



IChF

Instytut Chemii Fizycznej PAN

Rozprawa Doktorska

Otrzymywanie półproduktów farmaceutycznych w przepływowych procesach katalitycznego uwodornienia

mgr inż. Bartosz Romuald Zawadzki

Promotor:

dr hab. Anna Śrębowata, prof. IChF PAN

Rozprawa doktorska przygotowana
w ramach Międzynarodowych Studiów Doktoranckich
Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk
Kasprzaka 44/52
01-224 Warszawa

Warszawa, kwiecień 2023



NARODOWE CENTRUM NAUKI

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego **OPUS 17**,
nr 2019/33/B/ST5/01271, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki

*Uczenie się rodzi kreatywność.
Kreatywność skłania do myślenia.
Myślenie owocuje wiedzą.
A wiedza czyni nas wielkimi.*

Avul Pakir Jainulabdeen Abdul Kalam

Podziękowania

Pragnę serdecznie podziękować
Promotorce dr hab. Annie Śrębowatej, prof. Instytutu
za możliwość pracy pod jej przewodnictwem,
za wskazówki i rady, których udzielała przez cały czas
oraz za dawanie kolejnych wyzwań, które pozwoliły mi się rozwinąć

Osobne wyrazy wdzięczności kieruję do
Koleżanek i Kolegów z Zespołu,
za poświęcony czas, niesamowitą atmosferę i nieocenioną pomoc
okazaną w trakcie realizacji niniejszej pracy doktorskiej

Chciałbym również podziękować
Pracownikom Instytutu, których poznałem na swojej drodze,
za pomoc, otwarte serce i życzliwość, którą otrzymałem

Pragnę również podziękować
Mojej Rodzinie i Przyjaciołom,
którzy mimo licznych zakrętów na tej drodze
zawsze byli przy mnie i byli gotowi wesprzeć mnie o każdej porze dnia i nocy

Spis treści

Spis rysunków.....	10
Spis tabel.....	16
Spis skrótów i oznaczeń.....	18
1. Streszczenie	21
2. Abstract.....	23
3. Przegląd literatury.....	25
3.1 Katalityczne uwodornienie.....	25
3.1.1. Rola wodoru w reakcjach uwodornienia	26
3.1.2. Katalizatory wykorzystywane w uwodornieniu	27
3.1.3 Wpływ nośnika na właściwości katalizatorów w reakcjach uwodornienia.....	32
3.1.4. Sposoby prowadzenia reakcji uwodornienia	35
3.2. Uwodornienie 2-metylobut-3-yn-2-olu jako alternatywna ścieżka produkcji witaminy A i E.....	40
3.2.1. Rola 2-metylobut-3-en-2-olu w produkcji witaminy A i E.....	40
3.2.2. Reakcje uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu w układach okresowych	43
3.2.3. Reakcje uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu w układach przepływowych	45
3.3. Katalityczne uwodornienie but-2-yno-1,4-diolu – droga do otrzymania wysokowartościowych produktów	47
3.4. 2-metylopent-2-enal jako substrat w syntezie związków wysokowartościowych.....	51
3.4.1. Chemoselektywne uwodornienie α,β -nienasyconego aldehydu - sterowanie uwodornieniem 2-metylopent-2-enalu	52
4. Cel i zakres pracy.....	57
5. Część doświadczalna	58
5.1. Rodzaje katalizatorów wykorzystywanych w badaniach oraz metodyka ich otrzymywania.....	58
5.1.1. Metodyka otrzymywania katalizatorów opartych na żywicy polimerowej	58
5.1.2. Metodyka otrzymywania katalizatorów opartych na γ -Al ₂ O ₃	60
5.1.3. Metodyka otrzymywania katalizatorów opartych na węglu aktywnym	61
5.1.4. Metodyka otrzymywania katalizatorów hydrotalcytowych	63
5.2. Charakterystyka fizykochemiczna katalizatorów	64
5.2.1. Analiza elementarna	64

