwartościowego glinu w miejscu czterowartościowego tytanu powoduje wystąpienie ładunku ujemnego. Ładunek ten jest równoważony przez kationy np.  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ , osadzone w porach sieci krystalicznej, które wpływają na właściwości adsorpcyjne i katalityczne zeolitu. Wiele z tych kationów jest ruchomych i łatwo może ulec wymianie, co jest bardzo korzystną cechą, pozwalającą

<sup>28</sup> Z. R. Ismagilov, R. A. Shkrabina, M. A. Kerzhentsen, L. T. Tsikoza, *Hydroxyl band IR spectrum of -aluminas*, „Catal. Today” 2000, vol. 55, s. 23-27.

<sup>29</sup> B. Notari, *Photocatalytic epoxidation of propene by molecular oxygen over highly dispersed titanium oxide species on silica*, „Adv. Catal.” 1996, vol. 41, s. 253-334; R. J. Saxton, *Crystalline microporous titanium silicates*, „Top. Catal.” 1999, vol. 9, s. 43-57.

<sup>30</sup> A. Tuel, Y. Ben Taarit, *Synthesis of titanium silicalite-1 using hexapropyl-1,6-hexanediammonium ions as templating agent*, „Zeolites” 1994, vol. 14, s. 594-599.

na zmianę właściwości katalizatora. Włączenie tytanu do sieci krystalicznej glinowego zeolitu Beta po raz pierwszy opisał M. A. Cambor ze współpracownikami<sup>31</sup>.

**Tabela 3.** Porównanie katalizatorów TS-1, TS-2 i Ti-Beta (opracowanie własne<sup>32</sup>)

	KATALIZATOR		
	TS-1	TS-2	Ti-Beta
<b>Morfologia</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- trójwymiarowy układ kanałów,</li> <li>- krystalizuje w układzie ortorombowym,</li> <li>- wielkość kryształów 0,1-1,0 μm,</li> <li>- wymiar porów 0,53×0,56 nm,</li> <li>- objętość porów 0,17 cm<sup>3</sup>/g,</li> <li>- średnica porów 0,53 nm,</li> <li>- powierzchnia właściwa 372 m<sup>2</sup>/g,</li> <li>- okna wejściowe do porów zeolitu ograniczone 10 krawędziami,</li> <li>- ilość tytanu włączonego do struktury katalizatora ogranicza się do wartości ok. 2,5%,</li> <li>- templat – wodorotlenek tetrapropyloamoniowy;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- jednowymiarowy układ kanałów,</li> <li>- krystalizuje w układzie tetragonalnym,</li> <li>- wielkość kryształów 0,53×3 μm,</li> <li>- objętość porów 0,21 cm<sup>3</sup>/g,</li> <li>- średnica porów 0,53 nm,</li> <li>- powierzchnia właściwa 442 m<sup>2</sup>/g,</li> <li>- okna wejściowe do porów zeolitu ograniczone 10 krawędziami,</li> <li>- większa zawartość tytanu w porównaniu z katalizatorem TS-1,</li> <li>- templat – wodorotlenek tetrabutylamoniowy;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- krystalizuje w układzie tetragonalnym,</li> <li>- wielkość 0,8 μm,</li> <li>- objętość porów 0,19 cm<sup>3</sup>/g,</li> <li>- średnica porów 0,74 nm,</li> <li>- powierzchnia właściwa 463 m<sup>2</sup>/g,</li> <li>- okna wejściowe do porów zeolitu ograniczone 12 krawędziami,</li> <li>- templat – wodorotlenek tetraetyloamoniowy;</li> </ul>
<b>Zastosowania</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- epoksydacja olefin,</li> <li>- utlenianie alkoholi do aldehydów i ketonów,</li> <li>- utlenianie cykloheksanolu,</li> <li>- hydroksylowanie fenolu i innych związków organicznych,</li> <li>- przegrupowanie oksymu cykloheksanolu do ε-kaprolaktamu,</li> <li>- oligomeryzacja olefin,</li> <li>- utlenianie winylobenzenów do 2-fenylaldehydów;</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>- utlenianie alkenów za pomocą nadtlenu wodoru,</li> <li>- utlenianie cykloheksanolu,</li> <li>- utlenianie amin,</li> <li>- epoksydacja olefin,</li> <li>- utlenianie sulfotlenków do sulfonów;</li> </ul>

### 1.5. MEZOPOROWATE SILIKATY O STRUKTURZE M41S

Pojęcie mezoporowatych ciał stałych odnosi się dzisiaj przeważnie do uporządkowanych mezoporowatych silikatów odkrytych w 1992 roku przez badaczy firmy Mobile Oil<sup>33</sup>. Kresge i współpracownicy nazwali zsyntetyzowaną przez siebie fazę jako M41S. Pierwsze publikacje dotyczące mezoporowatych tlenków krzemu o szczególnych właściwościach fizycznych i niskiej gęstości, pochodzą z 1969 roku. Szybki wzrost zainteresowania mezoporowatymi materiałami, o czym świadczy duża liczba patentów i publikacji, wynika z własności tych materiałów: dużej i jednorodnej powierzchni właściwej BET (do 800-1500 m<sup>2</sup>/g), wąskiego rozkładu

<sup>31</sup> M. A. Cambor, A. Corma, J. Perez-Pariente, *Synthesis of titanoaluminosilicates isomorphous to zeolite Beta, active as oxidation catalysts*, „Zeolites” 1993, vol. 13, s. 82-87.

<sup>32</sup> M. A. Cambor et al., *Synthesis of titanoaluminosilicates...*, op. cit., s. 21.

<sup>33</sup> J. S. Beck, *A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates*, „J. Am. Chem. Soc.” 1992, vol. 114, s. 10834-10843.

wielkości porów oraz dużego uporządkowania w skali mezoskopowej<sup>34</sup>. Potencjalne zastosowania mezoporowatych materiałów są jedną z głównych przyczyn wzrastającego zainteresowania tymi materiałami. Z powodu dużej powierzchni właściwej mają one zastosowania w katalizie i adsorpcji. Duże pory pozwalają na wymianę dużych cząsteczek, a także na chemiczne modyfikowanie powierzchni. Wykorzystuje się także możliwość immobilizacji organicznych grup, kompleksów metali, dużych cząsteczek, takich jak: heteropolikwasy i enzymy na powierzchniach mezoporowatych ciał stałych. W celu nadania materiałowi mezoporowatemu specyficznych własności katalitycznych wykorzystuje się również możliwość wbudowania heteroatomów do jego porowatej struktury. W tabeli 4. przedstawiono potencjalne zastosowania mezoporowatych materiałów<sup>35</sup>.

Dobrze poznanymi silikatami mezoporowatymi z rodziny M41S są katalizatory Ti-MCM-41 oraz Ti-MCM-48.

**Tabela 4.** Porównanie mezoporowatych silikatów Ti-MCM-41 i Ti-MCM-48 (opracowanie własne<sup>36</sup>)

	KATALIZATOR	
	Ti-MCM-41	Ti-MCM-48
<b>Morfologia</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- jednowymiarowy układ liniowych kanałów,</li> <li>- krystalizuje w układzie heksagonalnym,</li> <li>- uporządkowany układ porów (struktura plastra miodu),</li> <li>- cylindryczne pory o średnicy 4,9×7,6 nm,</li> <li>- objętość porów 0,79 cm<sup>3</sup>/g,</li> <li>- średnica porów 3,1 nm,</li> <li>- powierzchnia właściwa 996 m<sup>2</sup>/g,</li> <li>- grubość ścian porów 0,8-1,2 nm,</li> <li>- templat – chlorek lub bromek alkilotrimetyloamoniowy;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- trójwymiarowy układ wzajemnie przeplatających się, niepołączonych ze sobą kanałów,</li> <li>- krystalizuje w układzie sześciennym,</li> <li>- wymiary porów 1,5 – 10 nm,</li> <li>- objętość porów 0,83 cm<sup>3</sup>/g,</li> <li>- średnica porów 2,8 nm,</li> <li>- powierzchnia właściwa do 1097 cm<sup>2</sup>/g,</li> <li>- duża stabilność termiczna,</li> <li>- grubość ścian 0,6 nm,</li> <li>- templat – chlorek lub bromek alkilotrimetyloamoniowy;</li> </ul>
<b>Zastosowania</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- nośnik metali, tlenków metali i wbudowanych grup kwasowych,</li> <li>- utlenianie związków o długich i rozgałęzionych łańcuchach węglowych, np. utlenianie D-glukozy, alkoholu krotylowego, propyloaminy,</li> <li>- utlenianie propylenu do tlenu propylenu,</li> <li>- utlenianie cykloheksenu do epoksycykloheksanu,</li> <li>- katalityczny rozkład nadtlenu kumenu do fenolu i acetonu,</li> <li>- hydroksylowanie związków aromatycznych w fazie ciekłej;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- fotokatalityczna redukcja CO<sub>2</sub> wodą do metanu i metanolu,</li> <li>- mezoporowaty sorbent,</li> <li>- immobilizator enzymów stosowanych w reakcjach biochemicznych,</li> <li>- tworzenie węglowych nanorurek,</li> <li>- epoksydacja olefin;</li> </ul>

<sup>34</sup> J. Lee S.Yoon, T.Yyeon, M. S Oh., K. B Kim, *Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors*, „Chem. Commun.” 1999, vol. 15, s. 2177-2185.

<sup>35</sup> J. W. Park, B. S. Kim, J. M. Lee, K. Y. Lee, *Kongop Hwahak*, New York 1999.

<sup>36</sup> Ibidem, s. 22.





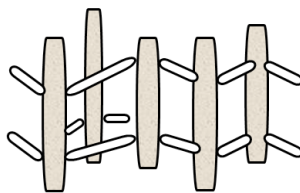
## 2. KATALIZATOR TS-1

### 2.1. BUDOWA I WŁAŚCIWOŚCI

Jednym z heterogenicznych katalizatorów tytanowych jest materiał TS-1. Został on po raz pierwszy otrzymany przez naukowców firmy EniChem we Włoszech w 1983 r.<sup>1</sup> Katalizator ten zsyntezowano metodą hydrotermalną, a jednym z etapów tej metody jest krystalizacja żelu krystalizacyjnego w autoklawie pod zwiększonym ciśnieniem i w temperaturze 170°C. Otrzymanie katalizatora TS-1 było jednym z największych osiągnięć w katalizie. Wykazano, że materiał ten efektywnie katalizuje wiele reakcji chemicznych z zastosowaniem nadtlenu wodoru jako utleniacza. Jako przykłady tych reakcji należy wymienić takie procesy chemiczne jak:

- utlenianie,
- epoksydacja,
- hydroksylowanie związków organicznych<sup>2</sup>.

Katalizator TS-1 charakteryzuje liniowo-zygzakowaty układ kanałów (rys. 2.).



**Rysunek 2.** Struktura materiału TS-1

Źródło: opracowanie własne na podstawie: A. Wróblewska, E. Milchert, *Charakterystyka katalizatorów tytanowo-silikatowych*, „Przemysł Chemiczny” 2005, vol. 10, s. 723-728.

Rozmiary średnicy porów TS-1 wynoszą 0,53 x 0,56 nm i ma on strukturę typu MFI, a wielkość kryształów katalizatora TS-1 mieści się w zakresie od 0,1 do 1,0 μm. Materiał ten charakteryzuje ortorombowy układ kryształów. Centrum aktywne katalizatora TS-1 stanowi tytan wbudowany w strukturę krystaliczną SiO<sub>2</sub>. Prowadzi się badania nad uzyskaniem wysokoaktywnych katalizatorów TS-1. Aktywność materiału TS-1 można zwiększyć, wprowadzając jak największe ilości tytanu<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, US Patent. 4410501 (1983).

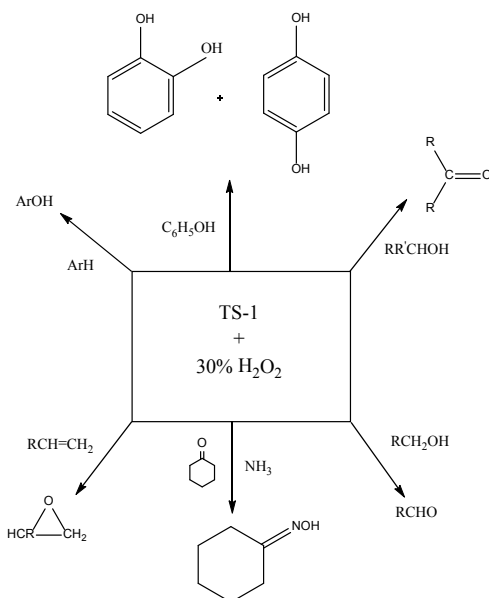
<sup>2</sup> A. Wróblewska, J. Tołpa, D. Kłosin, P. Miądlicki, Z. C. Koren & B. Michalkiewicz, *The application of TS-1 materials with different titanium contents as catalysts for the autoxidation of α-pinene*, „Microporous and Mesoporous Materials” 2020, vol. 305, s. 110384-110389.

<sup>3</sup> A. Wróblewska, E. Milchert, *Charakterystyka katalizatorów tytanowo-silikatowych*, „Przem. Chem.” 2005, vol. 84, s. 723-727.

## 2.2. ZASTOSOWANIA

Jedną z właściwości katalizatora, która ma znaczenie w procesach epoksydacji związków organicznych prowadzonych w fazie ciekłej, jest jego hydrofobowość<sup>4</sup>.

Katalizator TS-1 charakteryzuje się najwyższą hydrofobowością spośród katalizatorów tytanowych. Ze względu na wysoką hydrofobowość heterogenicznego katalizatora tytanowo-silikatowego TS-1 jest on aktywny w wielu reakcjach chemicznych. Głównie do reakcji tych zalicza się utlenianie alkanów oraz alkenów przy użyciu nadtlenku wodoru jako utleniacza<sup>5,6</sup>. Ze względu na małe rozmiary porów katalizatora TS-1 materiał ten jest aktywny w reakcjach epoksydacji cząsteczek organicznych o stosunkowo małych rozmiarach. Na rysunku poniżej przedstawiono główne zastosowania katalizatora tytanowo-silikatowego TS-1 w reakcjach utleniania związków organicznych 30% wodnym roztworem nadtlenku wodoru<sup>7</sup>.



**Rysunek 3.** Główne zastosowania TS-1 w reakcjach utleniania związków organicznych

Źródło: opracowanie własne na podstawie: I. Arends, R. A. Sheldon, M. Wallau, U. Schuchardt, *Oxidative transformations of organic compounds mediated by redox molecular sieves*, op. cit., s. 25.

<sup>4</sup> R. A. Sheldon, J. Dakka, *Heterogeneous catalytic oxidations in the manufacture of fine chemicals*, „Catal. Today” 1994, vol. 19, s. 215-245.

<sup>5</sup> M. Ziółtek, *Catalytic liquid-phase oxidation in heterogeneous system as green chemistry goal-advantages and disadvantages of MCM-41 used as catalyst*, „Catal. Today” 2004, vol. 90, s. 145-150.

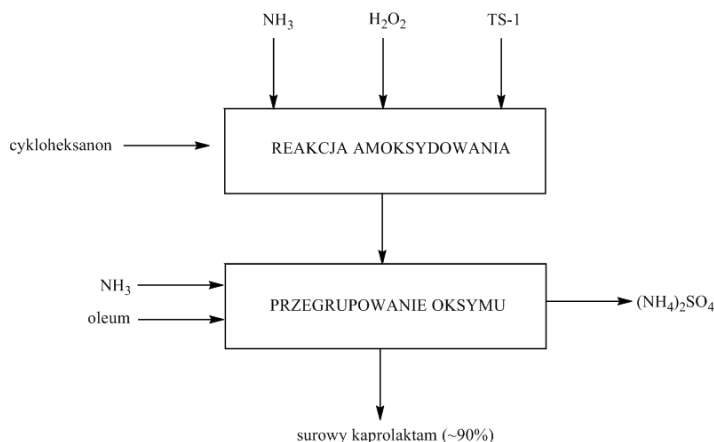
<sup>6</sup> F. Figueras, H. Kochkar, *Effects of hydrophobicity on the epoxidation of cyclohexene by tert-butyl hydroperoxide on TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxides*, „Catal. Lett.” 1999, vol. 59, s. 79-81.

<sup>7</sup> I. Arends, R. A. Sheldon, M. Wallau & U. Schuchardt, *Oxidative transformations of organic compounds mediated by redox molecular sieves*, „Angewandte Chemie International Edition in English” 1997, vol. 36, s. 1144-1163.

Materiał porowaty TS-1 jest głównie stosowany w takich procesach chemicznych, jak:

- hydroksylowanie fenolu do hydrochinonu i pirokatechiny<sup>8</sup>,
- utlenianie cykloheksanu,
- utlenianie cykloheksenu,
- utlenianie fenolu,
- epoksydowanie związków allilowych (w tym alkoholu allilowego).

Heterogeniczny katalizator tytanowo-silikalitowy TS-1 efektywnie zastosowano w reakcji otrzymywania oksymu cykloheksanonu z cykloheksanonu i amoniaku przy użyciu nadtlenu wodoru jako utleniacza<sup>9,10</sup>. Reakcję prowadzi się w fazie ciekłej, w temperaturze poniżej 100°C i pod normalnym ciśnieniem. Otrzymany oksym cykloheksanonu wykorzystuje się do syntezy kaprolaktamu z zastosowaniem oleum i amoniaku, a produktem ubocznym jest tutaj siarczan amonu (rys 4.).



**Rysunek 4.** Uproszczony schemat blokowy otrzymywania kaprolaktamu

Źródło: opracowanie własne na podstawie: J. Zryczkowski, P. Jacyna, *Kaprolaktam*, op. cit., s. 27; V. Hulea & E. Dumitriu, *Styrene oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Ti-containing molecular sieves with MFI, BEA and MCM-41 topologies*, op. cit., s. 27.

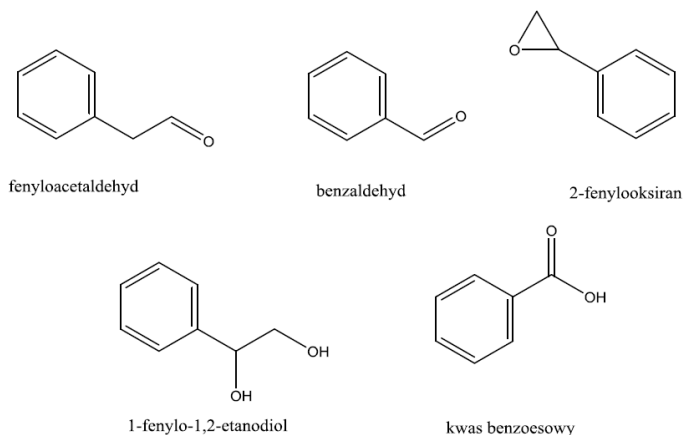
Wydajność tego procesu w przeliczeniu na cykloheksan wynosi około 99%, a w przeliczeniu na nadtlenek wodoru 92%.

<sup>8</sup> A. Wróblewska, E. Milchert, *Hydroksylowanie fenolu nadtleniem wodoru na katalizatorach tytanowo-silikatowych*, „Przemysł Chemiczny” 2002, vol. 81, s. 515-518.

<sup>9</sup> J. Zryczkowski, P. Jacyna, *Kaprolaktam*, „Przemysł Chemiczny” 1995, vol. 74, s. 396-371.

<sup>10</sup> V. Hulea & E. Dumitriu, *Styrene oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Ti-containing molecular sieves with MFI, BEA and MCM-41 topologies*, „Applied Catalysis A: General” 2004, vol. 277, s. 99-106.

Innym przykładem katalitycznego zastosowania materiału TS-1 jest reakcja utleniania styrenu nadtlaniem wodoru. Reakcję prowadzono w temperaturze 616°C przez 5 godzin, a acetonitrol zastosowano jako rozpuszczalnik. W reakcji tej poza styrenem otrzymano również fenyloacetaldehyd, benzaldehyd, 2-fenylooksiran, 1-fenylo-1,2-etanodiol oraz kwas benzoesowy. Struktury chemiczne wymienionych związków przedstawiono na rysunku (rys. 5.)<sup>11</sup>.



**Rysunek 5.** Produkty utleniania styrenu nadtlaniem wodoru na katalizatorze TS-1

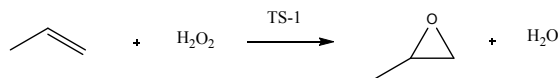
Źródło: opracowanie własne na podstawie: L. Nemeth, S. R. Bare, *Science and technology of framework metal-containing zeotype catalysts*, op. cit., s. 28.

W tych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności tworzenia odpowiednich produktów: fenyloacetaldehyd 41,3%, benzaldehyd 26,5%, 2-fenylooksiran 15,3%, 1-fenylo-1,2-etanodiol 13,3% oraz kwas benzoesowy 3,6%, selektywność przemiany nadtlenu wodoru do związków organicznych (efektywna konwersja nadtlenu wodoru) wyniosła 75,7%, a konwersja styrenu osiągnęła wartość 21,1%.

Nemeth i współpracownicy opisali proces HPPO (*hydrogen peroxide-based propylene oxide*) utleniania propenu nadtlaniem wodoru z zastosowaniem materiału TS-1 jako katalizatora oraz metanolu jako rozpuszczalnika. Reakcję otrzymywania tlenku propylenu z zastosowaniem heterogenicznego katalizatora tytanowo-silikatowego TS-1 przedstawiono na rysunku (rys. 6.)<sup>12</sup>.

<sup>11</sup> L. Nemeth, S. R. Bare, *Science and technology of framework metal-containing zeotype catalysts*, „Advances in Catalysis” 2014, vol. 57, s. 1-97.

