

Joanna Wojciechowska

Promotor: dr hab. inż. Agnieszka Ruppert, prof. PŁ

Kopromotor: dr hab. Nicolas Keller, Director of Research (CNRS)

## **Ru/TiO<sub>2</sub>-based catalysts for the hydrogenation of levulinic acid using formic acid as an internal hydrogen source**

### **STRESZCZENIE**

Związki o ważnym znaczeniu przemysłowym (z ang. *platform molecules*) pochodzące z konwersji biomasy lignocelulozowej odgrywają kluczową rolę w rozwijaniu strategii biorafineryjnych opartych na stosowaniu odnawialnych źródeł energii oraz surowców. Szczególnie gamma-walerolakton (GVL) w ostatnich latach cieszy się znacznym zainteresowaniem ze względu na swoje wszechstronne zastosowanie. GVL można uzyskać poprzez katalityczne uwodornienie kwasu lewulinowego (LA) używając do tego celu wodoru o wysokim ciśnieniu. Jednak bardziej zrównoważone podejście polega na wykorzystaniu wodoru pochodzącego z rozkładu kwasu mrówkowego (FA), który powstaje w równomolowej mieszaninie z kwasem lewulinowym podczas kwaśnej hydrolizy biomasy lignocelulozowej. Ta strategia jest dużo trudniejsza, ponieważ wymaga ona, aby zarówno uwodornienie LA do GVL, jak i rozkład FA zachodziły w obecności tego samego katalizatora, w podobnych warunkach reakcji.

Dlatego głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest opracowanie aktywnych i selektywnych katalizatorów na bazie dwutlenku tytanu dla reakcji uwodornienia kwasu lewulinowego do  $\gamma$ -walerolaktonu z użyciem kwasu mrówkowego jako wewnętrznego źródła wodoru, jak również określenie właściwości wpływających na wydajność katalizatorów w badanych reakcjach.

W niniejszej pracy zaproponowano modyfikację nośnika tlenku tytanu w celu zwiększenia selektywności katalizatora w reakcji rozkładu kwasu mrówkowego do wodoru. Ponadto zaproponowano alternatywną metodę depozycji metalicznej fazy aktywnej na nośniku pozwalającą otrzymać bardzo małe rozmiary cząstek rutenu o wąskim rozkładzie ich wielkości, dodatkowo umożliwiającym precyzyjne kontrolowanie rozmiaru cząstek metalu.

W części bibliograficznej przedstawiono informacje dotyczące kwasu lewulinowego i  $\gamma$ -walerolaktonu, układów katalitycznych stosowanych do uwodorniania LA i rozkładu kwasu mrówkowego. Znaczna część tego rozdziału poświęcona jest także roli nośnika, wpływowi centrów zasadowych oraz wielkości cząstek metalu na aktywność katalityczną w badanych reakcjach, a także różnym metodom kontrolowania wielkości cząstek rutenu.

W części eksperymentalnej umieszczone są informacje dotyczące przygotowania katalizatorów oraz opis technik analitycznych stosowanych w badaniach: dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD), adsorpcji fizycznej azotu, pomiaru punktów izoelektrycznych, chemisorpcji CO, spektrometrii mas sprzężonej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS), temperaturowo programowanej redukcji (TPR), transmisyjnego i skaningowego mikroskopu elektronowego (TEM i SEM), spektrometrii mas jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu (ToF-SIMS) oraz spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS). Ponadto do analizy produktów reakcji zastosowano wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC) oraz chromatografię gazową (GC).

W pierwszym etapie pracy tlenek tytanu został zmodyfikowany poprzez dopowanie jonami wapnia w trakcie syntezy zol-żel. Otrzymano materiały o różnej zawartości wapnia (0, 1, 5, 10 i 20% masowych w stosunku do  $\text{TiO}_2$ ), które poddano analizie dyfraktometrii rentgenowskiej oraz badaniu powierzchni właściwej. W oparciu o otrzymane wyniki stwierdzono, że w wyniku modyfikacji zwiększono powierzchnię właściwą nośników oraz w przypadku większych ilości wapnia zaobserwowano obecność nowej fazy krystalograficznej tytanianu wapnia  $\text{CaTiO}_3$ . Dodatkowo zmiany parametrów komórki elementarnej anatazu pozwoliły wnioskować o częściowej interkalacji jonów  $\text{Ca}^{2+}$  do struktury tlenku tytanu.