5.2.2. Analiza stabilności termicznej	64
5.2.3. Pomiary metodą temperaturowo-programowanej redukcji	64
5.2.4. Ocena morfologii i struktury z zastosowaniem skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej.....	65
5.2.5. Analiza katalizatorów metodą dyfrakcji promieni X.....	65
5.2.6. Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego.....	66
5.2.7. Charakterystyka struktury porowatej – adsorpcja fizyczna azotu	67
5.2.8. Analiza centrów aktywnych przy pomocy chemisorpcji wodorem	68
5.2.9. Pomiary temperaturowo-programowanej desorpcji wodoru.....	68
5.2.10. Analiza centrów kwasowych metodą temperaturowo-programowanej desorpcji amoniaku.....	68
5.2.11. Metoda analizy fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii.....	69
5.2.12. Charakterystyka form żelaza metodą spektroskopii Mössbauera	69
5.3. Testy katalityczne w układach przepływowych.....	70
5.4. Analiza postępu reakcji katalitycznej	70
6. Wyniki badań i ich omówienie	71
6.1. Katalizatory palladowe w reakcji selektywnego uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu	71
6.1.1. Wpływ traktowania układu 1% wag. Pd/ γ -Al ₂ O ₃ na przebieg uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu.....	71
6.1.1.1. Charakterystyka fizykochemiczna katalizatorów 1% wag. Pd/ γ -Al ₂ O ₃	71
6.1.1.2. Wyniki badań katalitycznego uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu dla układów 1% wag. Pd/ γ -Al ₂ O ₃	81
6.1.2. Zastosowanie katalizatorów opartych na żywicy polimerowej w reakcji częściowego uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu	88
6.1.3. Wpływ nośnika w katalizatorach palladowych na przebieg reakcji selektywnego uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu	92
6.2. Selektywne uwodornienie przy użyciu układów katalitycznych opartych na metalach przejściowych osadzonych na nośniku węglowym	93
6.2.1. Selektywne uwodornienie 2-metylopent-2-enalu, 2-metylobut-3-yn-2-olu oraz but-2-yno-1,4-diolu przy użyciu układów Co/CNR115	93
6.2.1.1. Charakterystyka fizykochemiczna katalizatorów Co/CNR115.....	94
6.2.1.2. Wyniki badań katalitycznego uwodornienia 2-metylopent-2-enalu dla układów Co/CNR115	99
6.2.1.3. Wyniki badań katalitycznego uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu i but-2-yno-1,4-diolu dla układów Co/CNR115.....	106
6.2.1.4. Aktywność układów Co/CNR115 w badanych reakcjach uwodornienia	109

6.2.2. Katalityczne uwodornienie 2-metylobut-3-yn-2-olu, but-2-yno-1,4-diolu i 2-metylopent-2-enalu przy użyciu układów Fe/CNR115	111
6.2.2.1. Charakterystyka fizykochemiczna katalizatorów Fe/CNR115	111
6.2.2.2. Wyniki badań katalitycznego uwodornienia 2-metylopent-2-enalu dla układów Fe/CNR115.....	118
6.2.2.3. Wyniki badań katalitycznego uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu i but-2-yno-1,4-diolu dla układów Fe/CNR115.....	123
6.2.2.4. Aktywność układów Fe/CNR115 w badanych reakcjach uwodornienia	129
6.2.3. Selektywne uwodornienie 2-metylopent-2-enalu, 2-metylobut-3-yn-2-olu i but-2-yno-1,4-diolu z wykorzystaniem serii katalizatorów miedziowych opartych na węglu aktywnym CNR115	130
6.2.3.1. Charakterystyka fizykochemiczna katalizatorów Cu/CNR115	130
6.2.3.2. Wyniki badań katalitycznego uwodornienia 2-metylopent-2-enalu dla układów Cu/CNR115	137
6.2.3.3. Wyniki badań katalitycznego uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu i but-2-yno-1,4-diolu dla układów Cu/CNR115	140
6.2.3.4. Aktywność układów Cu/CNR115 w badanych reakcjach uwodornienia.....	145
6.3. Chemoselektywne uwodornienie 2-metylopent-2-enalu przy użyciu materiałów opartych na hydrotalcytach CuZnAl	148
6.3.1. Charakterystyka fizykochemiczna katalizatorów CuZnAl.....	148
6.3.2. Wyniki katalitycznego uwodornienia 2-metylopent-2-enalu dla układów CuZnAl.	154
Podsumowanie pracy i wnioski końcowe	160
Lista publikacji naukowych.....	163
Lista prezentacji naukowych	165
Prezentacje ustne.....	165
Wystąpienia posterowe	167
Cytowana literatura	170