<sup>12</sup> A. Wróblewska *The epoxidation of limonene over the TS-1 and Ti-SBA-15 catalysts*, „Molecules” 2014, vol. 19, s. 19907-19922.



**Rysunek 6.** Schemat reakcji utleniania propenu z zastosowaniem katalizatora TS-1

Źródło: opracowanie własne na podstawie: A. Wróblewska, A. Fajdek, *Epoxidation of allyl alcohol to glycidol over the microporous TS-1 catalyst*, „Journal of Hazardous materials” 2010, vol. 179, s. 258-265.

Reakcję epoksydacji prowadzono w zakresie temperatur od 40 do 50°C przez 72 minuty. Czystość tak otrzymywanego tlenku propylenu wynosiła >99,8%. Konwersja nadtlenu wodoru była równa 90%, konwersja propenu osiągnęła wartość >95%, a selektywność przemiany do tlenku propylenu była równa 94%. Jako produkt uboczny w tym procesie otrzymano wodę. Metoda HPPO otrzymywania tlenku propylenu przy użyciu TS-1 ma wiele zalet. Do zalet tych zalicza się:

- znacznie niższe koszty inwestycyjne budowy,
- eliminację potrzeby dodatkowej infrastruktury lub rynków,
- prostą integrację surowców – jako surowce potrzebne są tylko nadtlenek wodoru i propylen,
- redukcję ścieków o 70-80% w porównaniu z innymi metodami otrzymywania PO,
- zmniejszenie zużycia energii o 35% w porównaniu z innymi metodami otrzymywania PO,
- ograniczenie potrzeb infrastrukturalnych i śladu fizycznego dzięki prostszemu rozwiązaniu,

Katalizator tytanowo-silikaitowy TS-1 zastosowano w epoksydacji takich olefin, jak: 1-penten, 1-heksen, 1-okten, cykloheksen, chlorek allilu, czy alkohol allilowy. Parametry tych reakcji, wartości konwersji  $\text{H}_2\text{O}_2$  oraz wartości selektywności przemiany do odpowiednich produktów zestawiono w tabeli (tab. 5.)<sup>13</sup>.

<sup>13</sup> I. Arends, et al., *Oxidative transformations of organic compounds mediated by redox molecular sieves*, op. cit., s. 25.

**Tabela 5.** Parametry reakcji epoksydacji olefin, wartości konwersji H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oraz wartości selektywności przemiany do odpowiednich produktów epoksydacji olefin przy użyciu TS-1

Nazwa olefiny	Temperatura [K]	Czas [min]	Konwersja 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [%]	Selektywność przemiany do epoksydu [%]
propylen	313	72	90	94
1-penten	298	60	94	91
1-heksen	298	70	88	90
1-okten	318	90	81	91
cykloheksen	298	90	10	*
chlorek allilu	318	30	98	92
alkohol allilowy	318	35	81	72

\* nie określono

Źródło: opracowanie własne na podstawie: I. Arends, R. A.Sheldon, M. Wallau & U. Schuchardt, *Oxidative transformations of organic compounds mediated by redox molecular sieves*, op. cit., s. 25.

TS-1 jest również efektywnym katalizatorem stosowanym w procesie epoksydowania limonenu 60% nadtlaniem wodoru z zastosowaniem metanolu jako rozpuszczalnika<sup>14</sup> i w autooksydacji alfa-pinenu<sup>15</sup>.

<sup>14</sup> <https://pl.linkfang.org/wiki/Tetraetoksylan> [dostęp: 17.08.2021].

<sup>15</sup> S. Gontier, A. Tuel, *Synthesis of titanium silicalite-1 using amorphous SiO<sub>2</sub> as silicon source*, Zeolites 1996, vol. 16, s. 184-195.

### 3. KATALIZATOR TI-MCM-41

#### 3.1. BUDOWA I WŁAŚCIWOŚCI

Porowate ciała stałe są szeroko wykorzystywane w zastosowaniach przemysłowych, związanych z otrzymywaniem adsorbentów, katalizatorów i wymiennicy jonowych, jak również mogą być wykorzystane w przyszłości w zaawansowanych technologiach obejmujących: półprzewodniki, fotoreceptory i kompleksy enzymatyczne<sup>1</sup>. Struktury zeotypowe o średnicy porów od 2 do 12 Å są tradycyjnie stosowane w procesach katalitycznych. Materiały te są podzielone na trzy główne kategorie: zeolity (np. A, X, Y), fosforany glinu (AIPO) i metalofosforany o dużych porach (VPI-5, JDF-20 itp.). Kilka procesów przemysłowych wykorzystuje mikroporowate zeolity o średnicy porów od 0,5 do 0,6 nm w fazach separacji i katalizy (np. kraking katalityczny, separacja ksylenów i izomeryzacja)<sup>2</sup>. Ta właściwość strukturalna jest czynnikiem ograniczającym przetwarzanie węglowodorów o wyższej masie cząsteczkowej<sup>3</sup>. W 1992 r. nastąpiła istotna zmiana w nauce o nanoporowatości, kiedy to badacze firmy Mobil poinformowali o syntezie glinokrzemianów o jednorodnych rozmiarach porów, mieszczących się w zakresie materiałów mezoporowatych (pory o średnicy od 2 do 50 nm)<sup>4</sup>. Materiały te, nazwane M41S, mają cechy strukturalne bezpośrednio związane z warunkami syntezy, tzn. z: rodzajem użytego surfaktantu, pH, obecnością elektrolitów, temperaturą, rozpuszczalnikami i czasem reakcji<sup>5</sup>.

<sup>1</sup> R. B. Khomane, B. D. Kulkarni, A. Paraskar, S. R. Sainkar, *Synthesis, characterization and catalytic performance of titanium silicalite-1 prepared in micellar media*, „Materials Chemistry and Physics” 2002, vol. 76, s. 99-103.

<sup>2</sup> K. M. Reddy, C. Song, *Synthesis of mesoporous zeolites and their application for catalytic conversion of polycyclic aromatic hydrocarbons*. „Catalysis Today” 1996, vol. 31, s. 137-140; P. Selvam, S. Badamali, A. Sakthivel, *Influence of aluminium sources on the synthesis and catalytic activity of mesoporous Al-MCM-41 molecular sieves*. „Catalysis Today” 2000, vol. 63, s. 291-297; A. Corma, V. Fornés, M. T. Navarro, J. Pérez-Pariente, *Acidity and stability of MCM-41 crystalline aluminosilicates*. „J. Catal.” 1994, vol. 148, s. 569-573.

<sup>3</sup> S. Biz M.L. Occelli, *Synthesis and Characterization of Mesostructured Materials*, „Catal. Rev. Sci. Eng.”, 1998, vol 40, s. 329-407.

<sup>4</sup> J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, *A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates*, „J. Am. Chem. Soc.”, 1992, vol. 114, s. 10834-10838; C. T. Kresge, W. J. Leonowicz, J. C. Roth, J. C. Vartulli, J. S. Beck, *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid crystal template mechanism*. „Nature”, 1992, vol. 359, s. 710-715.

<sup>5</sup> K. Cassiers, P. Van der Voort, E. F. Vansant, *Synthesis of stable and directly usable hexagonal mesoporous silica by efficient amine extraction in acidified water*, „Chem. Commun.” 2000, vol. 7, s. 2489-2494; R. Ryoo, J. M. Kim, *Structural order in MCM-41 controlled by shifting silicate polymerization equilibrium*. „J. Chem. Soc., Chem. Commun.” 1995, vol. 2, s. 711-714; A. Arnold, P. Niederer, T. Nießen, W. Hölderich, *The influence of synthesis parameters on the vanadium content and pore size of V-MCM-41 materials*, “Microporous and Mesoporous Materials” 1999, vol. 28, s. 353-359.

Zasadnicza różnica w otrzymywaniu zeolitów i materiałów typu M41S polega na działaniu ukierunkowujących środków powierzchniowo czynnych (szablonów), które organizują się w roztworze wodnym, tworząc albo specyficzne kompozycje, albo ciekłe kryształy. Zgodnie z tym mechanizmem naukowcy z firmy Mobil odkryli trzy różne struktury materiałów: heksagonalną (materiały MCM-41), sześcienną (materiały MCM-48) oraz lamelarną (materiały MCM-50). Do otrzymywania materiałów mezostrukturalnych stosuje się różne metody syntezy, w szczególności: metodę hydrotermalną (zwykle opisywaną jako krystalizacja w autoklawie pod zwiększonym ciśnieniem i w temperaturze 170°C) oraz metodę zol-żel (związaną z hydrolizą i kondensacją alkoksydów metalicznych przy określonej wartości pH).

Ostatnio wzrosło zainteresowanie wprowadzaniem metali o wysokim potencjale redoks (V, Cr, Ti, Fe, Ni itp.) do pierwotnej struktury typu MCM-41<sup>6</sup>. Metale te wytwarzają podstawniki izomorficzne, które zwiększają aktywność katalityczną w procesach utleniania z udziałem cząsteczek organicznych o znaczeniu komercyjnym, takich jak: fenole, związki aromatyczne (np. benzen) i terpineole<sup>7</sup>.

Corma i współpracownicy<sup>8</sup> opisali proces syntezy Ti-MCM-41. Materiał ten posiadał średnice porów w zakresie 2,8-3,5 nm i zawartość Ti do 2,2% mas. W pracy opisano syntezę materiałów Ti-MCM-41 o różnych stosunkach moliowych krzemu do tytanu w żelu krystalizacyjnym oraz charakterystykę materiałów Ti-MCM-41 w oparciu o następujące metody instrumentalne: UV-Vis (spektroskopia w świetle UV i widzialnym), FT-IR (spektroskopia w podczerwieni) oraz XRD (dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego).

W ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat materiały tytanowo-silikatowe były wykorzystywane do katalizowania różnych reakcji utleniania węglowodorów. Na przykład, wspomniany wcześniej mikroporowaty TS-1, przyciąga dużą uwagę naukowców ze względu na efektywność katalityczną w selektywnym utlenianiu różnych związków organicznych. Jednakże mikroporowate materiały krystaliczne nie są w stanie katalizować przemian cząsteczek o dużych rozmiarach, które nie mają dostępu do miejsc aktywnych zlokalizowanych wewnątrz

---

<sup>6</sup> E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres, D. J. Jones, J. Rozière, M. Trombetta, *Textural and structural properties and surface acidity characterizations of mesoporous silica-zirconia molecular sieves*, „J. Solid State. Chem” 2003, vol. 175, s. 159-164; A. Tuel, *Modification of mesoporous silicas by incorporation of heteroelements in the framework*. „*Microporous and Mesoporous Materials*” 1999, vol. 27, s. 151-159; T. Blasco, A. Corma, M.T.Navarro, J. P. Pariente, *Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Ti-MCM-41 Structures*, „*Journal of Catalysis*” 1995, vol. 156, s. 65-74.

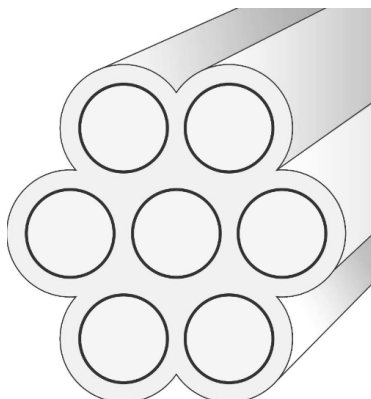
<sup>7</sup> M. R. Kondam, C. Song, *Synthesis of Mesoporous Zeolite and the Application for Catalytic Conversion of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, „*Catalysis Today*” 1996, vol 31, s.137-144.

<sup>8</sup> A. Corma, M. T. Navarro, J. P. Pariente, *Synthesis of an ultralarge pore titanium silicate isomorphous to MCM241 and its application as a catalyst for selective oxidation of hydrocarbons*, „*J Chem Soc, Chem Commun*” 1994, vol. 6, s. 147-148.



mikroporów (0,7 nm). Odkrycie uporządkowanych materiałów mezoporowatych przez grupę badawczą firmy Mobil Oil w 1992 r., dało możliwość wykorzystania tych materiałów jako katalizatorów w procesach chemicznych z udziałem cząstek o większych rozmiarach<sup>9</sup>.

Najważniejszymi właściwościami mezoporowatych materiałów jest ich duża powierzchnia właściwa umożliwiająca efektywną dyspersję miejsc katalitycznie aktywnych. Ponadto, materiały te charakteryzują się dużą objętością porów i dobrą stabilnością termiczną (w zakresie temperatury reakcji), a ich powierzchnia może być łatwo modyfikowana. MCM-41, jeden z materiałów z rodziny M41S, był szeroko badany ze względu na uporządkowaną heksagonalną strukturę o określonych rozmiarach porów (rys. 7.). Rozmiary porów MCM-41 wynoszą około 10 nm, a powierzchnia właściwa tego mezoporowatego materiału krzemionkowego jest stosunkowo duża i przekracza  $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ <sup>10</sup>.



**Rysunek 7.** Struktura materiału MCM-41

Źródło: opracowanie własne na podstawie: P. Nowicki, R. Pietrzak, *Adsorbenty i katalizatory, Wybrane technologie a środowisko*, op. cit., s. 33.

Materiał MCM-41 był wykorzystywany jako katalizator w różnych reakcjach, takich jak: utlenianie olefin, epoksydacja chlorku allilu, utlenianie nienasyconych alkoholi i olejów roślinnych, izomeryzacja, fotokataliza, utlenianie limonenu i utlenianie organicznego siarczku do sulfonu. Corma i współautorzyop<sup>11</sup>

<sup>9</sup> A. Sayari, *Periodic Mesoporous Materials: Synthesis, Characterization and Potential Applications, Recent Advances and New Horizons in Zeolite Science and Technology*, „Studies in Surface Science and Catalysis” 1996, vol. 102, s. 1-46.

<sup>10</sup> P. Nowicki, R. Pietrzak, *Adsorbenty i katalizatory, Wybrane technologie a środowisko*, Wydawnictwo Uniwersytetu Rzeszowskiego, Rzeszów, 2012, s. 31-52.

<sup>11</sup> A. Corma, P. Esteve, A. Martinez, *Unseeded synthesis of Al-free Ti-β zeolite in fluoride medium: a hydrophobic selective oxidation catalyst*, „J. Catal.” 1996, vol. 161, s. 11-19.

stwierdzili, że materiały Ti-MCM-41 wykazują znacznie niższą aktywność w utlenianiu małych cząsteczek organicznych niż zeolity TS-1 i Ti(Al)-beta ze względu na mniejszą hydrofobowość katalizatora, która umożliwia adsorpcję cząsteczek wody na miejscach katalitycznych, a tym samym zablokowanie aktywnych miejsc katalitycznych. Aby uniknąć zablokowania miejsc aktywnych katalizatora, należy poprawić jego hydrofobowość, ponieważ hydrofilowo-hydrofobowe właściwości katalizatora odgrywają istotną rolę w utlenianiu związków organicznych w fazie ciekłej. Kwang-Min Choi i współautorzy<sup>12</sup> opisali syntezę materiałów MCM-41 z zastosowaniem acetyloacetonianu tytanu (IV) jako źródła tytanu. Wymywanie tytanu ze struktury katalizatora Ti-MCM-41 prowadziło do jego dezaktywacji w procesach katalitycznych z zastosowaniem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jako utleniacza. Zwiększenie hydrofobowości katalizatora jest istotnym czynnikiem poprawiającym aktywność katalityczną mezoporowatych sit molekularnych z domieszką Ti w procesie utleniania H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w fazie ciekłej. Hui Zhou i współautorzy<sup>13</sup> opisują syntezę organicznych tytanokrzemianów o zwiększonej hydrofobowości prowadzoną w temperaturze pokojowej. Pozwoliło to na poprawę aktywności katalizatora oraz wyniki utleniania.

### 3.2. ZASTOSOWANIA

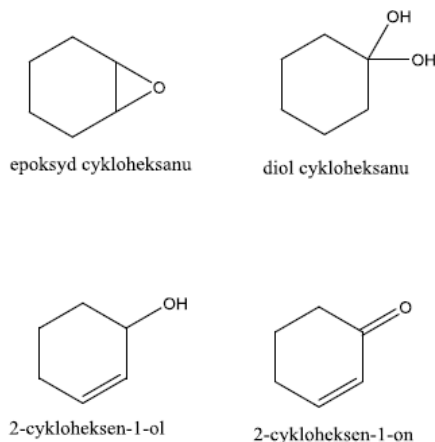
Epoksydacja cykloheksenu jest reakcją o dużym znaczeniu przemysłowym, gdyż otrzymany produkt ma wiele zastosowań w przemyśle chemicznym. Jednym z ważniejszych zastosowań otrzymanego w wyniku reakcji utleniania cykloheksenu epoksydu jest zastosowanie tego materiału jako monomeru do produkcji polimerów poliwęglanowych.

Katalizatory Ti-MCM-41 zastosowano w epoksydacji cykloheksenu z użyciem wodnego roztworu nadtlenu wodoru jako utleniacza. Reakcję tę prowadzono w dwuszynowej kolbie okrągłodennej o pojemności 25 ml, wyposażonej w chłodnicę zwrotną. Do 50 mg katalizatora Ti-MCM-41 dodano 5 ml rozpuszczalnika (acetonitrylu), 1 ml cykloheksenu (10 mmol) oraz 20 mmol 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jako utleniacza. Całość mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego w temperaturze 333 K pod ciśnieniem atmosferycznym przez 7 godzin (rys. 8.). W celu zbadania zdolności do recyklingu katalizator odfiltrowano, przemyto dwukrotnie rozpuszczalnikiem (etanolem), ogrzewano w temperaturze 80°C przez 12 h, schłodzono

<sup>12</sup> K. M. Choi, T. Yokoi, T. Tatsumi, K. Kuruda, *A novel route for preparation of Ti-containing mesoporous silica with high catalytic performance by using a molecular precursor tetrakis(tris-tert- butoxysiloxy) titanium*, „J. Mater. Chem. A” 2013, vol. 1, s. 2485-2494.

<sup>13</sup> H. Zhou, L. Xiao, X. Liu, S. Li, H. Kobayashi, X. Zheng, *One-step synthesis of amino functionalized fluorescent carbon nanoparticles by hydrothermal carbonization of chitosan*, „Chem Commun.” 2012, vol. 48, s. 6954-6956.

do temperatury pokojowej i ponownie użyto w tych samych warunkach reakcji. W każdym przypadku katalizator oddzielano od mieszaniny produktów poprzez odwirowanie, a produkty analizowano za pomocą chromatografu gazowego Perkin Elmer Clarus 500 wyposażonego w kolumnę kapilarną serii Elite-1 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID). Produktami reakcji utleniania cykloheksenu nadtlaniem wodoru z zastosowaniem Ti-MCM-41 są następujące związki: epoksyd cykloheksanu, diol cykloheksanu, 2-cykloheksen-1-ol oraz 2-cykloheksen-1-on, a struktury chemiczne tych związków przedstawiono poniżej<sup>14</sup>.



**Rysunek 8.** Struktury chemiczne produktów utleniania cykloheksenu z zastosowaniem Ti-MCM-41 oraz  $H_2O_2$

Źródło: opracowanie własne na podstawie: S. K. Roy, D. Dutta, A. K. Talukdar, *Highly effective methylated Ti MCM-41 catalyst for cyclohexene oxidation*, „Materials Research Bulletin” 2018, vol. 103, s. 38-46.

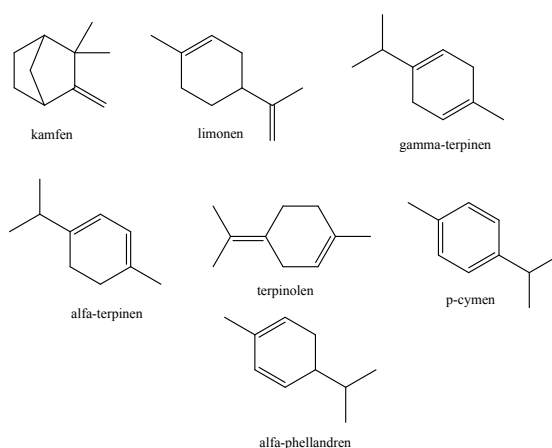
W procesie utleniania cykloheksenu z zastosowaniem katalizatora 10 MeTiM-1 oraz  $H_2O_2$  selektywność otrzymanego epoksydu cykloheksanu wyniosła 68,74%, a konwersja cykloheksenu osiągnęła wartość 38,8%. Reakcję tę prowadzono w temperaturze 60°C przez 7 godzin<sup>15</sup>.

Katalizatory Ti-MCM-41 o różnych stosunkach molowych krzemu do tytanu w żelu krystalizacyjnym zastosowano w procesie izomeryzacji alfa-pinenu. Najbardziej aktywnym katalizatorem okazał się materiał o stosunku molowym Si:Ti równym 10:1, który zawierał 12,09% wag. tytanu. Katalizator ten zastosowano w rozszerzonych badaniach procesu izomeryzacji alfa-pinenu,

<sup>14</sup> A. Wróblewska, P. Miądlicki, J. Tołpa, J. Sreńscek-Nazzal, J. Koren, Z. C. & B. Michalkiewicz, *Influence of the Titanium Content in the Ti-MCM-41 Catalyst on the Course of the  $\alpha$ -Pinene Isomerization Process*, „Catalysts” 2019, vol.9, s. 396-401.