Zasadnicza część pracy skupiona została wokół rozwinięcia oryginalnej metody otrzymywania katalizatorów heterogenicznych z użyciem światła słonecznego. Metoda fotodepozycji, choć była znana już wcześniej, nie była zazwyczaj stosowana do wprowadzania rutenu. Zoptymalizowano warunki procesu, określając mechanizm fotodepozycji z użyciem dwóch prekursorów rutenu ( $\text{RuCl}_3$  oraz  $\text{Ru}(\text{acac})_3$ ), określono wpływ prekursora, jego stężenie na szybkość fotodepozycji oraz na właściwości otrzymanego katalizatora. Ponadto zademonstrowano metodę pozwalającą na precyzyjną kontrolę wielkości otrzymanych cząstek rutenu w zależności od warunków prowadzenia procesu depozycji. Dużym sukcesem było opracowanie warunków procesu pozwalających na otrzymanie 5% masowych Ru na tlenku tytanu, co wcześniej nie zostało osiągnięte. Otrzymane katalizatory porównano do materiałów otrzymanych konwencjonalną metodą mokrej impregnacji i stwierdzono, że stosując alternatywną metodę preparatyki można uzyskać dużo mniejsze rozmiary Ru, jednorodnie rozdyspergowanych na  $\text{TiO}_2$  o bardzo wąskim rozkładzie wielkości cząstek. Ponadto, w przeciwieństwie do impregnacji, metoda fotodepozycji nie wymaga dodatkowego etapu w postaci redukcji próbek w przepływie wodoru w podwyższonej temperaturze.

Kolejnym etapem pracy było określenie aktywności katalitycznej otrzymanych katalizatorów w reakcji uwodornienia kwasu lewulinowego z użyciem kwasu mrówkowego jako wewnętrznego źródła wodoru, a także osobno w reakcjach uwodornienia LA z użyciem cząsteczkowego wodoru oraz samego rozkładu kwasu mrówkowego w fazie ciekłej jak i gazowej. Wykazano, że modyfikacja nośnika  $\text{TiO}_2$  poprzez wprowadzenie jonów wapnia poprawiła wydajność katalityczną zarówno w etapie rozkładu kwasu mrówkowego, jak i w reakcji uwodornienia kwasu lewulinowego. Modyfikacja ta spowodowała zmniejszenie wielkości krystalitów anatazu, wraz z utworzeniem nowej

fazy tytanianu wapnia, prowadząc do stabilizacji mniejszych cząstek rutenu na nośniku. Zaobserwowano silniejsze oddziaływanie rutenu z nośnikiem, co wpłynęło na siłę adsorpcji CO na powierzchni modyfikowanego katalizatora, osiągając większą wydajność reakcji. Rola wapnia jest również związana ze zwiększoną zasadowością powierzchni katalizatora, co wpłynęło pozytywnie na aktywność katalityczną w badanych reakcjach. Ponadto dużo lepsze wyniki w obu reakcjach osiągnięto z użyciem katalizatorów otrzymanych na drodze fotodepozycji, co było spowodowane między innymi mniejszym rozmiarem cząstek rutenu na powierzchni  $\text{TiO}_2$ , a także zmianą oddziaływań pomiędzy metalem a nośnikiem.

Podsumowując, katalizatory rutenowe oparte na zmodyfikowanym jonami wapnia tlenku tytanu charakteryzowały się dużo większą aktywnością w reakcjach rozkładu kwasu mrówkowego oraz uwodornienia kwasu lewulinowego w porównaniu do próbek nie zawierających wapnia. Było to spowodowane między innymi silniejszym oddziaływaniem metal-nośnik, a w konsekwencji słabszą adsorpcją CO na centrach aktywnych katalizatora oraz zwiększoną zasadowością materiału. Dodatkowo znaczą poprawę wydajności katalitycznej udało się osiągnąć stosując alternatywną, zoptymalizowaną w niniejszej pracy metodę osadzania fazy aktywnej na nośniku – metodę fotodepozycji, dzięki której otrzymano jednolicie rozdyspergowane nanocząstki rutenu o dużo mniejszym rozmiarze niż uzyskane na drodze mokrej impregnacji.

Joanna Wajciechowska