Spis rysunków

Rysunek 1. Mikroskopowy widok powierzchni krystalitu	29
Rysunek 2. Modele adsorpcji etylenu na katalizatorach Pd o różnych strukturach geometrycznych	30
Rysunek 3. Przybliżony przegląd wymiarów czasoprzestrzennych procesów reakcji heterogenicznej. Czarny obszar przedstawia reakcję molekularną, czerwony: dynamikę chemiczną na katalizatorze, zielony: procesy transportowe reagentów .	32
Rysunek 4. Schematyczne przedstawienie najbardziej popularnych typów reaktorów katalitycznych. Katalizator został przedstawiony w kolorze żółtym	38
Rysunek 5. Wzory strukturalne witaminy A i E oraz związków pokrewnych	40
Rysunek 6. Synteza β -jononu poprzez ekstrakcję cytralu z oleju z trawy cytrynowej	41
Rysunek 7. Synteza β -jononu poprzez reakcję Roche'a	41
Rysunek 8. Schemat reakcji uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu.....	43
Rysunek 9. Zastosowania but-2-eno-1,4-diolu.....	47
Rysunek 10. Ścieżka reakcyjna uwodornienia but-2-yno-1,4-diolu	48
Rysunek 11. Synteza meprobamatu z 2-metylopentanalą	51
Rysunek 12. Wzorce adsorpcji 2-metylopent-2-enalu na nanocząstkach metali i pojedynczych atomach.....	53
Rysunek 13. Schemat reakcji uwodornienia 2-metylopent-2-enalu wraz z potencjalnymi reakcjami następczymi	54
Rysunek 14. Struktura żywicy polimerowej Tentagel-S-NH ₂	58
Rysunek 15. Metodyka otrzymywania katalizatora polimerowego	59
Rysunek 16. Wizualizacja urządzenia przeznaczonego do syntezy katalizatora metodą impregnacji kapilarnej.....	61
Rysunek 17. Wizualizacja reaktora przepływowego do badań katalitycznych	70
Rysunek 18. Wyniki temperaturowo-programowanej redukcji dla 1% wag. Pd/Al ₂ O ₃ po kalcynacji w 773 K	72
Rysunek 19. Wyniki temperaturowo-programowanego rozkładu fazy wodorkowej dla 1% wag. Pd/Al ₂ O ₃ (673K,3h) i 1% wag. Pd/Al ₂ O ₃ (873K,17h).	72
Rysunek 20. Dyfraktogram rentgenowski (XRD) dla γ -Al ₂ O ₃ i 1% wag. Pd/ γ -Al ₂ O ₃ zredukowanego w temperaturze 673 K i 873 K.	75
Rysunek 21. Obrazy TEM oraz rozkład wielkości cząstek palladu w katalizatorach 1% wag. Pd/Al ₂ O ₃ (673K,3h) i 1% wag. Pd/Al ₂ O ₃ (873K,17h).	76