<sup>15</sup> S. K. Roy et al., *Highly effective methylated Ti MCM-41 catalyst for cyclohexene oxidation*, op. cit., s. 35.

a najkorzystniejszymi warunkami dla tej reakcji okazały się: temperatura 160°C, czas reakcji 7 h, przy zawartości katalizatora 7,5% wag. względem alfa-pinenu. Badania te wykazały, że najbardziej aktywny katalizator, w najkorzystniejszych warunkach prowadzenia reakcji, pozwolił na uzyskanie 100% konwersji alfa-pinenu w czasie 7 h. Po tym czasie selektywności głównych produktów były następujące: kamfenu 35,45% mol i limonenu 1,32% mol. W procesie powstawały również inne produkty, ale tworzyły się one z niższymi selektywnościami:  $\gamma$ -terpinen (4,38% mol),  $\alpha$ -terpinen (8,12% mol), terpinolen (11,16% mol), p-cymen (6,61% mol) i  $\alpha$ -phellandren (1,58% mol)<sup>16</sup> (rys. 9).



**Rysunek 9.** Struktury chemiczne produktów izomeryzacji alfa-pinenu z zastosowaniem katalizatorów Ti-MCM-41

Źródło: opracowanie własne na podstawie: A. Wróblewska, et al., *Influence of the Titanium Content in the Ti-MCM-41 Catalyst on the Course of the  $\alpha$ -Pinene Isomerization Process*, op. cit., s. 35.

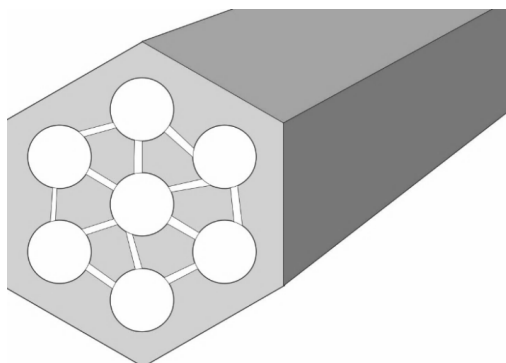
<sup>16</sup> Chen Ch.Ch., Do J.S., Gu Y., *Immobilization of HRP in mesoporous silica and its application for the construction of polyaniline modified hydrogen peroxide biosensor*, „Sensors” 2009, 9, 4635-4648.

## 4. KATALIZATOR TI-SBA-15

### 4.1. BUDOWA I WŁAŚCIWOŚCI

Najwięcej uwagi, wśród uporządkowanych mezoporowatych materiałów, poświęca się obecnie nowemu materiałowi o strukturze typu SBA-15 (SBA – Santa Barbara Amorphous, 15 – struktura heksagonalna). Materiał ten po raz pierwszy otrzymano w Santa Barbara w 1998 roku. Posiada on uporządkowaną, heksagonalną, dwuwymiarową strukturę 2D (wykazującą symetrię  $p6mm$ ), wewnątrz której znajdują się pory (od 5 do 30 nm) o objętości  $1,3 \text{ cm}^3/\text{g}$  i grubości ścian od 3 do 7 nm. Powierzchnia właściwa tego materiału mieści się w granicach od 900 do  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ , natomiast mikropory występujące wewnątrz mezoporowatych ścian, dodatkowo wzmacniają jego strukturę<sup>1</sup>.

Na rysunku 10. przedstawiono strukturę mezoporowatego materiału typu SBA-15<sup>2</sup>.



**Rysunek 10.** Struktura mezoporowatego materiału typu SBA-15

Źródło: opracowanie własne na podstawie: L. Yang, et al., *Synthesis of Titanium Containing SBA-15 and Its Application for Photocatalytic Degradation of Phenol*, op. cit., s. 37.

### 4.2. ZASTOSOWANIA

Fotokatalityczną wydajność syntetyzowanych materiałów Ti-SBA-15 sprawdzono w procesie degradacji, przy użyciu fenolu jako modelowego zanieczyszczenia

<sup>1</sup> J. P. Thielemann, F. Girgsdies, R. Schlogl, Ch. Hess, *Pore structure and surface area of silica SBA-15: influence of washing and scale-up*, „Beilstein J. Nanotechnol” 2011, vol. 2, s. 110-118.

<sup>2</sup> L. Yang, Z. Jiang, S. Lai, C. Jiang, H. Zhong, *Synthesis of Titanium Containing SBA-15 and Its Application for Photocatalytic Degradation of Phenol*, „International Journal of Chemical Engineering” 2014, vol. 4, s. 1-7.

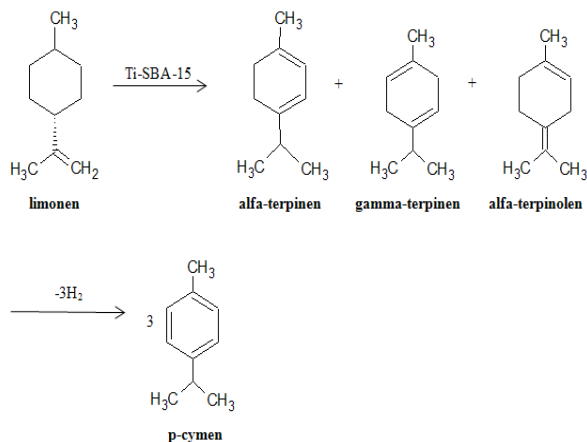
o początkowym stężeniu 100 mg/l. Okazało się, że im więcej tytanu zawiera Ti-SBA-15, tym szybciej fenol się rozkłada. Materiał TiSBA-15 o Si/Ti = 10 charakteryzował się najlepszą fotokatalityczną wydajnością, ponieważ stopień degradacji fenolu sięgał 97,2% w czasie 120 min. Inne badania pokazały, że duża powierzchnia Ti-SBA-15 odgrywa ważną rolę w rozkładzie fenolu i działa jako fotokatalityczne miejsce aktywne. Większa powierzchnia to więcej miejsc aktywnych do adsorpcji cząsteczek reagentów, co sprawia, że proces jest bardziej wydajny. Powszechnie wiadomo, że nadtlenek wodoru wraz z promieniowaniem ultrafioletowym można wykorzystać do fotodegradacji zanieczyszczeń w układach jednorodnych i niejednorodnych. Badania pokazały, że dodanie nadtlenu wodoru przyniosło korzyści dla przebiegu fotodegradacji w kierunku fenolu w obecności Ti-SBA-15. Degradacja fenolu wzrastała do 82,7% przy połączeniu promieniowania ultrafioletowego i Ti-SBA-15. Powyższe wyniki sugerują, że zarówno promieniowanie ultrafioletowe, jak i materiał mezoporowaty Ti-SBA-15 są ważne dla prowadzenia degradacji fenolu. Ponadto dodanie nadtlenu wodoru może poprawić degradację fenolu do 97,2%.

Katalizator Ti-SBA-15 umożliwia również izomeryzację limonenu do związków charakteryzujących się bardzo dużą ilością zastosowań: gamma-terpinen, terpinolen, p-cymen. Wybierając odpowiedni czas reakcji, możemy wpływać na powstawanie odpowiednich produktów. Zwiększenie ilości zastosowanego katalizatora powoduje wzrost wydajności otrzymanych produktów i skraca czas reakcji. Warto zwrócić uwagę, że wraz ze wzrostem zawartości p-cymenu w mieszaninie reakcyjnej obserwuje się obniżenie w niej zawartości  $\alpha$ -terpinenu i  $\gamma$ -terpinenu. Ze względu na niski koszt limonenu i możliwość uzyskania tego substratu z odpadowej pomarańczy, proces izomeryzacji limonenu jest dobrym sposobem otrzymywania terpinolenu,  $\alpha$ -terpinenu,  $\gamma$ -terpinenu i p-cymenu. Takie zastosowanie limonenu nie jest często opisywane w literaturze, ponieważ limonen utlenia się głównie do pochodnych tlenowych, takich jak: 1,2-epoksyliimonen, alkohol perillilowy, carwon i karweol. Proces izomeryzacji limonenu nie wymaga zastosowania utleniacza, jak to się dzieje w procesie utleniania tego związku, wykorzystuje się w nim tylko katalizator tytanowo-silikatowy. Proces izomeryzacji limonenu jest więc procesem tańszym niż proces utleniania limonenu. Kolejną zaletą procesu izomeryzacji limonenu z udziałem katalizatorów tytanowo-silikatowych jest to, że prowadzi się ją bez udziału rozpuszczalnika. Proces izomeryzacji limonenu jest procesem przyjaznym dla środowiska, a koszt pozyskania reagenta organicznego (limonenu) jest niski, gdyż pozyskuje się go z odpadowej skórki, która jest surowcem odnawialnym (biomasa)<sup>3</sup>.

---

<sup>3</sup> A. Wróblewska, P. Miądlicki, J. Sreńscek-Nazzal, M. Sadłowski, Z. Koren, B. Michalkiewicz, *Alpha-pinene*

Na rysunku 11. przedstawiono produkty powstające podczas procesu izomeryzacji limonenu.



**Rysunek 11.** Produkty powstające podczas procesu izomeryzacji limonenu

Źródło: opracowanie własne na podstawie: A. Wróblewska, et al., *Alpha-pinene isomerization over Ti-SBA-15 catalysts obtained by the direct method*, op.cit., s. 39.





## 5. KATALIZATOR TI-MWW

### 5.1. BUDOWA I WŁAŚCIWOŚCI

Katalizator Ti-MWW charakteryzuje się strukturą analogiczną do tej, jaką posiada katalizator glinowo-silikaitowy MCM-22<sup>4</sup>. Lawton ze współpracownikami<sup>5</sup> przedstawił strukturę tego zeolitu. Składa się ona z dwóch niezależnych układów porów. Jeden z nich tworzą 2-wymiarowe, sinusoidalne kanały, których okna wejściowe ograniczone są 10 krawędziami. Drugi system kanałów to duże superklatki, o oknach wejściowych ograniczonych 12 krawędziami, których wewnętrzna średnica wynosi  $7,1\text{Å}$ , a wysokość jest równa  $18,2\text{Å}$ .

Dyfuzja do wewnętrznych porów z zewnętrznej powierzchni kryształów zachodzi tylko przez niekuliste otwory ograniczone 10 krawędziami w płaszczyźnie *ab* ułożonej wzdłuż obrzeża cienkich brzegów kryształu. Średnica otworów wynosi  $4,0 \times 5,9\text{Å}$  dla kanałów sinusoidalnych oraz  $4,0 \times 5,4\text{Å}$  dla wejść do superklatek. Nie ma połączenia między tymi dwoma systemami porów, a w konsekwencji nie ma dostępu do wewnętrznych porów wzdłuż kierunku *c* przez górną lub dolną powierzchnię kryształów<sup>6</sup>.

Kryształy MCM-22 zawierają także kieszenie ograniczone 12 krawędziami na zewnętrznej powierzchni heksagonalnych płytek. Objętość i głębokość tych kieszeni jest wystarczająca do pomieszczenia dużych, organicznych cząsteczek. W ten sposób katalizator promuje katalityczne reakcje, które nie mogłyby inaczej zachodzić, ze względu na ograniczenia występujące w przypadku okien wejściowych ograniczonych 10 krawędziami, prowadzących do wewnętrznego układu porów. Dzięki takiej budowie na MCM-22 mogą zachodzić reakcje:

- a) przebiegające wewnątrz porów, co wymaga dyfuzji przez okna wejściowe ograniczone 10 krawędziami do wewnętrznych sinusoidalnych kanałów i dużych superklatek,
- b) przebiegające na zewnętrznej powierzchni kryształów w kieszeniach ograniczonych 12 krawędziami<sup>7</sup>.

<sup>4</sup> F. Song, Y. Liu, H. Wu, M. He, P. Wu, T. Tatsumi, *A Novel Titanosilicate with MWW Structure. I. Hydrothermal Synthesis, Elimination of Extraframework Titanium, and Characterizations*, „Journal of Catalysis” 2006, vol. 237, s. 359-367.

<sup>5</sup> S. L. Lawton, M. E. Leonowicz, R. D. Partridge, C. Detoni, F. C. Stedile, J. H. Z. Dos Santos, *Supported metallocene on mesoporous materials*, „Appl. Catal. A: General” 2007, vol. 333, s. 96-106.

<sup>6</sup> M. E. Leonowicz, S. L. Lawton, J. A. Lawton, M. K. Rubin, *MCM-36: The first pillared molecular sieve with zeolite properties*, „Science” 1994, vol. 264, s. 1910-1917; G.J. Kennedy, S.L. Lawton, M.K. Rubin, *MCM-22: A Molecular Sieve with Two Independent Multidimensional Channel Systems*, „J. Am. Chem. Soc.” 1994, vol. 116, s. 11000-11008.

<sup>7</sup> P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, T. Yashima, *A New Generation of Titanosilicate Catalyst: Preparation and Application to Liquid-Phase Epoxidation of Alkenes*, „J. Phys. Chem. B” 2001, vol. 105, s. 2897-2900.

Wu ze współpracownikami<sup>8</sup> przedstawili syntezę katalizatora Ti-MWW. Został on otrzymany przez połączenie konwencjonalnej hydrotermalnej syntezy i traktowania kwasem. Lamelarny prekursor zawierający tytan został otrzymany w obecności templatów: piperydyny (PI) lub heksametylenoiminy (HMI), które odpowiadają za utworzenie struktury o odpowiedniej wielkości i układzie porów. Kwas borowy pełni rolę czynnika ułatwiającego tworzenie struktury krystalicznej katalizatora. Atomy Ti zajmują miejsce zarówno w tetraedrycznej strukturze wewnątrz warstw, jak i miejsca na obrzeżach powierzchni warstw. Ti może dzielić ten sam tlen z sąsiednim Ti, aby utworzyć wiązanie Ti-O-Ti i utrzymać elektronową równowagę przez wiązanie z innymi skoordynowanymi grupami lub cząsteczkami, takim jak: grupy hydroksylowe lub woda. W ten sposób związane Ti wykazuje koordynację oktaedryczną, tworząc grupy [TiO<sub>6</sub>]. Bezpośrednia kalcynacja w obecności prekursora powoduje krystalizację z utworzeniem warstw i trójwymiarowej struktury MWW oraz równocześnie kondensację oktaedrycznych form Ti z utworzeniem fazy anatazu, która jest usuwana przez traktowanie kwasem. Podczas bezpośredniego traktowania kwasem oktaedryczne formy Ti są łatwo usuwane razem z dużą ilością boru, podczas gdy tetraedryczny Ti pozostaje w wysokim stężeniu w strukturze. Kalcynacja prowadzi do całkowitego wytworzenia struktury MWW z tetraedrycznym Ti znajdującym się wewnątrz superklatek w zewnętrznych kieszeniach i w kanałach ograniczonych 10 pierścieniami. Kolejne potraktowanie kwasem powoduje prawie całkowite usunięcie boru i otrzymanie struktury katalizatora Ti-MWW<sup>9</sup>.

Oprócz katalitycznej aktywności i selektywności, jednym z ważnych wymagań stawianych katalizatorom tytanowo-silikatowym, jest to, aby były one odporne na wmywanie tytanu. Problem ten występuje zwykle w przypadku reakcji przebiegających w fazie ciekłej. Wu wraz z współpracownikami<sup>10</sup> w jednej z prac wykazał, że katalizator Ti-MWW jest odporny na wypłukiwanie tytanu podczas epoksydacji alkoholu allilowego (AA). Dodatkowo oprócz odporności tego materiału na wypłukiwanie Ti zbadano możliwość jego wielokrotnego użycia w procesach epoksydacji. Użyty w procesie epoksydacji katalizator Ti-MWW zregenerowano przez przemycie acetonem, a następnie kalcynację w 773 K. Po zregenerowaniu przez przemycie tylko acetonem, jego aktywność została przywrócona w około 75%. Natomiast całkowicie jego aktywność została przywrócona

<sup>8</sup> P. Wu, T. Tatsumi, *A novel titanosilicate with MWW structure III. Highly efficient and selective production of glycidol through epoxidation of allyl alcohol with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*, „J. Catal.” 2003, vol. 214, s. 317-326.

<sup>9</sup> M. Widenmeyer, *Periodisch Mesoporöses Silica Synthese und Oberflächenderivatisierung*, Technische Universität München 2001 [praca doktorska].

<sup>10</sup> P. Wu, T. Tatsumi, *A novel titanosilicate with MWW structure III. Highly efficient and selective production of glycidol through epoxidation of allyl alcohol with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*, op. cit., s. 41.

po kalcynacji. Biorąc pod uwagę te wyniki, można założyć, że Ti-MWW nadaje się do wielokrotnego użycia podczas epoksydacji alkoholu allilowego do glicydotolu.

Jest wiele możliwości modyfikacji materiałów silikatowych. Dzięki zastąpieniu atomów krzemu w szkielecie silikalitu heteroatomami lub grupami organicznymi, można uzyskać materiał o określonych właściwościach. Na przykład zastąpienie części atomów krzemu atomami glinu prowadzi do wygenerowania centrów kwasowych i nadaje danemu materiałowi pożądane własności katalityczne. Modyfikowanie szkieletu mezoporowatych silikalitów niejednokrotnie ma na celu wbudowanie heteroatomów lub grup organicznych działających przy tym jak centra katalityczne.

Możliwość wbudowania glinu czy innych heteroatomów lub grup organicznych do struktury mezoporowatej krzemionki jest jednak ograniczona. Wraz ze wzrostem stopnia wymiany krzemu na heteroatom lub grupę organiczną obniża się jakość materiału i wzrasta prawdopodobieństwo migracji pierwiastków z powierzchni struktury. Dzieje się tak na przykład, kiedy stosunek  $Si/Al \approx 1$ , wówczas powierzchnia właściwa BET i uporządkowanie materiału maleje. Przy stosunkach  $Si/Al < 1$ , powstają zawsze znaczne ilości niepożądanych, oktaedrycznie skoordynowanych atomów glinu. Przy stosunku  $Si/Al = 2$  wszystkie atomy glinu pozostają w koordynacji tetraedrycznej<sup>11</sup>.

Katalizator Ti-MWW można modyfikować, co prowadzi do otrzymania materiałów o różnej sile adsorpcji i różnych właściwościach katalitycznych. Katalizator M/Ti-MWW z różnymi wbudowanymi metalami jest zazwyczaj otrzymywany metodą impregnacji. Przykładowo katalizator Au/Ti-MWW był otrzymywany przez rozpuszczenie  $HAuCl_4$  (47% Au) w 7 ml dejonizowanej wody i dodanie 2 g Ti-MWW w temperaturze pokojowej. Stały katalizator kolejno był suszony w piecu w temperaturze 373 K przez 12 h i kalcynowany w 823 K przez 6 h [97]. Katalizator Au/Ti-MWW zastosowano w utleniającym odsiarczaniu węglowodorów. Wyniki badań nad tym katalizatorem dowodzą, że obecność Au może znacznie zwiększyć aktywność Ti-MWW. Ciekawe jest to, że Au/Ti-MWW wykazuje wysoką aktywność podczas utleniania tiofenu, benzotiofenu, dibenzotiofenu i 4,6-dimetylodibenzotiofenu za pomocą  $H_2O_2$ . Konwersje benzotiofenu, dibenzotiofenu, 4,6-dimetylodibenzotiofenu wynoszą odpowiednio 90%, 84% i 68% i są to wartości znacznie wyższe niż w obecności zwykłego katalizatora Ti-MWW. Polepszenie wyników ma prawdopodobnie związek z adsorpcją siarki na metalu. Znane są również inne modyfikacje struktury katalizatora Ti-MWW. Otrzymano

<sup>11</sup> P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, T. Yashima, *A novel titano-silicalite with MWW structure: I. Hydrothermal synthesis, elimination of extraframework titanium, and characterizations*, „J. Phys. Chem. B” 2001, vol. 105, s. 2897-2905.

takie katalizatory jak: Cr/Ti-MWW, Fe/Ti-MWW, Cu/Ti-MWW, Ag/Ti-MWW oraz Pd/Ti-MWW. Metale szlachetne, takie jak: Ag czy Pd, włączone do struktury Ti-MWW, zwiększają aktywność katalityczną Ti-MWW. Au i inne metale przejściowe są kokatalizatorami zwiększającymi aktywność Ti-MWW<sup>12</sup>.

## 5.2. ZASTOSOWANIA

Tytanowe silikalite zawierające w strukturze tetraedrycznie skoordynowany Ti są zdolne do aktywacji nadtlenu wodoru w fazie ciekłej, dzięki temu stają się obiecującymi katalizatorami selektywnego utlenienia różnych związków organicznych. Badania wykazały, że Ti-MWW nie jest aktywny w przypadku epoksydacji liniowych oraz cyklicznych alkenów. Katalizator Ti-MWW w porównaniu do katalizatora TS-1 zapewnia większą selektywność reakcji. Ta nadrzędność Ti-MWW nad TS-1 wynika z lepszego dostępu substratów do centrów aktywnych Ti<sup>13</sup>.

W literaturze<sup>14</sup> przedstawiono katalityczne właściwości katalizatorów tytanowo-silikatowych TS-1 i Ti-Beta oraz katalizatora Ti-MWW. Analiza wyników badań wykazała, że Ti-MWW katalizuje epoksydację alkoholu allilowego (AA) do glicydolu (GLY) efektywniej i selektywniej niż katalizatory TS-1 i Ti-Beta. Katalizator Ti-MWW okazał się trwałym w warunkach reakcji katalizatorem, ponieważ nie zachodziło wymywanie Ti z jego struktury, dzięki temu mógł być wielokrotnie użyty w procesie epoksydacji. Stwierdzono, że epoksydacja AA przebiega głównie we wnętrzu sinusoidalnych kanałów ograniczonych 10 krawędziami. Kanały w Ti-MWW stwarzają możliwość korzystniejszego wnikania cząsteczkom substratu niż kanały w TS-1 i Ti-Beta. Silikalit tytanowy o strukturze MWW okazał się również bardziej hydrofilowy niż TS-1, ale dużo bardziej hydrofobowy niż Ti-Beta. Jego hydrofilowość jest głównie wynikiem defektów w strukturze, wynikających z niekompletnej dehydroksylacji pomiędzy warstwami, a także częściowo jest wynikiem procesu usuwania boru ze struktury.

Na rysunku 12. przedstawiono przebieg epoksydacji alkoholu allilowego<sup>15</sup>.

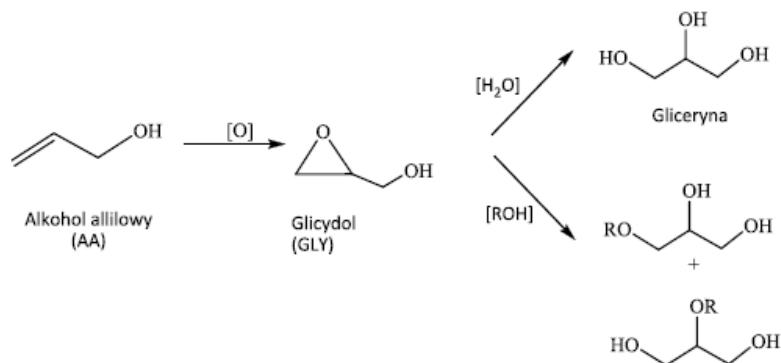
---

<sup>12</sup> Ibidem, s. 43.

<sup>13</sup> X. Chen, Z. Fan, X. Quan, K. Wei, *Epoxidation of allyl alcohol to glycidol on Ti-MWW molecular sieves*, „Chin. J. Catal.” 2006, vol. 27, s. 285-290.

<sup>14</sup> A. Wróblewska, E. Ławro, E. Milchert, *Influence of process parameters on the epoxidation of 2-buten-1-ol over titanium silicalite TS-1 catalyst*, „Chem. Pap.” 2008, vol. 62, s. 147-153.

<sup>15</sup> Ibidem, op. cit., s. 43.



**Rysunek 12.** Przebieg epoksydacji AA

Źródło: opracowanie własne.

Epoksydacja alkoholu allilowego prowadzi głównie do glicydolu, który może następnie łatwo ulegać hydrolizie do gliceryny w reakcji otwarcia pierścienia epoksydowego. Dzieje się tak dlatego, że epoksydacja jest prowadzona z udziałem 30-proc. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jako utleniacza, czyli w obecności dużej ilości wody. GLY może również ulegać solwolizacji i tworzyć produkty uboczne w postaci eterów gliceryny (wtedy, kiedy alkohole są stosowane jako rozpuszczalniki). Zarówno hydroliza, jak i solwoliza GLY są spowodowane kwasowym charakterem silikalitów tytanowych, pochodzącym od grup silanolowych i z mostkowatego połączenia grup hydroksylowych z trójwartościowymi kationami. Rozpuszczalnik ma również duży wpływ na aktywność tytanu w silikalitach tytanowych, w ten sposób wpływa na rodzaj produktów otrzymanych w epoksydacji AA. Uzyskana na katalizatorze Ti-MWW wysoka selektywność przemiany do GLY jest związana z bardzo dużą aktywnością tego katalizatora. Wysoka aktywność katalizatora sprawia, że epoksydacja zachodzi znacznie szybciej niż reakcje solwolizacji<sup>16</sup>.

W tabeli 6. porównano wartości funkcji opisujących proces epoksydacji AA na wymienionych katalizatorach i w obecności różnych rozpuszczalników. Duży wpływ rodzaju rozpuszczalnika na epoksydację AA zaobserwowano w obecności katalizatora Ti-MWW.

<sup>16</sup> Ibidem.

**Tabela 6.** Wpływ różnych rozpuszczalników na przebieg procesu epoksydacji AA<sup>17</sup>

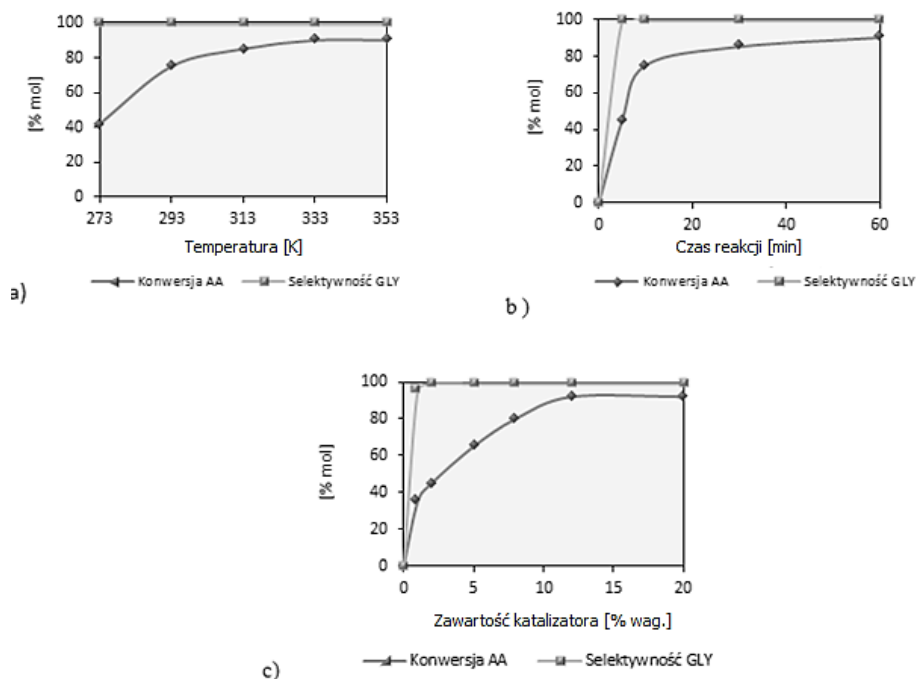
Rozpuszczalnik	katalizator Ti-MWW			katalizator TS-1			katalizator Ti-Beta		
	Konwersja AA [% mol]	Selektywność GLY [% mol]	Konwersja H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [% mol]	Konwersja AA [% mol]	Selektywność GLY [% mol]	Konwersja H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [% mol]	Konwersja AA [% mol]	Selektywność GLY [% mol]	Konwersja H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [% mol]
acetonitryl	87	100	88	27	83	29	14	75	18
woda	82	100	84	35	96	37	3	93	10
metanol	35	76	36	34	87	36	17	42	22
etanol	33	91	33	24	94	30	15	60	29
aceton	42	97	43	31	93	37	12	41	26
dioksan	28	96	29	-	-	-	5	78	7

Najkorzystniejszymi rozpuszczalnikami w tym procesie były: acetonitryl i woda. Rozpuszczalniki te pozwalały uzyskać wysokie konwersje AA (82-87% mol). W przypadku katalizatora TS-1 zaobserwowano porównywalne wartości konwersji AA w obecności takich rozpuszczalników jak: woda, metanol i aceton. Okazał się on jednak dużo mniej efektywnym katalizatorem w procesie epoksydacji AA niż katalizator Ti-MWW. Katalizator Ti-Beta był również znacznie mniej efektywny niż katalizator Ti-MWW i TS-1.

Badania pokazały, że proces epoksydacji AA w obecności katalizatora Ti-MWW w dużym stopniu jest zależny od temperatury reakcji. Konwersja AA wzrasta od 42 do 95% mol wraz ze wzrostem temperatury od 0°C do 80°C. Selektywność do GLY wynosiła około 99% mol w całym zakresie badanych temperatur (rysunek 13a).

Na rysunku 13b pokazano wpływ czasu reakcji na epoksydację AA w 333 K, przy zastosowaniu katalizatora Ti-MWW i acetonitrylu jako rozpuszczalnika. Z badań wynika, że konwersja AA wzrasta bardzo szybko wraz z wydłużeniem czasu reakcji do 30 min i pokazuje nieznaczny wzrost po przekroczeniu 30 min. Stopniowe obniżenie szybkości reakcji wraz z wydłużeniem czasu reakcji jest głównie spowodowane zużyciem AA oraz także może być wynikiem dezaktywacji katalizatora Ti-MWW. Selektywność do GLY utrzymywała się na wysokim poziomie (około 99% mol) w całym zakresie badanych czasów reakcji.

<sup>17</sup> Ibidem.



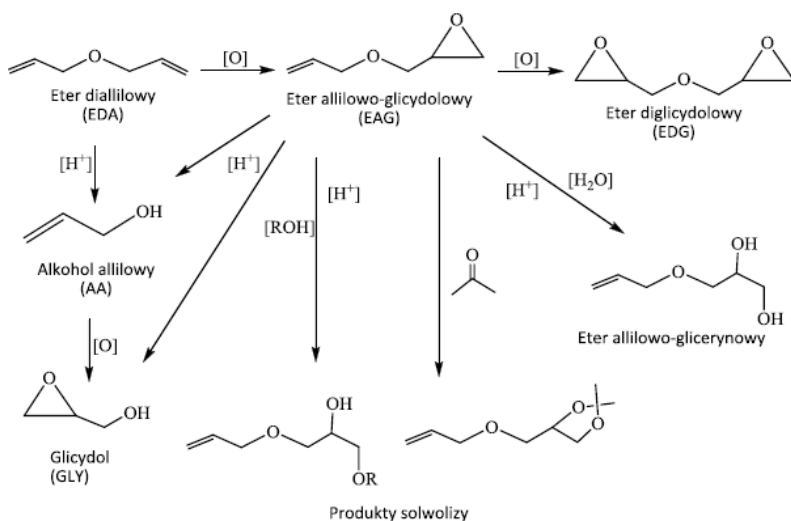
**Rysunek 13.** Wpływ temperatury (a), czasu reakcji (b) i stężenia katalizatora (c) na epoksydację AA w obecności Ti-MWW

Źródło: opracowanie własne na podstawie: A. Wróblewska, et al., *Influence of process parameters on the epoxidation of 2-buten-1-ol over titanium silicalite TS-1 catalyst*, op. cit., s. 43.

Rysunek 13c pokazuje wpływ stężenia katalizatora na przebieg epoksydacji AA w 333 K, przy zastosowaniu katalizatora Ti-MWW i acetonitrylu jako rozpuszczalnika. Czas reakcji w tych badaniach wynosił 30 min. Z badań wynika, że konwersja AA wzrasta bardzo szybko wraz ze wzrostem ilości katalizatora Ti-MWW. Zawartość katalizatora 12% wag. jest wystarczająca, aby uzyskać konwersję AA 92% mol. Selektyność do GLY utrzymywała się na wysokim poziomie (około 99% mol) w całym zakresie zmian zawartości katalizatora.

Sukces epoksydacji alkoholu allilowego zachęcił do szukania innych zastosowań dla katalizatora Ti-MWW. Wu ze współpracownikami wykazał katalityczne działanie katalizatora Ti-MWW w epoksydacji eteru dialilowego (EDA) do eteru allilowo-glicydolowego (EAG) i eteru diglicydolowego (EDG) z pomocą nadtlenu wodoru jako utleniacza. Eter allilowo-glicydolowy jest aktywnym monomerem, wykorzystywanym jako czynnik rozcieńczający w produkcji dianowych żywic epoksydowych oraz innych żywic o dużej lepkości. Znajduje on również zastosowanie jako stabilizator żywic. EAG produkowany

jest przez odchlorowodorowanie produktu reakcji alkoholu allilowego z epichlorohydryną. Proces ten nie spełnia wymogów zielonej chemii, ponieważ powstaje w nim ogromna ilość niepożądanych produktów ubocznych. Aby usunąć te niedogodności, poszukuje się nowych metod syntezy EAG z użyciem katalizatorów heterogenicznych<sup>18</sup>.



**Rysunek 14.** Produkty epoksydacji i przemian EDA i EAG

Źródło: opracowanie własne na podstawie: P. Wu, et al., *A novel titanossilicalite with MWW structure. Catalytic properties in selective epoxidation of diallyl ether with hydrogen peroxide*, op. cit., s. 47.

Z badań wpływu parametrów, takich jak: rodzaj rozpuszczalnika, temperatura reakcji, czas i ilość katalizatora wynika, że utlenianie EDA jest reakcją, w której szybkość tworzenia EAG jest znacznie większa niż szybkość tworzenia EDG. W porównaniu z katalizatorem TS-1, Ti-MWW wymaga łagodniejszych warunków reakcji i jest bardziej aktywny katalitycznie.

W tabeli 7. porównano katalityczne właściwości katalizatora Ti-MWW i TS-1 w epoksydacji EDA w obecności różnych rozpuszczalników. Najbardziej korzystnymi rozpuszczalnikami dla prowadzenia reakcji w obecności Ti-MWW są acetonitryl i aceton. Dla procesu prowadzonego w ich obecności zaobserwowano porównywalną konwersję EDA (ok. 39% mol). W przypadku katalizatora TS-1 najbardziej efektywnymi rozpuszczalnikami były metanol i aceton (konwersja EDA wynosiła odpowiednio: 40 i 42% mol).

<sup>18</sup> P. Wu, Y. Liu, M. He, T. Tatsumi, *A novel titanossilicalite with MWW structure. Catalytic properties in selective epoxidation of diallyl ether with hydrogen peroxide*. „J. Catal.” 2004, vol. 228, s. 183-191.



Tabela 7. Wpływ różnych rozpuszczalników na przebieg epoksydacji EDA

Rozpuszczalnik	katalizator Ti-MWW				katalizator TS-1			
	Konwersja EDA [% mol]	Selektywność E/AG [% mol]	Selektywność EDG [% mol]	Konwersja H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [% mol]	Konwersja EDA [% mol]	Selektywność E/AG [% mol]	Selektywność EDG [% mol]	Konwersja H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [% mol]
acetonitryl	40	71	29	100	19	78	15	43
aceton	39	74	25	99	42	70	22	74
woda	25	53	40	79	7	61	14	38
metanol	18	76	4	42	40	70	21	89
etanol	12	80	6	39	34	72	15	77
dioksan	19	79	19	47	23	89	6	45

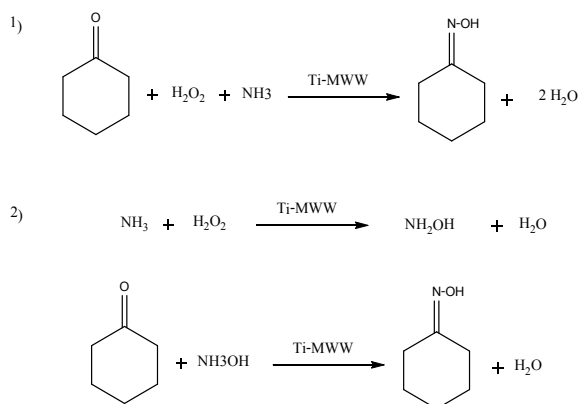
Źródło: opracowanie własne na podstawie: P. Wu, et al., *A novel titanosilicalite with MWW structure. Catalytic properties in selective epoxidation of diallyl ether with hydrogen peroxide*, op. cit., s. 47.

Na katalizatorze Ti-MWW prowadzono również amoksydację cykloheksanonu w fazie ciekłej za pomocą amoniaku i nadtlenku wodoru. Cykloheksanon i otrzymany z niego oksym cykloheksanonu stosowane są do produkcji  $\epsilon$ -kaprolaktamu, z którego następnie produkuje się nylon-6. Nylon-6 ma szerokie zastosowania w przemyśle włókienniczym, w przemyśle spożywczym do produkcji opakowań, a także do produkcji opon oraz dywanów<sup>19</sup>.

Badania wykazały, że katalizator Ti-MWW pozwala uzyskać wysoką konwersję cykloheksanolu (99% mol), przy selektywności przemiany do oksymu większej niż 99%. Etapem pośrednim w drugim procesie jest powstawanie hydroksyloaminy. Hydroksyloamina reaguje następnie z cykloheksanonem z utworzeniem oksymu cykloheksanonu. Właściwości katalityczne Ti-MWW podczas amoksydacji w dużym stopniu zależą od sposobu dodawania H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Wysoką konwersję ketonu do oksymu uzyskiwano tylko przy powolnym dodawaniu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do środowiska reakcji. Świadczy to o tym, że aby osiągnąć wysoką konwersję cykloheksanonu do oksymu, należy unikać obecności wolnego H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Najprawdopodobniej ogranicza się w ten sposób reakcję utleniania hydroksyloaminy na centrach aktywnych Ti. Proces ten wykazał, że silikalit tytanowy Ti-MWW jest bardziej aktywnym i selektywnym katalizatorem niż dotychczas stosowane w tym procesie katalizatory.

Na rysunku 15. przedstawiono możliwe drogi amoksydacji cykloheksanolu.

<sup>19</sup> Ibidem, s. 47.



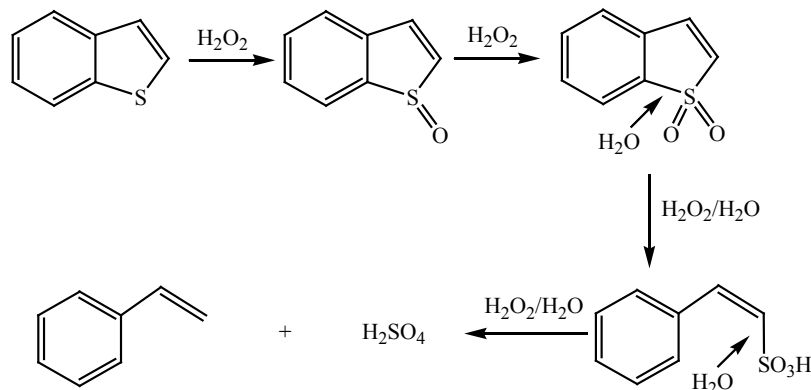
**Rysunek 15.** Możliwe drogi amoksydacji cykloheksanolu

Źródło: opracowanie własne na podstawie: P. Wu, et al., *A novel titanosilicalite with MWW structure. Catalytic properties in selective epoxidation of diallyl ether with hydrogen peroxide*, op. cit., s. 47.

Katalizator Ti-MWW zastosowano również w procesie utleniającego odsiarczania modelowego oleju lekkiego. W wyniku tak przeprowadzonego odsiarczania benzotiofen (BT) i dibenzotiofen (DBT) utleniono do ich odpowiednich sulfotlenków. Z powodu szkodliwego wpływu na środowisko tlenków siarki zawartych w spalinach silnikowych, światowe wymogi dotyczące zawartości siarki w paliwach lekkich stają się coraz surowsze. Aby sprostać stawianym wymaganiom wprowadzono techniki głębokiego hydroodsiarczania (HDS). Technika HDS przeprowadzana jest w bardzo ostrych warunkach, takich jak: wysoka temperatura, wysokie ciśnienie wodoru oraz długi czas przebywania. Z powodu odporności niektórych związków siarki na HDS, związanej z przeszkodami sterycznymi, w szczególności dibenzotiofenu i jego pochodnych, opracowano wiele nowych metod opartych na utlenianiu, adsorpcji i ekstrakcji. Wśród tych metod na szczególną uwagę zasługuje proces utleniającego odsiarczania, zwłaszcza w układach tytanowy silikalit/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . W procesie tym organiczne związki siarki, takie jak: tiofeny i ich pochodne utleniane są selektywnie do odpowiednich sulfotlenków i sulfonów, które z kolei można wydzielić poprzez ekstrakcję lub adsorpcję<sup>20</sup>.

Na rysunku 16. przedstawiono utlenianie benzotiofenu za pomocą  $\text{H}_2\text{O}_2$  na katalizatorze Ti-MWW.

<sup>20</sup> P. Wu, et al., *A novel titanosilicalite with MWW structure. Catalytic properties in selective epoxidation of diallyl ether with hydrogen peroxide*, op. cit., s. 47.

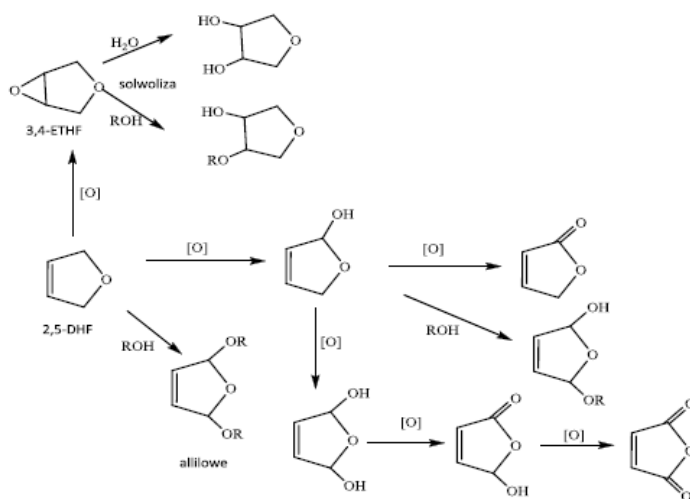


**Rysunek 16.** Utlenianie benzotiofenu za pomocą  $H_2O_2$  na katalizatorze Ti-MWW

Źródło: opracowanie własne na podstawie: P. Wu, et al., *A novel titanosilicalite with MWW structure. Catalytic properties in selective epoxidation of diallyl ether with hydrogen peroxide*, op. cit., s. 47.

Aktywność katalityczna TS-1 w utlenieniu tiofenu za pomocą  $H_2O_2$  jest wysoka, podczas gdy w utlenieniu benzotiofenu i dibenzotiofenu bardzo mała z powodu małej wielkości porów. Takie katalizatory jak Ti-Beta i Ti-HMS wykazują również niską aktywność w tym procesie lub nie są dostatecznie stabilne. Skuteczną metodą usuwania benzotiofenu i dibenzotiofenu z modelowego paliwa lekkiego jest utlenianie w obecności katalizatora Ti-MWW. Konwersje benzotiofenu i dibenzotiofenu na katalizatorze TS-1 wynoszą poniżej 5% mol, natomiast przy zastosowaniu Ti-MWW 100% mol i 95% mol. Tak znaczna różnica w aktywności między TS-1 i Ti-MWW jest związana ze strukturą ich porów. Ti-MWW posiada pory o większej średnicy niż TS-1. Superklatki w Ti-MWW ułatwiają dostęp dużym cząsteczkom do miejsc aktywnych katalizatora, takim jak: benzotiofen i dibenzotiofen.

Ti-MWW okazał się również lepszym katalizatorem od TS-1 i Ti-Beta w selektywnym utlenianiu 2,5-DHF (2,5-dihydrofuranu) do 3,4-ETHF (3,4-epoksy-tetrahydrofuranu) za pomocą  $H_2O_2$ . Na rysunku 17. przedstawiono przebieg utleniania 2,5-DHF.



Rysunek 17. Przebieg utleniania 2,5-DHF

Źródło: opracowanie własne na podstawie: P. Wu, et al., *A novel titanosilicalite with MWW structure. Catalytic properties in selective epoxidation of diallyl ether with hydrogen peroxide*. op. cit., s. 47.

W tabeli 8. przedstawiono wyniki epoksydacji 2,5-DHF prowadzonej na różnych katalizatorach i w obecności różnych rozpuszczalników. Ti-MWW o odpowiednio hydrofilowym / hydrofobowym charakterze działa najskuteczniej w obecności acetonitrylu lub wody jako rozpuszczalników. Zarówno konwersja 2,5-DHF, jak i selektywność przemiany 3,4-ETHF uzyskują wartości powyżej 97% mol. Z kolei TS-1, którego aktywność jest wysoka w obecności protonowych rozpuszczalników takich jak np. metanol, wykazuje niższą aktywność katalityczną, a ponadto w jego obecności powstają produkty metanolizy 3,4-ETHF. Katalizator Ti-Beta okazał się znacznie mniej aktywny niż katalizator Ti-MWW i TS-1. Badania pokazały, że układ katalityczny Ti-MWW/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> umożliwia efektywną, ekonomiczną i przyjazną dla środowiska syntezę 3,4-ETHF.

Tabela 8. Porównanie wyników epoksydacji 2,5-DHF na różnych katalizatorach

Katalizator	Rozpuszczalnik	Konwersja 2,5-DHF [% mol]	Selektywność 3,4-ETHF [% mol]	Konwersja H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [% mol]
Ti-MWW	acetonitryl	97	100	100
TS-1	metanol	71	74	99
Ti-Beta	acetonitryl	50	99	63

Źródło: opracowanie własne na podstawie: P. Wu, et al., *A novel titanosilicalite with MWW structure. Catalytic properties in selective epoxidation of diallyl ether with hydrogen peroxide*, op. cit., s. 47.

## 6. SYNTEZA ORAZ BADANIA INSTRUMENTALNE WYBRANYCH KATALIZATORÓW TYTANOWO-SILIKATOWYCH

### 6.1. SYNTEZA KATALIZATORA TS-1

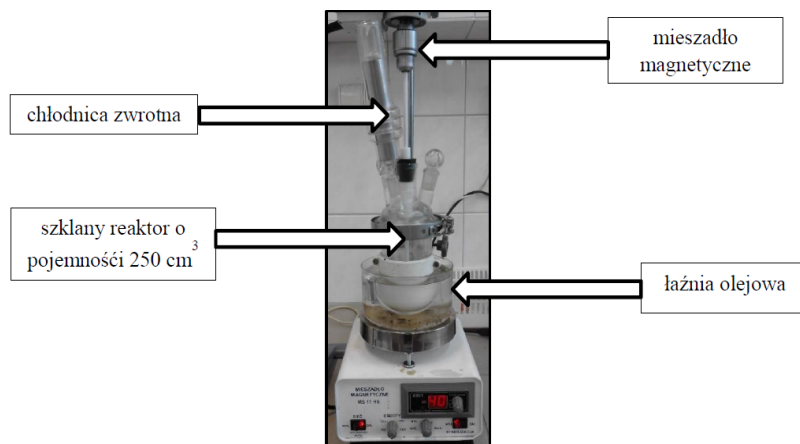
Do syntezy katalizatora tytanowo-silikatowego TS-1 stosuje się następujące odczynniki:

- 1) o-krzemian tetraetylu, TEOS (98%, Sigma Aldrich),
- 2) o-tytanian tetrabutylu, TBOT (>97%, Fluka Chemika),
- 3) wodorotlenek tetrapropylamoniowy, TPAOH (1 M roztwór wodny, Alfa Aesar),
- 4) alkohol izopropylowy, IPA (cz. d. a., Chempur),
- 5) wodę dejonizowaną<sup>1</sup>.

Aparatura do syntezy katalizatora tytanowo-silikatowego TS-1 składa się z następujących elementów:

- 1) szklanego reaktora o pojemności 250 cm<sup>3</sup>,
- 2) chłodnicy zwrotnej,
- 3) mieszadła magnetycznego,
- 4) łaźni olejowej.

Aparaturę do syntezy katalizatora TS-1 przedstawiono na rysunku poniżej (rys. 18.).



**Rysunek 18.** Aparatura do syntezy katalizatora TS-1

Źródło: opracowanie własne.

<sup>1</sup> A. Wroblewska, et al., *The application of TS-1 materials with different titanium contents as catalysts for the autoxidation of  $\alpha$ -pinene*, op. cit., s. 24.

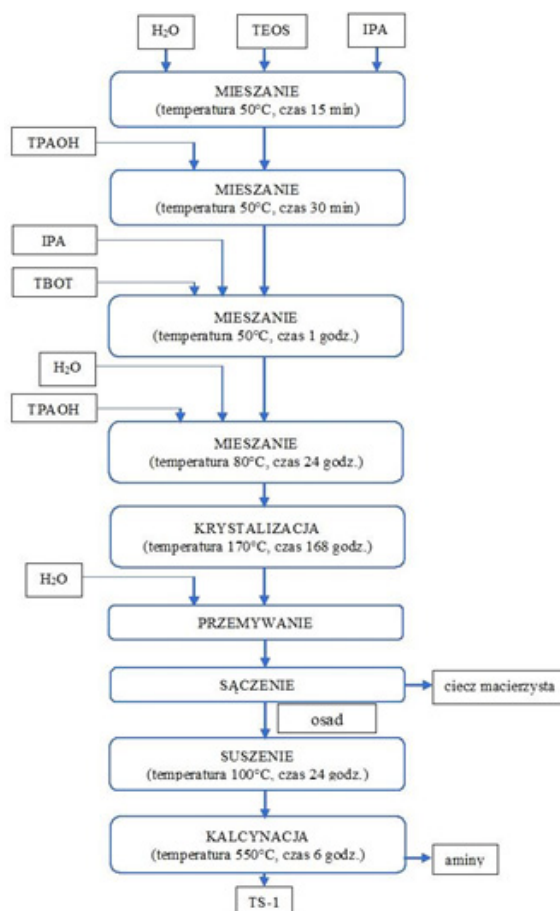
Katalizator tytanowo-silikalitowy TS-1 otrzymuje się metodą hydrotermalną. Synteza katalizatora TS-1 składa się z następujących etapów:

- 1) synteza żelu krystalizacyjnego,
- 2) krystalizacja,
- 3) przemywanie,
- 4) sączenie,
- 5) suszenie,
- 6) kalcynacja.

Pierwszym etapem otrzymywania żelu krystalizacyjnego jest wprowadzenie do reaktora szklanego o pojemności 250 cm<sup>3</sup> wody dejonizowanej, o-krzemianu tetraetylu (TEOS) oraz alkoholu izopropylowego (IPA I) w odpowiednich ilościach i dokładne mieszanie całości za pomocą mieszadła mechanicznego w temperaturze 50°C przez 15 min. Drugim etapem jest dodanie odpowiedniej ilości wodorotlenku tetrapropyloamoniowego (TPAOH I) i mieszanie całości w temperaturze 50°C przez 30 min. Kolejnym etapem otrzymywania żelu krystalizacyjnego jest dodanie alkoholu izopropylowego (IPA II) oraz o-tytaniu tetrabutylu (TBOT) w odpowiednich ilościach i mieszanie zawartości reaktora w temperaturze 50°C przez 1 godzinę. Później, do tak otrzymanej mieszaniny, dodaje się wodę dejonizowaną i wodorotlenek tetrapropyloamoniowy (TPAOH II) w odpowiednich ilościach, a całość dokładnie miesza się za pomocą mieszadła mechanicznego w temperaturze 80°C przez 24 godziny. Po etapie otrzymania żelu krystalizacyjnego przeprowadza się jego krystalizację, którą prowadzi się w autoklawie wyposażonym w wkładkę teflonową, a krystalizację otrzymanego żelu krystalizacyjnego prowadzi się w temperaturze 170°C przez 168 godzin. Po tym czasie katalizator filtruje się, przemywa wodą dejonizowaną i suszy w temperaturze 100°C przez 24 godziny. W ostatnim etapie otrzymywania katalizatora tytanowo-silikalitowego TS-1 materiał kalcynuje się w temperaturze 550°C przez 6 godzin<sup>2</sup>. Na rysunku 19. przedstawiono uproszczony schemat blokowy otrzymywania katalizatora TS-1 metodą hydrotermalną.

---

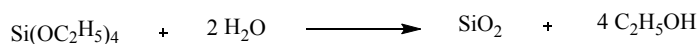
<sup>2</sup> Ibidem, s. 24.



**Rysunek 19.** Uproszczony schemat blokowy otrzymywania katalizatora TS-1 metodą hydrotermalną

Źródło: opracowanie własne.

W metodzie hydrotermalnej syntezy katalizatora TS-1 tetraetoksylan (TEOS) stanowi źródło krzemu. W reakcji z wodą w warunkach kwaśnych tetraetoksylan ulega hydrolizie do silanoli, które kondensują z utworzeniem silikażelu. Reakcję hydrolizy tetraetoksylanu przedstawiono na rysunku 20<sup>3</sup>.



**Rysunek 20.** Reakcja hydrolizy tetraetoksylanu

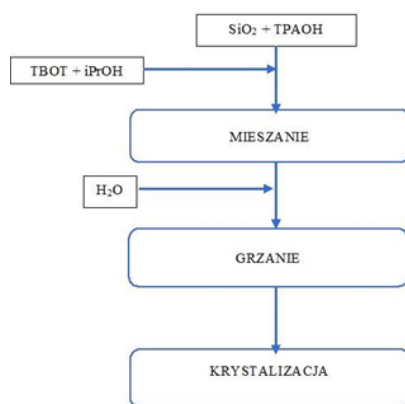
Źródło: opracowanie własne na podstawie: T. Sobczak, M. Ziółek, *DeNO(x) na sitach molekularnych zawierających miedź. Cz.2. Katalityczny rozkład NO*, op. cit., s. 8.

<sup>3</sup> A. Wróblewska, A. Fajdek, *Epoxidation of allyl alcohol to glycidol over the microporous TS-1 catalyst*, op. cit., s. 28.

Inną metodą otrzymywania katalizatora TS-1 jest metoda z zastosowaniem bezpostaciowej, pirogenicznego krzemionki jako źródła krzemu 9 [5]. Proces syntezy w tym przypadku przebiega w dwóch wariantach:

- 1) proces hydrotermalny,
- 2) proces z użyciem łaźni lodowej.

W metodzie pierwszej krzemionkę poddaje się hydrolizie w roztworze wodorotlenku tetrapropylamonowego (TPAOH), po czym do mieszaniny zostaje wkroplona mieszanina TEOS i TBOT, rozpuszczona w alkoholu izopropylowym. Całość mieszana jest w temperaturze 75-80°C. Krystalizacja powstałego żelu następuje w autoklawie w temperaturze 170°C. Gotowy katalizator kalcynuje się w temperaturze 550°C. W drugiej metodzie jako pierwszy hydrolizie jest poddawany TBOT, w roztworze TPAOH, w łaźni lodowej (nasyconej NaCl) i w temperaturze -10°C. W tej temperaturze dodaje się krzemionkę. Po wymieszaniu podnosi się temperaturę do temperatury pokojowej, a następnie dodawana jest woda destylowana. Całość ogrzewana jest do temperatury 80°C. Krystalizacja żelu przebiega tak jak w metodzie I<sup>4</sup>. Na rysunku 21. przedstawiono uproszczony schemat blokowy metody otrzymywania TS-1 z wykorzystaniem pirogenicznego krzemionki (wg patentu Taramasso).



**Rysunek 21.** Uproszczony schemat blokowy metody otrzymywania TS-1 z wykorzystaniem pirogenicznego krzemionki (wg patentu Taramasso)

Możliwe jest również wprowadzenie innego, tańszego źródła tytanu – kwasu heksafluorotytanowego  $(H_3O)_2[TiF_6]$ . Źródłem krzemu w tej metodzie jest bezpostaciowa krzemionka [96]. Skład mieszaniny reakcyjnej jest następujący:  $x_g TiO_2 : SiO_2 : 0.21 TPAOH : 38.6 H_2O$   $x_g$  – stosunek molowy Ti/Si.

<sup>4</sup> S. Gontier, A. Tuel, *Synthesis of titanium silicalite-1 using amorphous SiO<sub>2</sub> as silicon source*, „Zeolites” 1996, vol.16, s. 184-195.



Żel krystalizacyjny przygotowuje się w temperaturze pokojowej. Do wodnego roztworu TPAOH wkrapla się najpierw kwas, a potem, mieszając, dodaje się bezpostaciową krzemionkę oraz wodę. pH mieszaniny powinno się utrzymywać na poziomie 12-12,5. Proces krystalizacji nie odbiega znacząco od wyżej podanego. Otrzymany produkt wykazywał właściwości zbliżone do produktu otrzymanego za pomocą TEOS/TBOT. W opisanym procesie osiąga się wysoką wartość stopnia krystalizacji (krystaliczność jest liczona jako stosunek masy części krystalicznej do masy całkowitej). Maksymalną wartość stopnia krystalizacji układ osiąga w ciągu pierwszych 24 godzin. Maksymalna wydajność osiągana jest po 72 godzinach. Zmiana zawartości tytanu nie wpływa znacząco na końcową krystaliczność i wydajność krystalizacji. Otrzymane tą metodą kryształy osiągają wielkość ok. 4-5 nm, przy czym wzrost zawartości tytanu nie powoduje drastycznych zmian w wielkości kryształów, jedynie kształt kryształów zmienia się z sześciennego, z ostrymi krawędziami na bardziej kulisty<sup>5</sup>.

Zmiana substancji będących źródłem Si lub Ti ze związków bardzo kosztownych na dużo tańsze i bardziej dostępne nie wpływa znacząco na jakość otrzymywanych produktów.

Chcąc zmniejszyć koszty wytwarzania katalizatora, można również zredukować ilość używanego wodorotlenku amoniowego, nawet do bardzo małych ilości. Stosunek molowy Si/TPAOH zamyka się w wartościach 0,08-0,065. Syntezę tę można przeprowadzić na dwa sposoby: pierwsza przebiega zgodnie z podaną wcześniej metodą Taramasso; w drugiej ilość dodawanego TEOS rozdziela się na dwie, mniejsze części – jest to proces dwustopniowej hydrolizy. W metodzie drugiej jako pierwsza następuje hydroliza TEOS i TBOT w wodnym roztworze TPAOH oraz w temperaturze 50°C. Następnie całość ogrzewa się do temperatury 80°C, by po utworzeniu żelu krystalizacyjnego mieszaninę schłodzić i dodać następną porcję TEOS, aby również uległa ona hydrolizie. Później całość wprowadzana jest do autoklawu, gdzie następuje krystalizacja w 170°C przez 48 h. Po odsączeniu i wysuszeniu katalizator poddawany jest kalcynacji w temperaturze 550°C [97]. Szybka hydroliza TEOS przy niewielkiej ilości TPAOH w pierwszym etapie syntezy (metoda druga) powoduje przyspieszenie procesu krystalizacji. Tak otrzymany katalizator ma porównywalną aktywność katalityczną oraz strukturę wewnętrzną do TS-1 otrzymanego metoda konwencjonalną. Zmniejszenie zawartości TPAOH w żelu krystalizacyjnym skutkuje utworzeniem większych kryształów, przy czym próbki TS-1 powstałe na drodze dwustopniowej

<sup>5</sup> M. F. Borin, T. da Silva, R. F. Felisbino, D. Cardoso, *Synthesis of TS-1 Molecular Sieves Using a New Ti Source*, „The Journal of Physical Chemistry” 2006, vol.110, s. 15080-15084.

hydrolizy osiągają rozmiary kryształów zbliżone do tych, jakie są osiągane metodą konwencjonalną<sup>6</sup>.

Inną metodą otrzymywania TS-1 jest metoda z utworzeniem roztworu micelnarnego przy pomocy surfaktantu, np. Tween 20. W pierwszej kolejności rozpuszcza się surfaktant w wodzie destylowanej, dodając następnie roztwór TPAOH. Do tej mieszaniny wkraplany jest TEOS. Całość miesza się przez godzinę. Potem dodawany jest TNBT (tetra-n-butylotytanian) rozpuszczony w IPA. Krystalizacja utworzonego żelu zachodzi w autoklawie, w 160°C przez 18 godzin. Odwirowany i przemyty katalizator suszony jest przez 10 h w 110°C. Metoda ta pozwala uzyskać bardzo czysty, jednolity, nanocząsteczkowy krystaliczny produkt i większą szybkość krystalizacji. Analiza instrumentalna nie wykazała żadnych znaczących różnic w budowie otrzymanego katalizatora<sup>7</sup>.

## 6.2. SYNTEZA KATALIZATORA TI-MCM-41

Do syntezy katalizatora tytanowo-silikatowego Ti-MCM-41 stosuje się następujące odczynniki:

- 1) bromek cetylotrimetyloamoniowy, CTAB (99%, Fluka Chemika),
- 2) wodę dejonizowaną,
- 3) amoniak (25% roztwór wodny, POCh Gliwice),
- 4) bezwodny etanol (klasa analityczna, POCh Gliwice),
- 5) o-krzemian tetraetylu, TEOS (98%, Sigma Aldrich),
- 6) o-tytanian tetrabutylu, TBOT (99%, Fluka Chemika).

Według przedstawionego poniżej opisu otrzymano katalizatory Ti-MCM-41 o różnych stosunkach molowych krzemu do tytanu w żelu krystalizacyjnym (40:1, 30:1, 20:1 i 10:1), które nazwano odpowiednio: „Ti-MCM-41 40:1”, „Ti-MCM-41 30:1”, „Ti-MCM-41 20:1” oraz „Ti-MCM-41 10:1”. Materiały te otrzymano metodą opisaną przez M. Grüna i współpracowników<sup>8</sup>. Do szklanego reaktora wyposażonego w mieszadło mechaniczne wprowadzono bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTAB) rozpuszczony w wodzie dejonizowanej. Następnie do roztworu dodaje się odpowiednią ilość amoniaku. Do otrzymanej mieszaniny dodaje się bezwodny etanol. Zawartość reaktora miesza się przez 15 min, a następnie wkrapla się ortokrze-

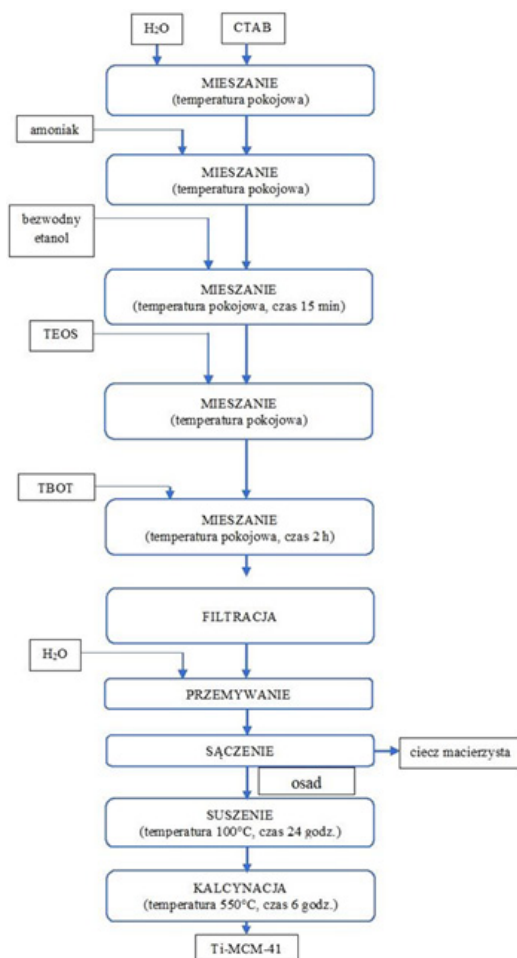
---

<sup>6</sup> X. Deng, Y. Wang, L. Shen, H. Wu, Y. Liu, M. He, *Low-cost synthesis of titanium silicalite-1 (TS-1) with highly catalytic oxidation performance through a controlled hydrolysis process*, „Industrial & Engineering Chemistry Research” 2013, vol. 52, s. 1190-1196.

<sup>7</sup> R. Khomane, B. Kulkarni, A. Paraskar, *Synthesis, characterization and catalytic performance of titanium silicalite-1 prepared in micellar media*, „Materials Chemistry and Physics” 2002, vol. 76, s. 99-103.

<sup>8</sup> M. Grün, K. K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *Novel Pathways for the Preparation of Mesoporous Mcm-41 Materials – Control of Porosity and Morphology*, „Micropor. Mesopor. Mater.” 1999, vol. 27, s. 207-216.

mian tetraetylu. Następnie dodaje się odpowiednią ilość ortotytanianu tetrabutylu (dla 10:1, 5,421 g; dla 20:1, 2,708 g; dla 30:1, 1,755 g; i dla 40:1, 1,354 g). Otrzymany żel krystalizacyjny miesza się następnie przez 2 h, a następnie pozostawia na 16 h bez mieszania w temperaturze otoczenia. Po tym czasie katalizator jest filtrowany, przemywany wodą dejonizowaną i suszony w temperaturze 100°C przez 24 godziny, a następnie kalcynowany w temperaturze 550°C. Uproszczony schemat blokowy otrzymywania katalizatorów Ti-MCM-41 o różnych stosunkach molowych krzemu do tytanu w żelu krystalizacyjnym przedstawiono na rysunku poniżej<sup>9</sup>.



**Rysunek 22.** Uproszczony schemat blokowy otrzymywania katalizatorów Ti-MCM-41

Źródło: opracowanie własne na podstawie: A. Wróblewska, et al., *Influence of the Titanium Content in the Ti-MCM-41 Catalyst on the Course of the  $\alpha$ -Pinene Isomerization Process*, op. cit., s. 35.

<sup>9</sup> A. Wróblewska, et al., *Influence of the Titanium Content in the Ti-MCM-41 Catalyst on the Course of the  $\alpha$ -Pinene Isomerization Process*, op. cit., s. 35.

### 6.3. SYNTEZA KATALIZATORA TI-SBA-15

Do syntezy katalizatora tytanowo-silikatowego Ti-SBA-15 zastosowano następujące związki:

- Pluronic P123 – poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol, (Aldrich, MW = 5800) jako matryca,
- o-krzemian tetraetylu (TEOS, 98%, Aldrich) jako źródło krzemionki,
- o-tytanian tetraizopropylu (TiPOT, >98%, Merc) jako źródło tytanu.

Syntezę Ti-SBA-15 prowadzi się w następujący sposób: odpowiednią ilość templaty rozpuszcza się w temperaturze 35°C, w mieszaninie wody dejonizowanej i 35-38% wodnego roztworu kwasu solnego (stosując intensywne mieszanie). Templat (SDA – structure directing agent) odpowiada za utworzenie struktury o odpowiedniej wielkości i układzie porów. Do powstałego roztworu wkrapla się mieszaninę o-krzemianu tetraetylu i o-tytanianu tetraizopropylu (ilości TEOS i TiPOT dobierano tak, aby zachować stosunek molowy Si/Ti równy odpowiednio: 30, 40, 50 i 60). Tak otrzymaną mieszaninę utrzymuje się w temperaturze 35°C przez 24h, a następnie przenosi się ją do autoklawu, w którym mieszanina przebywa przez kolejne 24h w temperaturze 35°C (bez mieszania). Uzyskany osad odsącza się, przemywa wodą dejonizowaną na filtrze, suszy w temperaturze 100°C przez 24h, a następnie kalcynuje przez 5h w temperaturze 550°C, po to, by rozłożyć templat zaokludowany w kanałach katalizatora<sup>10</sup>.

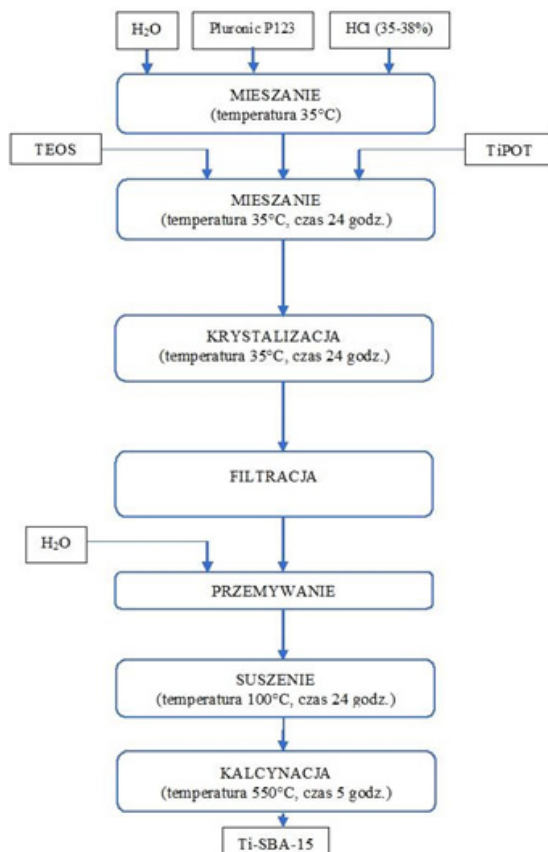
Badania przeprowadzone przez Wróblewską i współautorów<sup>11</sup> pokazują, że katalizator Ti-SBA-15 jest skuteczny w procesie izomeryzacji  $\alpha$ -pinenu. Jego zastosowanie umożliwia osiągnięcie prawie 100% konwersji  $\alpha$ -pinenu po czasie reakcji 6 godzin. To znacznie krótszy czas reakcji w porównaniu z procesami przemysłowymi, w których stosuje się  $\text{TiO}_2$  – w obecności  $\text{TiO}_2$  jako katalizatora, tak wysokie konwersje uzyskuje się po około 48 godzinach. Dodatkową zaletą związaną z zastosowaniem katalizatora Ti-SBA-15 jest powstanie szeregu przydatnych półproduktów dla przemysłu perfumeryjnego. Okazało się, że tytan wbudowany w strukturę krzemionki znacząco zwiększa aktywność katalizatora Ti-SBA-15 w procesie izomeryzacji, natomiast za duża ilość tytanu powoduje powstanie  $\text{TiO}_2$ , co z kolei powoduje spadek aktywności katalitycznej. Jest to najprawdopodobniej związane z tym, że wytrącony  $\text{TiO}_2$  blokuje pory katalizatora i utrudnia cząsteczkom organicznym dostęp do centrów aktywnych. Badania

---

<sup>10</sup> F. Berube, F. Kleitz, S. Kaliaguine, *A comprehensive study of titanium-substituted SBA-15 mesoporous materials prepared by direct synthesis*, „The Journal of Physical Chemistry” 2008, vol. 112, s. 14403-14411.

<sup>11</sup> A. Wróblewska, E. Makuch, *The utilization of Ti-SBA-15 catalyst in the epoxidation of allylic alcohols*, „Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis” 2012, vol. 105, s. 451-468.

wykazały, że najkorzystniejsza zawartość tytanu w katalizatorze Ti-SBA-15 to 1,1% wag. (stosunek molowy krzemu do tytanu w żelu krystalizacyjnym 20:1).



**Rysunek 23.** Uproszczony schemat blokowy otrzymywania katalizatorów Ti-SBA-15  
Źródło: opracowanie własne.

#### 6.4. SYNTEZA KATALIZATORA TI-MWW

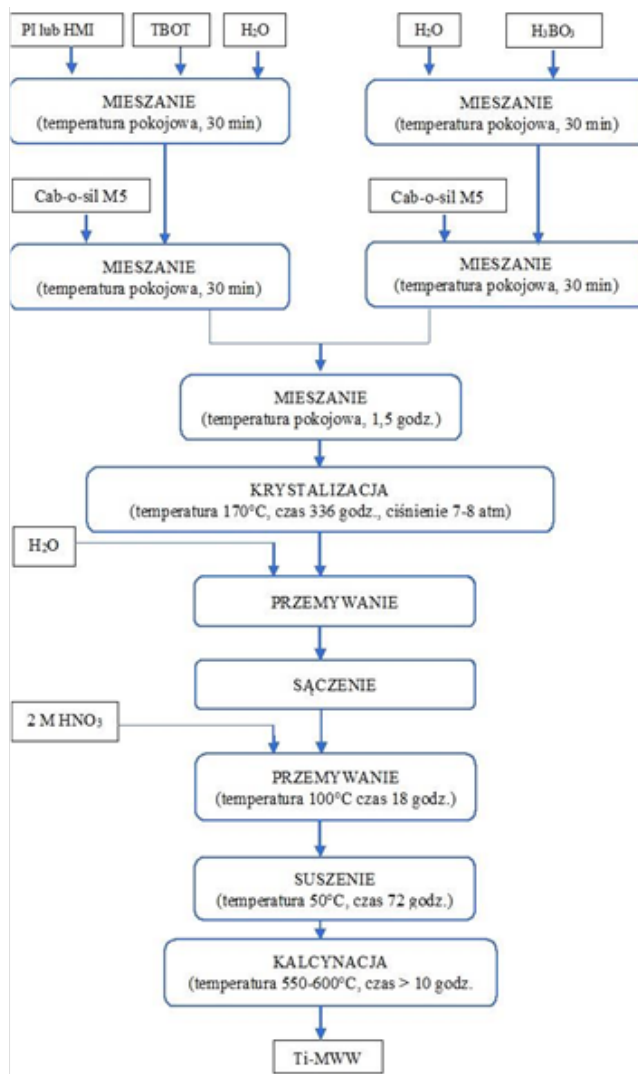
Do syntezy katalizatora tytanowo-silikalitowego Ti-MWW zastosowano następujące związki:

- heksametylenoiminę (>98%, Merck),
- piperydynę (>98%, Merck),
- koloidalną krzemionkę Cab-o-sil M5 (100%, Biesterfeld),
- kwas borowy (99,9%, Merck),
- o-tytanian tetrabutylu (>98%, Merck),
- wodę dejonizowaną.

Syntezę katalizatora Ti-MWW przeprowadzono w oparciu o zmodyfikowaną metodę opisaną przez Tatsumi i współpracowników<sup>12</sup>. Odpowiednią ilość templat (heksametylenoimina (HMI) lub piperydyna (PI)) podzielono na dwie równe części i umieszczano w dwóch szklanych reaktorach. Piperydyna lub heksametylenoimina odpowiadają za utworzenie struktury krystalicznej o odpowiedniej wielkości i układzie porów oraz komór. W niektórych publikacjach nazywane są one czynnikami ukierunkowującymi strukturę: SDA – structure directing agent. Dodatkowo utworzenie pożądanego struktury jest wspomagane przez wprowadzenie kwasu borowego. Podczas intensywnego mieszania w temperaturze pokojowej, do jednego z reaktorów dodawano wodę dejonizowaną, a następnie wkrapiano o-tytanianu tetrabutylu. Do drugiego reaktora, zawierającego templat, dodawano wodę dejonizowaną a następnie kwas borowy. Zawartość obu reaktorów mieszano przez 30 min. Następnie odważano dwie porcje krzemionki Cab-o-sil M5. Odważone ilości krzemionki dodawano stopniowo do każdego z roztworów i mieszano przez kolejne 30 min od zakończenia dodawania. Później połączono otrzymane żele (koloru żółtego), zawierające odpowiednio tytan i bor i mieszano je przez kolejne 1,5 h. Otrzymano żel o stosunku molowym  $\text{SiO}_2 : \text{TiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{HMI (PI)} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0,02 : 0,67 : 1,4 : 19$ , przy czym stosunek molowy Si/Ti wynosił 47. Po tym czasie żel przeniesiono do autoklawu firmy Berghof i gwałtownie – z szybkością 20-30°C/min ogrzano do 170°C. Ogrzewanie kontynuowano w temperaturze 170°C (443 K) w ciągu 14 dni pod ciśnieniem 7-8 atm, przy szybkości mieszania mieszadłem mechanicznym 300 rpm. Po tym czasie krysztaly odsączono, przemyto pięciokrotnie wodą dejonizowaną do pH<9. Krysztaly suszono w 50°C (323 K) w ciągu 3 dni. Zsyntetyzowany katalizator przemywano przez 18h 2M kwasem azotowym w temperaturze 100°C (373 K). Przemywanie prowadzono w kolbie pod chłodnicą zwrotną, podczas mieszania mieszadłem mechanicznym. Do przemywania stosowano 20 cm<sup>3</sup> 2M kwasu azotowego na 1g suchego katalizatora. Katalizator przemyty kwasem kalcynowano w 550-600°C (823-873 K) w ciągu >10 h w celu rozłożenia templat. W strukturze katalizatora utworzyły się puste kanały i komory, na ścianach których występowały miejsca aktywne, związane z obecnością tytanu.

Na rysunku 24. przedstawiono w sposób ogólny etapy syntezy katalizatora tytanowo-silikatowego Ti-MWW metodą hydrotermalną:

<sup>12</sup> P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, T. Yashima, *A novel titano-silicalite with MWW structure: I. Hydrothermal synthesis, elimination of extraframework titanium, and characterizations*, „J. Phys. Chem. B” 2001, vol. 105, s. 2897-2905; W. Fan, P. Wu, S. Namba, T. Tatsumi, *Synthesis and catalytic properties of a new titanosilicate molecular sieve with the structure analogous to MWW-type lamellar precursor*, „J. Catal.” 2006, vol. 243, s. 183-191; P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, T. Yashima, *A novel titanosilicate with MWW structure: II. Catalytic properties In The selective oxidation of alkenes*, „J. Catal.” 2002, vol. 202, s. 245-255.



**Rysunek 24.** Uproszczony schemat blokowy otrzymywania katalizatorów Ti-MWW  
Źródło: opracowanie własne.

## 6.5. BADANIA INSTRUMENTALNE WYBRANYCH KATALIZATORÓW TYTANOWO-SILIKATOWYCH

Otrzymane próbki katalizatorów tytanowo-silikatowych poddano badaniom instrumentalnym w celu określenia struktury i uzyskania ich pełnych charakterystyk.

Zastosowano metody najczęściej wymieniane w opisach charakterystyk katalizatorów tytanowo-silikatowych:

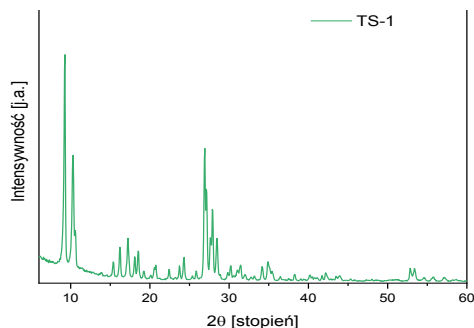
- XRD (dyfrakcyjna spektroskopia rentgenowska) – potwierdzenie struktury krystalicznej,
- SEM (skaningowa mikroskopia elektronowa) – określenie kształtu i wielkości kryształów katalizatora (morfologia kryształów katalizatora),
- IR (spektroskopia w podczerwieni) – potwierdzenie włączenia tytanu do struktury krystalicznej krzemionki, pasmo  $960\text{ cm}^{-1}$  i inne charakterystyczne pasma absorpcji,
- UV-Vis (spektroskopia w świetle UV i widzialnym) – ostateczne potwierdzenie włączenia Ti do struktury krystalicznej krzemionki, pasmo około  $220\text{ nm}$  (włączenie Ti do struktury krystalicznej), pasmo  $310\text{--}330\text{ nm}$  (obecność pozastukturalnych związków tytanu, zokludowanych w porach katalizatora – oktahydralny  $\text{TiO}_2$ ).

### **6.5.1. Badania metodą XRD**

Badanie struktury krystalicznej metodą **XRD** przeprowadzono dyfraktometrem XPERT PRO w zakresie kąta  $2\theta$  od  $5^\circ$  do  $45^\circ$ . Badania prowadzono z użyciem lampy miedziowej  $\text{CuK}_\alpha$  o długości fali  $K_{\alpha 1}=1,54056\text{ nm}$  i  $K_{\alpha 2}=1,54439\text{ nm}$  oraz przy stosunku  $K_{\alpha 1} : K_{\alpha 2}=0,5$ . Dyfraktogramy zarejestrowano przy napięciu generatora  $35\text{ kW}$  i prądzie  $30\text{ mA}$ . Próbkę po sproszkowaniu i przygotowaniu do badań miała płaską i gładką powierzchnię. Technika formowania próbki polegała na napełnieniu okienka w aluminiowym uchwycie i delikatnym nacisku dla wyrównania powierzchni preparatu szklaną płytką. Grubość preparatu wynosiła około  $1,5\text{ mm}$ .

Na podstawie analizy spektroskopii dyfrakcji rentgenowskiej wykazano, że heterogeniczny katalizator tytanowo-silikatowy TS-1 charakteryzuje ortorombowa symetria (rysunek 25). Na rysunku 25. zaobserwować można dwa piki dyfrakcyjne: dla kąta  $2\text{-Theta}$  wynoszącego  $24,4^\circ$  oraz dla kąta  $2\text{-Theta}$  wynoszącego  $29,3^\circ$ .

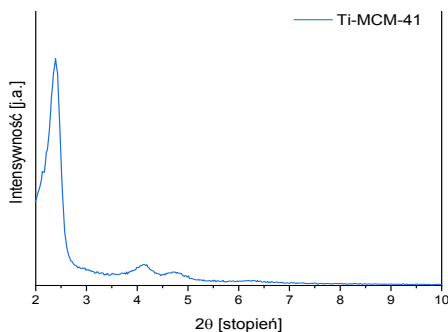




**Rysunek 25.** Widmo XRD katalizatora TS-1

Źródło: opracowanie własne.

Widmo dyfrakcyjne przedstawione na rysunku 26. potwierdza heksagonalny charakter mezoporowatej krzemionki o strukturze MCM-41. Na rysunku 26 zaobserwować można bardzo intensywny pik dyfrakcyjny dla kąta 2-Theta wynoszącego około  $2,45^\circ$  odpowiadający refleksowi (100) oraz dwa małe piki dyfrakcyjne dla kąta 2-Theta około  $4,05^\circ$  i  $4,75^\circ$  odpowiadające refleksom (110) i (200).



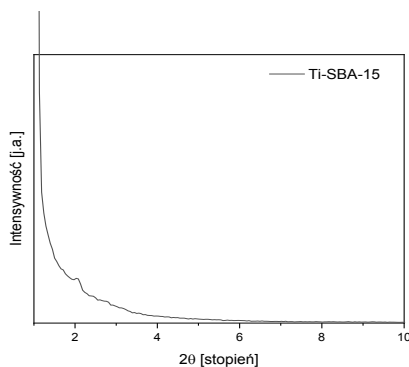
**Rysunek 26.** Widmo XRD katalizatora Ti-MCM-41

Źródło: opracowanie własne.

Na rysunku 27. przedstawiono dyfraktogram katalizatora Ti-SBA-15. Widmo pokazuje jeden bardzo intensywny pik dyfrakcyjny dla kąta 2-Theta wynoszącego około  $1^\circ$  (100) i dwa słabe piki dyfrakcyjne dla kąta 2-Theta  $1,75^\circ$  i  $2,05^\circ$  (110 i 200). Piki te są typowe dla struktury heksagonalnej 2-D ( $p6mm$ ).

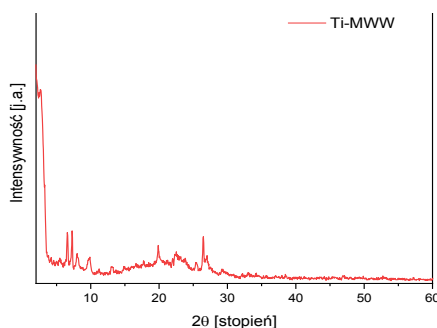
Na rysunku 28. przedstawiono widmo XRD katalizatora tytanowo-silikatowego Ti-MWW. Refleksy dyfrakcyjne w zakresie kątowym  $2\theta = 5^\circ - 7^\circ$  są charakterystyczne dla struktury płytkowej wzdłuż kierunku c. Pozostałe refleksy ( $7,3^\circ$  i  $8,2^\circ$ ) wskazują na obecność struktury lamelarnej. Obrazy dyfrakcyjne

promieni X są podobne zarówno dla katalizatora Ti-MWW otrzymanego przy użyciu piperydyny, jak i heksametylenoiminy.



**Rysunek 27.** Widmo XRD katalizatora Ti-SBA-15

Źródło: opracowanie własne.



**Rysunek 28.** Widmo XRD katalizatora Ti-MWW

Źródło: opracowanie własne.

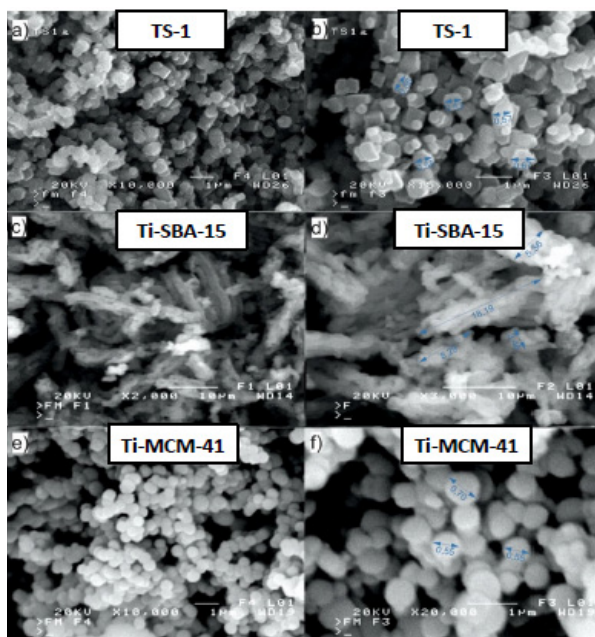
### 6.5.2. Badania metodą SEM

Wielkość kryształów i kształt powierzchni katalizatora tytanowo-silikatowego Ti-MWW analizowano na podstawie obrazów SEM, wykonanych przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego JEOL typu JSM 6100 o napięciu przyspieszającym 20kV. Przygotowanie próbki polegało na jej próżniowym naporowaniu stopem AuPd 40 (40-proc. Pd). Następnie próbkę „bombardowano” strumieniem elektronów emitowanych przez tzw. działło elektronowe.

Z obrazów SEM wynika, że katalizator TS-1 składa się z jednorodnych kryształów o wielkości około 0,5 μm (rys. 29.).

W wypadku katalizatora Ti-SBA-15 zaobserwowano cząstki o stosunkowo jednolitej strukturze, dobrze wykształcone, wyglądem przypominające ziarna ryżu o wymiarach około 0,70 x 2,60  $\mu\text{m}$ , które łączyły się ze sobą tworząc cząstki przypominające pleciony sznur o wielkości około 18,19 x 5,56  $\mu\text{m}$  (taki wygląd cząstek jest typowy dla mezoporowatej krzemionki).

Na zdjęciach SEM katalizatora Ti-MCM-41 (rys. 29.) można zaobserwować dobrze uformowane cząstki sferyczne. Mogą one łączyć się w większe struktury, co jest typowe dla tego typu materiałów.

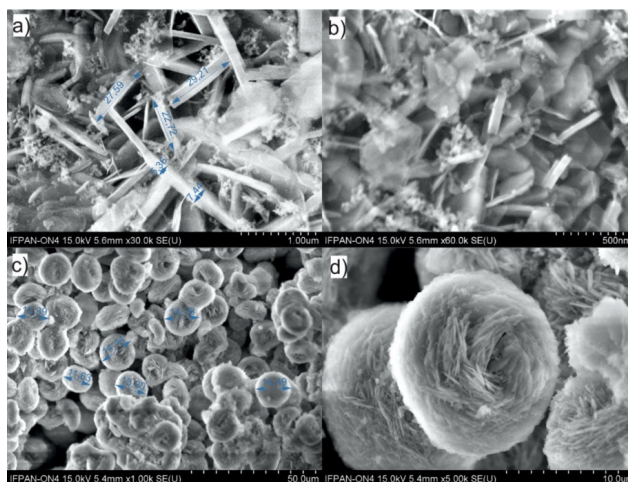


**Rysunek 29.** Zdjęcia SEM katalizatorów tytanowo-silikatowych: TS-1, Ti-SBA-15 i Ti-MCM-41

Źródło: opracowanie własne.

Rysunek 30. przedstawia fotografie SEM kryształów katalizatora Ti-MWW. Kryształy katalizatora otrzymanego w obecności HMI wyglądem przypominają cienkie płytki o heksagonalnej strukturze. Długość jednej płytki wynosi ok. 27,0  $\mu\text{m}$  a grubość ok. 7,44  $\mu\text{m}$  (rysunek 30. a i b). Kształt kryształów otrzymanych w obecności piperydyny jest kulisty a wielkość cząstek wynosi 11-14  $\mu\text{m}$  (rysunek 30. c i d). W przypadku heksametylenoiminy jako templaty wielkość kryształów jest mniejsza, inny jest również ich kształt. Zatem można

mówić o różnicy w kształtach i budowie zewnętrznej kryształów otrzymanych w obecności piperydyny i heksametylenoiminy



**Rysunek 30.** Zdjęcia SEM katalizatora tytanowo-silikalitowego Ti-MWW-HMI (a,b) oraz Ti-MWW-PI (c,d)

Źródło: opracowanie własne.

### 6.5.3. Badania metodą FT-IR

Widmo **IR** katalizatora tytanowo-silikalitowego Ti-MWW wykonano aparatem JASCO FT/IR-430, metodą ciała stałego w ciele stałym (w KBr). Parametry pracy aparatu były następujące: zakres pomiaru 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , czułość 50, próg bezwzględny 85,833. Przygotowanie próbki polegało na wykonaniu pastylki z analizowanego materiału i KBr. W celu rejestracji widma pastylkę umieszczano w uchwycie z okienkami przepuszczalnymi dla podanej długości fali promieniowania IR. Stężenie katalizatora w próbce wynosiło 0,45% wag.

W widmie FT-IR katalizatora TS-1 pasmo 3550-3400  $\text{cm}^{-1}$  odpowiada grupom -OH występującym na powierzchni katalizatora. Pasma 1140  $\text{cm}^{-1}$  wskazuje na obecność wiązań Si-O-Si. W widmie FT-IR katalizatora TS-1 występuje charakterystyczne pasmo absorpcji przy długości fali około 960  $\text{cm}^{-1}$ . Pasma te wskazują na obecność tytanu.

W widmie FT-IR katalizatora Ti-MCM-41 zaobserwować można następujące główne pasma absorpcyjne o długościach fali:

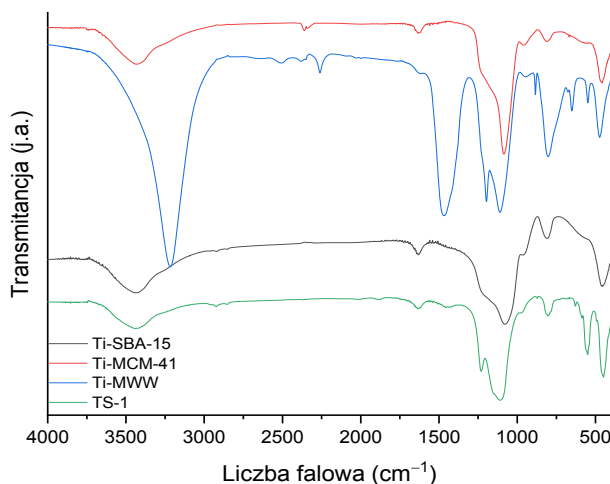
- 1625-1650  $\text{cm}^{-1}$  – przypisane drganiom zginającym grup -OH, pochodzącym od cząsteczek wody zaadsorbowanych na powierzchni materiału,

- 440 i 800  $\text{cm}^{-1}$  – przypisane zginającym drganiom deformacyjnym grup Si-O-Si, które powodują zmianę kąta pomiędzy wiązaniami oraz symetrycznym drganiom walencyjnym, które powodują zmianę długości wiązań,
- 1000-1300  $\text{cm}^{-1}$  – przypisane obecności wiązań Si-O-Si, które występują w strukturze krzemionkowej i są dla niej charakterystyczne,
- 960  $\text{cm}^{-1}$  – związane z izomorficzną substytucją Si przez jony Ti i przypisywane jest naprężeniom wiązań polarnych Si-O-Ti lub obecności grupy tytanilowej  $>\text{Ti}=\text{O}$ , pasmo to potwierdza włączenie tytanu w strukturę krzemionki,
- 960  $\text{cm}^{-1}$  – przypisywane drganiom rozciągającym grup Si-OH, które znajdują się na powierzchni materiału,
- 3500  $\text{cm}^{-1}$  – związane z obecnością grup hydroksylowych na powierzchni katalizatorów,
- 2350  $\text{cm}^{-1}$  – wskazuje na obecność ditlenku węgla w badanym materiale.

W widmie IR katalizatora Ti-SBA-15 występuje charakterystyczne pasmo absorpcji przy długości fali około 960  $\text{cm}^{-1}$ . Pasma to potwierdza włączenie tytanu do struktury mezoporowatej krzemionki, przy czym jego intensywność wzrasta wraz ze wzrostem zawartości tytanu. Występowanie pasma przy długości fali około 960  $\text{cm}^{-1}$  przypisuje się naprężeniom polarnych wiązań Si-O-Ti lub obecności grupy tytanilowej ( $>\text{Ti}=\text{O}$ ).

W otrzymanym materiale Ti-MWW (Ti-MWW-PI oraz TI-MWW-HMI) występuje charakterystyczne pasmo absorpcji, związane z tytanem wbudowanym do struktury krystalicznej katalizatora, w zakresie 950-960  $\text{cm}^{-1}$ . Czasami jest ono lekko przesunięte i leży w przedziale 960-970  $\text{cm}^{-1}$ . Jego natężenie wzrasta wraz ze wzrostem zawartości tytanu. Zgodnie z opisami dla innych katalizatorów tytanowo-silikatowych występuje ono wówczas, gdy wiązanie Si-O-Si zostaje zastąpione przez bardziej polarne Ti-O-Si. Charakterystyczne pasmo absorpcji (zaznaczone na rysunku 20) o liczbie falowej 960  $\text{cm}^{-1}$  przesunęło się nieco z powodu obecności dużej ilości boru w strukturze sieciowej katalizatora. Pasma to dla zsyntetyzowanej próbki katalizatora jest jednym z dowodów na to, że Ti został włączony do jego struktury. Pasma absorpcji 1040  $\text{cm}^{-1}$  jest charakterystyczne dla drgań wiązania Si-O-Ti oraz potwierdza włączenie tytanu do struktury krystalicznej katalizatora. Obecność grup hydroksylowych na powierzchni katalizatora potwierdza pasmo absorpcji 3450  $\text{cm}^{-1}$ . Pasma 930  $\text{cm}^{-1}$  jest związane ze strukturą boru, pozostającego w katalizatorze. Dodatkowo

występuje charakterystyczne pasmo absorpcji  $1400\text{ cm}^{-1}$ , które przypisuje się występowaniu wiązania Si-O-B. Pasmo  $1100\text{ cm}^{-1}$  jest spowodowane drganiami rozciągającymi Si-O-Si.



**Rysunek 31.** Widma FT-IR katalizatorów tytanowo-silikatowych

Źródło: opracowanie własne.

#### 6.5.4. Badania metodą UV-vis

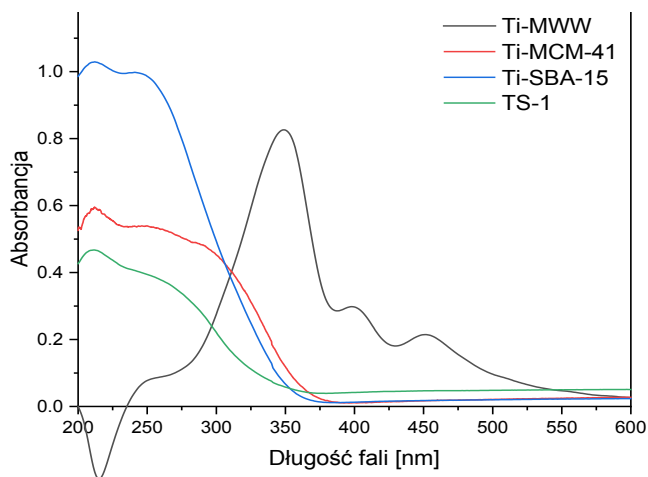
Widma **UV-Vis** katalizatora tytanowo-silikatowego Ti-MWW wykonano na aparacie SPECORD M40 typ V-530. Aparat pracował z szybkością skanowania  $200\text{ nm/min}$  w zakresie pomiaru  $800\text{--}200\text{ nm}$ , ze skokiem pomiaru co  $1\text{ nm}$  i szerokością uzyskanego pasma  $2,0\text{ nm}$ . Próbkę przygotowaną do badań miała płaską i gładką powierzchnię. Sposób formowania polegał na napełnieniu okienka w aluminiowym uchwycie, otrzymanym sproszkowanym materiałem i wyrównaniu powierzchni szklaną płytką. Grubość warstwy preparatu wynosiła około  $1,5\text{ mm}$ .

W widmie UV-Vis katalizatora TS-1 zaobserwowano charakterystyczne pasmo o długości fali  $220\text{--}240\text{ nm}$ , które wskazuje na obecność  $\text{Ti}^{4+}$  w strukturze materiału tytanowo-silikatowego (rys. 32.).

Na rysunku 32. przedstawiono widmo UV-Vis dla katalizatora Ti-MCM-41. Charakterystyczne pasmo absorpcji przy długości fali  $215\text{ nm}$  odpowiada za występowanie tytanu (w postaci  $\text{Ti}^{4+}$ ) wbudowanego w strukturę krzemionki. W widmie występują również słabe pasma absorpcji przy długości fali  $260$  i  $290\text{ nm}$ , które przypisuje się tytanowi występującemu w koordynacji  $\text{Ti}^{+5}$  i  $\text{Ti}^{+6}$ . Brak pików przy długości fali  $330\text{--}350\text{ nm}$  wskazuje na brak  $\text{TiO}_2$  w postaci anatazu w materiałach Ti-MCM-41.

Widmo UV-Vis dla katalizatora Ti-SBA-15 pokazuje intensywne pasmo absorpcji przy długości fali około 210 nm (rys. 32.), które jest związane z tytanem ( $Ti^{+4}$ ) włączonym do struktury mezoporowatej krzemionki. W widmie występują również słabe pasma absorpcji przy długości fali 260 i 290 nm, które przypisuje się tytanowi występującemu w koordynacji  $Ti^{+5}$  i  $Ti^{+6}$ .

Widmo UV-Vis katalizatora Ti-MWW (rys. 32.) wykazało charakterystyczne pasmo absorpcji przy długości fali 260 nm, które przypisuje się oktaedrycznie związanemu tytanowi. Występuje on w wiązaniu Ti-O-Ti i jest kolejnym dowodem potwierdzającym wiązanie tytanu w sieci krystalicznej krzemionki. Pasma 330 nm występuje po etapie krystalizacji i jest charakterystyczne dla fazy anatazowej. Nie zaobserwowano pasma przy 330 nm w wypadku katalizatora po kalcynacji, przemytego kwasem azotowym i ponownie kalcynowanego. Wskazuje to tym samym na to, że faza anatazowa została usunięta [174]. Obraz UV-Vis katalizatora Ti-MWW-PI i Ti-MWW-HMI jest bardzo podobny.



**Rysunek 32.** Widma UV-Vis katalizatorów tytanowo-silikatowych

Źródło: opracowanie własne.





## ZAKOŃCZENIE

Katalizatory tytanowo-silikatowe cieszą się ciągle bardzo dużym zainteresowaniem badaczy i wciąż rozwijane są nowe technologie z ich udziałem. Wpływa na to bardzo duża aktywność tych katalizatorów i łatwość regeneracji. Poszukuje się obecnie nowych metod otrzymywania zarówno katalizatorów tytanowo-silikatowych nowej, jak i starszej generacji. Szczególnie duże zainteresowanie budzi wciąż katalizator TS-1, dla którego opracowano nowe jego odmiany, chociażby HTS-1 czy mezoprowaty TS-1. Pozwoliło to zwiększyć trwałość struktury tego katalizatora oraz poszerzyć zakres jego zastosowań do procesów z udziałem już nie tylko małych cząsteczek organicznych, ale również dużych, w tym rozgałęzionych. Rozwój efektywnych metod otrzymywania katalizatorów tytanowo-silikatowych pozwala mieć nadzieję, że w przyszłości więcej katalizatorów tytanowo-silikatowych znajdzie zastosowania w przemyśle. Obecnie w przemyśle głównie wykorzystywany jest katalizator TS-1.

Do nowych katalitycznych zastosowań katalizatorów tytanowo-silikatowych, które w przyszłości mają szansę na rozwinięcie należą procesy utleniania i izomeryzacji związków olefinowych pochodzenia naturalnego – terpenów. Ten trend jest w zgodzie z obecnie panującymi poglądami, że należy wykorzystywać surowce naturalne w opracowywanych technologiach. Surowce te spełniają warunek zrównoważonego rozwoju, gdyż są odnawialne i stosunkowo tanie. Przykładami takich technologii są procesy utleniania i izomeryzacji limonenu, geraniolu czy alfa-pinenu. W procesach utleniania prowadzonych z udziałem katalizatorów tytanowo-silikatowych można nie tylko stosować ekologiczny utleniacz, jakim jest nadtlenek wodoru ale również powietrze i tlen. Produkty izomeryzacji i utleniania związków terpenowych znajdują bardzo liczne zastosowania w medycynie (leczenie schorzeń układu oddechowego, pokarmowego, nerwowego oraz leczenie nowotworów), a także w przemyśle kosmetycznym, perfumeryjnym i spożywczym.

Biorąc po uwagę te wszystkie zalety samych katalizatorów tytanowo-silikatowych, jak i technologii wykorzystujących te katalizatory, popularyzowanie wiedzy na ich temat i kontynuowanie badań nad nimi jest bardzo ważne.



## SPIS RYSUNKÓW

<b>Rysunek 1.</b> Kierunki zastosowań zeolitów .....	19
<b>Rysunek 2.</b> Struktura materiału TS-1 .....	25
<b>Rysunek 3.</b> Główne zastosowania TS-1 w reakcjach utleniania związków organicznych.....	26
<b>Rysunek 4.</b> Uproszczony schemat blokowy otrzymywania kaprolaktamu.....	27
<b>Rysunek 5.</b> Produkty utleniania styrenu nadtlaniem wodoru na katalizatorze TS-1 .....	28
<b>Rysunek 6.</b> Schemat reakcji utleniania propenu z zastosowaniem katalizatora TS-1 .....	29
<b>Rysunek 7.</b> Struktura materiału MCM-41 .....	33
<b>Rysunek 8.</b> Struktury chemiczne produktów utleniania cykloheksenu z zastosowaniem Ti-MCM-41 oraz H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	35
<b>Rysunek 9.</b> Struktury chemiczne produktów izomeryzacji alfa-pinenu z zastosowaniem katalizatorów Ti-MCM-41 .....	36
<b>Rysunek 10.</b> Struktura mezoporowatego materiału typu SBA-15 .....	37
<b>Rysunek 11.</b> Produkty powstające podczas procesu izomeryzacji limonenu .....	39
<b>Rysunek 12.</b> Przebieg epoksydacji AA .....	45
<b>Rysunek 13.</b> Wpływ temperatury (a), czasu reakcji (b) i stężenia katalizatora (c) na epoksydację AA w obecności Ti-MWW .....	47
<b>Rysunek 14.</b> Produkty epoksydacji i przemian EDA i EAG .....	48
<b>Rysunek 15.</b> Możliwe drogi amoksydacji cykloheksanolu .....	50
<b>Rysunek 16.</b> Utlenianie benzotiofenu za pomocą H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na katalizatorze Ti-MWW .....	51
<b>Rysunek 17.</b> Przebieg utleniania 2,5-DHF .....	52
<b>Rysunek 18.</b> Aparatura do syntezy katalizatora TS-1 .....	53
<b>Rysunek 19.</b> Uproszczony schemat blokowy otrzymywania katalizatora TS-1 metodą hydrotermalną .....	55
<b>Rysunek 20.</b> Reakcja hydrolizy tetraetoksyilanu .....	55
<b>Rysunek 21.</b> Uproszczony schemat blokowy metody otrzymywania TS-1 z wykorzystaniem pirogeniczej krzemionki (wg patentu Taramasso).....	56
<b>Rysunek 22.</b> Uproszczony schemat blokowy otrzymywania katalizatorów Ti-MCM-41 .....	59

<b>Rysunek 23.</b> Uproszczony schemat blokowy otrzymywania katalizatorów Ti-SBA-15.....	61
<b>Rysunek 24.</b> Uproszczony schemat blokowy otrzymywania katalizatorów Ti-MWW .....	63
<b>Rysunek 25.</b> Widmo XRD katalizatora TS-1 .....	65
<b>Rysunek 26.</b> Widmo XRD katalizatora Ti-MCM-41 .....	65
<b>Rysunek 27.</b> Widmo XRD katalizatora Ti-SBA-15 .....	66
<b>Rysunek 28.</b> Widmo XRD katalizatora Ti-MWW .....	66
<b>Rysunek 29.</b> Zdjęcia SEM katalizatorów tytanowo-silikatowych: TS-1, Ti-SBA-15 i Ti-MCM-41 .....	67
<b>Rysunek 30.</b> Zdjęcia SEM katalizatora tytanowo-silikatowego Ti-MWW-HMI (a,b) oraz Ti-MWW-PI (c,d) .....	68
<b>Rysunek 31.</b> Widma FT-IR katalizatorów tytanowo-silikatowych .....	70
<b>Rysunek 32.</b> Widma UV-Vis katalizatorów tytanowo-silikatowych.....	71

## SPIS SCHEMATÓW

<b>Schemat 1.</b> Rodzaje centrów aktywnych w zeolitach .....	13
---	----

## SPIS TABEL

<b>Tabela 1.</b> Podział sit molekularnych w zależności od ich średnicy porów .....	12
<b>Tabela 2.</b> Struktura kanałów wewnętrznych w zeolitach.....	12
<b>Tabela 3.</b> Porównanie katalizatorów TS-1, TS-2 i Ti-Beta (opracowanie własne)..	22
<b>Tabela 4.</b> Porównanie mezoporowatych silikatów Ti-MCM-41 i Ti-MCM-48 (opracowanie własne) .....	23
<b>Tabela 5.</b> Parametry reakcji epoksydacji olefin, wartości konwersji H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> oraz wartości selektywności przemiany do odpowiednich produktów epoksydacji olefin przy użyciu TS-1 .....	30
<b>Tabela 6.</b> Wpływ różnych rozpuszczalników na przebieg procesu epoksydacji AA.....	46
<b>Tabela 7.</b> Wpływ różnych rozpuszczalników na przebieg epoksydacji EDA .....	49
<b>Tabela 8.</b> Porównanie wyników epoksydacji 2,5-DHF na różnych katalizatorach .....	52

## WYKAZ SKRÓTÓW

<b>SBU</b>	z ang. <i>secondary building units</i> lub „wtórne jednostki strukturalne”
<b>MFI</b>	typ struktury zeolitu
<b>MEL</b>	typ struktury zeolitu
<b>BEA</b>	typ struktury zeolitu
<b>BET</b>	Brunauer-Emmett-Teller
<b>PI</b>	piperydyna
<b>HMI</b>	heksametylenoimina
<b>ZA</b>	związek allilowy
<b>AA</b>	alkohol allilowy
<b>GLY</b>	glicydol
<b>EDA</b>	eter diallilowy
<b>EAG</b>	eter allilowo-glicydolowy
<b>EDG</b>	eter diglicydolowy
<b>BT</b>	benzotiofenon
<b>DBT</b>	dibenzotiofenon
<b>HDS</b>	hydroodsiarczanie
<b>2,5-DHF</b>	2,5-dihydrofuran
<b>3,4-ETHF</b>	3,4-epoksytetrahydrofuranu
<b>SDA</b>	structure directing agent
<b>XRD</b>	dyfrakcyjna spektroskopia rentgenowska
<b>SEM</b>	skaningowa mikroskopia elektronowa
<b>IR</b>	spektroskopia w podczerwieni
<b>UV-Vis</b>	spektroskopia w świetle UV i widzialnym
<b>DLS</b>	Dynamic Laser Scattering
<b>HPPO</b>	( <i>hydrogen peroxide-based propylene oxide</i> )
<b>PO</b>	tlenek propylenu
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	nadtlenek wodoru
<b>TEOS</b>	o-krzemian tetraetylu
<b>TBOT</b>	o-tytanian tetrabutylu
<b>TPAOH</b>	wodorotlenek tetrapropyloamoniowy
<b>IPA</b>	alkohol izopropylowy
<b>CTAB</b>	bromek cetylotrimetyloamoniowy



## Bibliografia

1. *And catalytic performance of titanium silicalite-1 prepared in micellar media*, „Materials Chemistry and Physics” 2002, vol.76, s. 99-103.
2. Arends I. W., Sheldon R. A., Wallau M. & Schuchardt U., *Oxidative transformations of organic compounds mediated by redox molecular sieves*, „Angewandte Chemie International Edition in English” 1997, vol. 36, s. 1144-1163.
3. Arnold A. B. J., Niederer P. M., Nießen T. E. W. and Hölderich W., *The influence of synthesis parameters on the vanadium content and pore size of V-MCM-41 materials*, „Microporous and Mesoporous Materials” 1999, vol. 28, s. 353-359.
4. Barthomeuf D., Öhlman G., *Catalysis on ZSM-5 zeolites modified by phosphorus*, „Stud. Surf. Sci. Catal.” 1991, vol. 65, s. 157-164.
5. Beck J. S., *A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates*, „J. Am. Chem. Soc.” 1992, vol. 114, s. 10834-10843.
6. Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu C. T.-W., Olson D. H., Sheppard E. W., McCullen S. B., Higgins J. B. and Schlenker J. L., *A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates*, „J. Am. Chem. Soc.”, 1992, vol. 114, s. 10834-10838.
7. Berube F., Kleitz F., Kaliaguine S., *A comprehensive study of titanium-substituted SBA-15 mesoporous materials prepared by direct synthesis*, „The Journal of Physical Chemistry” 2008, vol. 112, s. 14403-14411.
8. Biz S. and Occelli M. L., *Synthesis and Characterization of Mesostructured Materials*, „Catal. Rev. Sci. Eng” 1998, vol 40, s. 329-407.
9. Blasco T., Corma A, Navarro M. T. and Pariente J. P., *Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Ti-MCM-41 Structures*, „Journal of Catalysis” 1995, vol 156, s. 65-74.
10. Borin M. F., da Silva T., Felisbino R. F., Cardoso D., *Synthesis of TS-1 Molecular Sieves Using a New Ti Source*, „The Journal of Physical Chemistry” 2006, vol. 110, s. 15080-15084.
11. Cambor M. A., Corma A., Perez-Pariente J., *Synthesis of titanoaluminosilicates isomorphous to zeolite Beta, active as oxidation catalysts*, „Zeolites” 1993, vol. 13, s. 82-87.
12. Cassiers K., Van der Voort, P. and Vansant E. F., *Synthesis of stable and directly usable hexagonal mesoporous silica by efficient amine extraction in acidified water*, „Chem. Commun.” 2000, vol. 7, s. 2489-2494.
13. Chen Ch. Ch., Do J. S., Gu Y., *Immobilization of HRP in mesoporous silica and its application for the construction of polyaniline modified hydrogen peroxide biosensor*, „Sensors” 2009, 9, 4635-4648.
14. Chen X., Fan Z., Quan X. & Wei K., *Epoxidation of allyl alcohol to glycidol on Ti-MWW molecular sieves*, „Chin. J. Catal.” 2006, vol. 27, s. 285-290.
15. Choi K. M., Yokoi T., Tatsumi T., Kuruda K., *A novel route for preparation of Ti-containing mesoporous silica with high catalytic performance by using a molecular precursor tetrakis(tris-tert-butoxysiloxy)titanium*, „J. Mater. Chem. A” 2013, vol. 1, s. 2485-2494.

16. Corma A., Esteve P., Martinez A., *Unseeded synthesis of Al-free Ti- $\beta$  zeolite in fluoride medium: a hydrophobic selective oxidation catalyst*, „J. Catal.” 1996, vol. 161 (1996), s. 11-19.
17. Corma A., Navarro M. T., Pariente J. P., *Synthesis of an ultralarge pore titanium silicate isomorphous to MCM241 and its application as a catalyst for selective oxidation of hydrocarbons*, „J Chem Soc, Chem Commun” 1994, vol. 6, s. 147-148.
18. Corma A., Fornés V., Navarro M. T. and Pérez-Pariente J., *Acidity and stability of MCM-41 crystalline aluminosilicates*, „J. Catal.” 1994, vol. 148, s. 569-573.
19. Degan T. F., *Kinetics of Model Reactions of Heterogeneous Catalysis*, “Journal of Catalysis” 2003, vol. 216, s. 32-46.
20. Deng X., Wang Y., Shen L., Wu H., Liu Y., He M., *Low-cost synthesis of titanium silicalite-1 (TS-1) with highly catalytic oxidation performance through a controlled hydrolysis process*, „Industrial & Engineering Chemistry Research” 2013, vol. 52, s. 1190-1196.
21. Fan W., Wu P., Namba S., Tatsumi, T., *Synthesis and catalytic properties of a new titanosilicatemolecular sieve with the structure analogous to MWW-type lamellar precursor*, „J. Catal.” 2006, vol. 243, s. 183-191.
22. Feng N., Peng G., *Application of natural Zeolite to construction and building materials in China*, “Constr. Build. Mater.” 2005, vol. 19, s. 579-584.
23. Figueras F., Kochkar H., *Effects of hydrophobicity on the epoxidation of cyclohexene by tert-butyl hydroperoxide on TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxides*, „Catal. Lett.” 1999, vol. 59, s. 79-81.
24. Gontier S., Tuel A., *Synthesis of titanium silicalite-1 using amorphous SiO, as silicon source*, “Zeolites” 1996, vol. 16, s. 184-195.
25. Gontier S., Tuel A., *Synthesis of titanium silicalite-1 using amorphous SiO, as silicon source*, „Zeolites” 1996, vol.16, s. 184-195.
26. <https://pl.linkfang.org/wiki/Tetraetoksysilan>.
27. Hulea V. & Dumitriu E., *Styrene oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Ti-containing molecular sieves with MFI, BEA and MCM-41 topologies*, „Applied Catalysis A: General” 2004, vol. 277, s. 99-106.
28. Junaid A., Yin H., Koenig A., Swenson P., McCaffrey J., Burland G., Kuznicki S., *Catalytic pyrolysis of Asbuton into liquid fuel with Zeolite as catalyst*, Appl. Catal. A: General” 2009, vol. 354, s. 44-49.
29. Karge H. G., *Catalysis and Adsorption by Zeolites*, „Stud. Surf. Sci. Catal.” 1991, vol. 65, s. 133-156.
30. Kennedy G. J., Lawton S. L., Rubin M. K., *MCM-22: A Molecular Sieve with Two Independent Multidimensional Channel Systems*, „J. Am. Chem. Soc.” 1994, vol. 116, s. 11000-11008.
31. Khomane R. B., Kulkarni B. D., Paraskar A., Sainkar S.R., *Synthesis, characterization and catalytic performance of titanium silicalite-1 prepared in micellar media*, “Materials Chemistry and Physics” 2002, vol. 76, Issue 1, s. 99-103.
32. Kondam M. R. and Song C., *Synthesis of Mesoporous Zeolite and the Application for Catalytic Conversion of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, „Catalysis Today” 1996, vol 31, s.137-144.



33. Konjhodžić D., *Structure and properties of mesoporous silica films for optical applications*, Chemistry and Pharmacy of Freie Universität Berlin 2007.
34. Kresge C. T., Leonowicz W. J., Roth J. C., Vartulli J. C. and Beck J. S., *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid crystal template mechanism*, „Nature” 1992, vol. 359, s. 710-715.
35. Kurzendörfer C. P., Kuhm P., Steber J., *Detergents in the Environment*, New York 1997.
36. Lawton S. L., Leonowicz M. E., Partridge R. D., Detoni C., Stedile F. C., Dos Santos J. H. Z., *Supported metallocene on mesoporous materials*, „Appl. Catal. A: General” 2007, vol. 333, s. 96-106.
37. Lee J., Yoon S., Yyeon T., Oh M. S., Kim K. B., *Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors*, “Chem. Commun.” 1999, vol. 15, s. 2177-2185.
38. Leonowicz M. E., Lawton S. L., Lawton J. A., Rubin M. K., *MCM-36: The first pillared molecular sieve with zeolite properties*, „Science” 1994, vol. 264, s. 1910-1917.
39. Lin L. T., Guthrie J., *How Reading Motivation and Engagement Enable Reading Achievement: Policy Implications* “Journal of Materials Science” 2006, vol. 278, s. 173 - 180.
40. Manecki A., Muszyński M., *Przewodnik po petrografii*, oprac. zbior., Kraków 2008.
41. Marcus B. K., Cormier W. E., *Going green with zeolites*, „Chemical Engineering Progress” 1999, vol. 6, s. 141-145.
42. Mumpton A. F., *Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture*, „Proc. Natl. Acad. Sci. USA” 1999, vol. 96, s. 3463-3470.
43. Nemeth L. & Bare S. R., *Science and technology of framework metal-containing zeotype catalysts*, „Advances in Catalysis” 2014, vol. 57, s. 1-97.
44. Notari B., *Photocatalytic epoxidation of propene by molecular oxygen over highly dispersed titanium oxide species on silica*, “Adv. Catal.” 1996, vol. 41, s. 253-334.
45. Nowicki P., Pietrzak R., *Adsorbenty i katalizatory, Wybrane technologie a środowisko*, Rzeszów 2012, s. 31-52.
46. Park J. W., Kim B. S., Lee J. M., Lee K. Y., *Kongop Hwahak*, New York 1999.
47. Pat. USA 5 897 686, Air Prod & Chem 1999.
48. Ismagilov R. Z., Shkrabina A. R., Kerzhentsen M. A., Tsikoza L. T., *Hydroxyl band IR spectrum of  $\gamma$ -aluminas*, “Catal. Today” 2000, vol. 55, s. 23-27.
49. Reddy K. M. and Song C., *Synthesis of mesoporous zeolites and their application for catalytic conversion of polycyclic aromatic hydrocarbons*, „Catalysis Today” 1996, vol. 31, s. 137-140.
50. Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A., Maireles-Torres P., Jones D. J., Rozière J., Trombetta M., Busca G., Lenarda M. and Storaro L., *Textural and structural properties and surface acidity characterizations of mesoporous silica-zirconia molecular sieves*, „J. Solid State. Chem” 2003, vol. 175, s. 159-164.
51. Roy S. K., Dutta D. & Talukdar A. K., *Highly effective methylated Ti MCM-41 catalyst for cyclohexene oxidation*, „Materials Research Bulletin” 2018, vol. 103, s. 38-46.
52. Ryoo R. and Kim J. M., *Structural order in MCM-41 controlled by shifting silicate polymerization equilibrium*, „J. Chem. Soc., Chem. Commun.” 1995, vol. 2, s. 711-714.

53. Saxton R. J., *Crystalline microporous titanium silicates*, "Top. Catal." 1999, vol. 9, s. 43-57.
54. Sayari A., *Periodic Mesoporous Materials: Synthesis, Characterization and Potential Applications, Recent Advances and New Horizons in Zeolite Science and Technology*, "Studies in Surface Science and Catalysis" 1996, vol. 102, s.1-46, 1996.
55. Selvam P., Badamali S. and Sakthivel A., *Influence of aluminium sources on the synthesis and catalytic activity of mesoporous Al-MCM-41 molecular sieves*, „Catalysis Today” 2000, vol. 63, s. 291-297.
56. Shekon B., Sangha M., *Detergents – Zeolites and Enzymes Excel Cleaning Power*, "Detergents" 2004, vol. 9, s. 35-42.
57. Sheldon R. A., Dakka J., *Heterogeneous catalytic oxidations in the manufacture of fine chemicals*, „Catal. Today” 1994, vol.19, s. 215-245.
58. Sobczak T., Ziótek M., *DeNO(x) na sitach molekularnych zawierających miedź. Cz. 2. Katalityczny rozkład NO*, „Wiadomości Chemiczne” 2002, vol. 56, s. 177-202.
59. Song F., Liu Y., Wu H., He M. Wu P., Tatsumi T., *A Novel Titanosilicate with MWW Structure. I. Hydrothermal Synthesis, Elimination of Extraframework Titanium, and Characterizations*, „Journal of Catalysis” 2006, vol. 237, s. 359-367.
60. Song F., Liu Y., Wu H. & He M., *A novel titanosilicate with MWW structure: Highly effective liquidphase ammoxidation of cycloheksanone*, "J. Catal." 2006, vol. 237, s. 359-367.
61. Szostak R., *Molecular Sieves. Principles of synthesis and identification*, Van Nostrand Reinhold, New York 1989.
62. Taramasso M., Perego G., Notari B., US Patent. 4410501 (1983).
63. Thielemann J. P., Girgsdies F., Schlogl R., Hess Ch., *Pore structure and surface area of silica SBA-15: influence of washing and scale-up*, „Beilstein J. Nanotechnol” 2011, vol. 2, s. 110-118.
64. Townsend R. P., *Introduction to Zeolite Science and Practice*, „Stud. Surf. Sci. Catal.” 1991, vol. 58, s. 359-388.
65. Tuel A., Ben Taarit Y., *Synthesis of titanium silicalite-1 using hexapropyl-1,6-hexanediammonium ions as templating agent*, "Zeolites" 1994, vol. 14, s. 594-599.
66. Tuel, A., *Modification of mesoporous silicas by incorporation of heteroelements in the framework*, „Microporous and Mesoporous Materials” 1999, vol. 27, s. 151-159.
67. Widenmeyer M., *Periodisch Mesoporöses Silica Synthese und Oberflächenderivatisierung*, Technische Universität München 2001 [praca doktorska].
68. Wroblewska A., Tołpa J., Kłosin D., Miądlicki P., Koren Z. C. & Michalkiewicz B., *The application of TS-1 materials with different titanium contents as catalysts for the autoxidation of  $\alpha$ -pinene*, „Microporous and Mesoporous Materials” 2020, vol. 305, s. 110384-110389.
69. Wróblewska A., *The epoxidation of limonene over the TS-1 and Ti-SBA-15 catalysts*, „Molecules” 2014, vol. 19, s. 19907-19922.
70. Wróblewska A., Fajdek A., *Epoxidation of allyl alcohol to glycidol over the microporous TS-1 catalyst*. „Journal of Hazardous materials” 2010, vol. 179, s. 258-265.

71. Wróblewska A., Ławro E., Milchert E., *Influence of process parameters on the epoxidation of 2-buten-1-ol over titanium silicalite TS-1 catalyst*, „Chem. Pap.” 2008, vol. 62, s. 147-153.
72. Wróblewska A., Makuch E., *The utilization of Ti-SBA-15 catalyst in the epoxidation of allylic alcohols*, „Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis” 2012, vol. 105, s. 451-468.
73. Wróblewska A., Milchert E., *Charakterystyka katalizatorów tytanowo-silikatowych*, „Przem. Chem.” 2005, vol. 84, s. 723-727.
74. Wróblewska A., Milchert E., *Charakterystyka katalizatorów tytanowo-silikatowych*, „Przemysł Chemiczny” 2005, vol. 84, s. 933-938.
75. Wróblewska A. & Milchert E., *Hydroksylowanie fenolu nadtlenkiem wodoru na katalizatorach tytano-silikatowych*, Przemysł Chemiczny 2002, vol. 81, s. 515-518.
76. Wróblewska A., Miądlicki P., Sreńscek-Nazzal J., Sadłowski M., Koren Z. C. & Michalkiewicz B., *Alpha-pinene isomerization over Ti-SBA-15 catalysts obtained by the direct method: The influence of titanium content, temperature, catalyst amount and reaction time*, „Microporous and Mesoporous Materials” 2018, vol. 258, s. 72-82.
77. Wróblewska A., Miądlicki P., Tołpa J., Sreńscek-Nazzal J., Koren Z. C. & Michalkiewicz B., *Influence of the Titanium Content in the Ti-MCM-41 Catalyst on the Course of the  $\alpha$ -Pinene Isomerization Process*, „Catalysts” 2019, vol.9, s. 396-401.
78. Wu P., Liu Y., He M., Tatsumi T., *A novel titanosilicalite with MWW structure. Catalytic properties in selective epoxidation of diallyl ether with hydrogen peroxide*, „J. Catal.” 2004, vol. 228, s. 183-191.
79. Wu P., Tatsumi T., *A novel titanosilicate with MWW structure III. Highly efficient and selective production of glycidol through epoxidation of allyl alcohol with  $H_2O_2$* , „J. Catal.” 2003, vol. 214, s. 317-326.
80. Wu P., Tatsumi T., Komatsu T., Yashima T., *A New Generation of Titanosilicate Catalyst: Preparation and Application to Liquid-Phase Epoxidation of Alkenes*, „J. Phys. Chem. B” 2001, vol. 105, s. 2897-2900.
81. Wu P., Tatsumi T., Komatsu T., Yashima, T., *A novel titano-silicalite with MWW structure: I. Hydrothermal synthesis, elimination of extraframework titanium, and characterizations*, „J. Phys. Chem. B” 2001, vol. 105, s. 2897-2905.
82. Wu P., Tatsumi T., Komatsu T., Yashima, T., *A novel titano-silicalite with MWW structure: I. Hydrothermal synthesis, elimination of extraframework titanium, and characterizations*, „J. Phys. Chem. B” 2001, vol. 105, s. 2897-2905.
83. Wu P., Tatsumi T., Komatsu T., Yashima, T., *A novel titanosilicate with MWW structure: II. Catalytic properties In The selective oxidation of alkenes*, „J. Catal.” 2002, vol. 202, s. 245-255.
84. Yang P., *The chemistry of nanostructured materials*, New Jersey: World Scientific 2003.
85. Yang L., Jiang Z., Lai S., Jiang C. & Zhong H., *Synthesis of Titanium Containing SBA-15 and Its Application for Photocatalytic Degradation of Phenol*, „International Journal of Chemical Engineering” 2014, vol. 4, s. 1-7.

86. Zhou H., Xiao L., Liu X., Li S., Kobayashi H., Zheng X., *One-step synthesis of amino functionalized fluorescent carbon nanoparticles by hydrothermal carbonization of chitosan*, „Chem Commun.” 2012, vol. 48, s. 6954-6956.
87. Ziółek M., *Catalytic liquid-phase oxidation in heterogeneous system as green chemistry goal-advantages and disadvantages of MCM-41 used as catalyst*, „Catal. Today” 2004, vol. 90, s.145-150.
88. Ziółek M., Nowak I., *Kataliza heterogeniczna*, Poznań 1999.
89. Zryczkowski J., Jacyna P., *Kaprolaktam*, „Przem. Chem.” 1995, vol. 74 s. 396-371.

## NOTY O AUTORACH

### **dr inż. Anna Fajdek-Bieda**

Wydział Techniczny, Akademia im. Jakuba z Paradyża w Gorzowie Wielkopolskim  
W 2011 r. ukończyła studia doktoranckie na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej ZUT w Szczecinie, specjalność – technologia podstawowej syntezy organicznej. Temat rozprawy doktorskiej: Epoksydacja alkoholi allilowych na katalizatorze tytanowo-silikalitowym Ti-MWW. Obecnie jest adiunktem na Wydziale Technicznym AJP w Gorzowie Wielkopolskim W pracy badawczej zajmuje się izomeryzacją związków pochodzenia naturalnego, tzn. otrzymanywanych z materiałów roślinnych, które stanowią odnawialną biomasę. Badania prowadzone są przy użyciu katalizatorów/materiałów zeolitowych i zeolitopodobnych.

### **mgr inż. Jadwiga Grzeszczak**

Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie.

W 2018 r. ukończyła studia magisterskie na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej ZUT w Szczecinie. Specjalność – technologia leków i pestycydów. Obecnie jest doktorantką na tym wydziale. W pracy badawczej zajmuje się utlenianiem alfa-pinenu na katalizatorach heterogenicznych.

### **mgr inż. Piotr Miadlicki**

Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

W 2015 r. ukończył studia magisterskie na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej ZUT w Szczecinie. Specjalność – technologia leków i pestycydów. Obecnie jest doktorantem na tym wydziale. W pracy badawczej zajmuje się izomeryzacją alfa-pinenu na katalizatorach heterogenicznych.

### **prof. dr hab. inż. Agnieszka Wróblewska**

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych, ul. Pułaskiego 10/141, 70-322 Szczecin E-mail: agnieszka.wroblewska@zut.edu.pl

Prof. dr hab. inż. Agnieszka Wróblewska zajmuje się procesami utleniania i izomeryzacji związków pochodzenia naturalnego, m.in. limonenu, alfa-pinenu, geraniolu i eugenolu na katalizatorach tytanowo-silikatowych (TS-1, TS-2, Ti-BETA, Ti-MWW, Ti-MCM-41, Ti-MCM-48, Ti-SBA-15 i Ti-SBA-16), na katalizatorach otrzymanych przez karbonizację odpadowych materiałów pochodzenie roślinnego oraz na katalizatorach heterogenicznych pochodzenia naturalnego (klinoptylolit, wermikulit, halozyt, montorylonit i inne). Zarówno substraty reakcji utleniania i izomeryzacji, jak i produkty tych reakcji są stosowane następnie do otrzymywania kremów, maści, balsamów do ust, mydeł i lakierów o działaniu leczniczym i ochronnym, a także do otrzymywania folii skrobiowych mogących znaleźć zastosowanie jako środki medyczne w leczeniu trudno gojących się ran (leczenie zakażeń lekoopornych). Inne kierunki badań to: pozyskiwanie związków organicznych (terpenów) pochodzenia naturalnego z roślin, fitoterapia, związki zapachowe i aromaterapia.