Rysunek 22. Obrazy wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HRTEM), skaningowej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (STEM) i mapowania pierwiastków dla 1% wag. Pd/Al ₂ O ₃ (673K,3h) i 1% wag. Pd/Al ₂ O ₃ (873K,17h).	77
Rysunek 23. Wyniki spektroskopii fotoelektronów Pd 3d w zakresie promieniowania rentgenowskiego dla (a) 1% wag. Pd/Al ₂ O ₃ (673K,3h) i (b) 1% wag. Pd/Al ₂ O ₃ (873K,17h).....	78
Rysunek 24. Al 2p XPS dla (a) 1% wag. Pd/Al ₂ O ₃ (673K,3h) i (b) 1% wag. Pd/Al ₂ O ₃ (873K,17h)...	79
Rysunek 25. Profile desorpcji amoniaku zarejestrowane dla katalizatorów palladowych zredukowanych w temperaturze 673 K przez 3 h i 873 K przez 17 h.....	80
Rysunek 26. Wpływ warunków reakcji na aktywność wyrażoną jako TOF dla 1% wag. Pd/Al ₂ O ₃ (673K,3h) i 1% wag. Pd/Al ₂ O ₃ (873K,17h) w reakcji uwodornienia 2-metylobu-3-yn-2-ol w przepływie 0,5 ml/min mieszaniny reakcyjnej i 6 ml/min wodoru.	82
Rysunek 27. Wpływ warunków reakcji uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu na konwersję substratu i selektywność do 2-metylobut-3-en-2-olu (MBE) i 2-metylobutan-2-olu (MBA) przy użyciu 1% wag. Pd/Al ₂ O ₃ (673K,3h).	83
Rysunek 28. Wpływ warunków reakcji uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu na konwersję substratu i selektywność do 2-metylobut-3-en-2-olu (MBE) i 2-metylobutan-2-olu (MBA) przy użyciu 1% wag. Pd/Al ₂ O ₃ (873K,17h).	84
Rysunek 29. Analiza stabilności katalizatora 1% wag. Pd/Al ₂ O ₃ (873K,17h) w reakcji uwodornienia MBY prowadzonej w warunkach 298 K i 5 barów.	86
Rysunek 30. Analiza stabilności katalizatora 1% wag. Pd/γ-Al ₂ O ₃ (873K,17h) w reakcji uwodornienia MBY prowadzonej w warunkach 318 K i 1 bar.	86
Rysunek 31. Wyniki badań STEM, TEM oraz rozkład wielkości cząstek palladu dla 2,2% wag. PdTSNH ₂	89
Rysunek 32. Wpływ warunków reakcji na aktywność i selektywność 2,2% wag. PdTSNH ₂ w reakcji uwodornienia MBY do MBE i MBA.	89
Rysunek 33. Przebieg temperaturowo-programowanej redukcji dla katalizatorów: 2, 6, 10 i 14% wag. Co/CNR115.....	94
Rysunek 34. Profile dyfrakcyjne dla nośnika CNR115 i czterech katalizatorów: 2, 6, 10 i 14% wag. Co/CNR115 po etapie redukcji.	96
Rysunek 35. Obrazy z transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) i rozkład wielkości cząstek Co dla: (a) 2% wag. Co/CNR115, (b) 6% wag. Co/CNR115, (c) 10% wag. Co/CNR115 i (d) 14% wag. Co/CNR115.	97
Rysunek 36. Profile temperaturowo-programowanej desorpcji wodoru (TPD-H ₂) dla katalizatorów o różnej zawartości kobaltu.	99
Rysunek 37. Aktywność układów Co/CNR115 wyrażona jako TOF w reakcji katalitycznego uwodornienia MPEA dla: (a) 2% wag. Co/CNR115, (b) 6% wag. Co/CNR115, (c) 10% wag. Co/CNR115 i (d) 14% wag. Co/CNR115, w różnych warunkach ciśnienia i temperatury.	100

Rysunek 38. Wpływ warunków reakcji na selektywność do 2-metylopentanal (MPAA) dla: (a) 2% wag. Co/CNR115, (b) 6% wag. Co/CNR115, (c) 10% wag. Co/CNR115 i (d) 14% wag. Co/CNR115.....	101
Rysunek 39. Aktywność uwodornienia 2-metylopent-2-enalu do 2-metylopentanal przy użyciu (a) 2% wag. Co/CNR115, (b) 6% wag. Co/CNR115, (c) 10% wag. Co/CNR115 i (d) 14% wag. Co/CNR115, w różnych warunkach ciśnienia i temperatury	102
Rysunek 40. Zmiana aktywności wyrażonej jako TOF i selektywności do 2-metylopentanal w czasie uwodornienia MPEA na katalizatorze 6% wag. Co/CNR115 w warunkach 60 barów i 373 K.....	103
Rysunek 41. Obraz z transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) i rozkład wielkości cząstek dla katalizatora 6% wag. Co/CNR115 po reakcji uwodornienia 2-metylopent-2-enalu.	104
Rysunek 42. Co 2p XPS dla 6% wag. Co/CNR115 przed i po reakcji.	104
Rysunek 43. Zmiana aktywności wyrażonej jako TOF i selektywności do 2-metylopentanal w czasie uwodornienia MPEA na katalizatorze 6% wag. Co/CNR115 w warunkach 10 bar i 338 K.....	105
Rysunek 44. Wpływ warunków reakcji uwodornienia MBY na aktywność wyrażoną jako TOF dla (a) 2% wag. Co/CNR115, (b) 6% wag. Co/CNR115, (c) 10% wag. Co/CNR115 i (d) 14% wag. Co/CNR115.....	106
Rysunek 45. Wpływ warunków reakcji uwodornienia MBY na selektywność do MBE dla (a) 2% wag. Co/CNR115, (b) 6% wag. Co/CNR115, (c) 10% wag. Co/CNR115 i (d) 14% wag. Co/CNR115.....	107
Rysunek 46. Wpływ warunków reakcji uwodornienia BYD na aktywność wyrażoną jako TOF (a) 2% wag. Co/CNR115, (b) 6% wag. Co/CNR115, (c) 10% wag. Co/CNR115 i (d) 14% wag. Co/CNR115.....	108
Rysunek 47. Wpływ warunków reakcji uwodornienia BYD na selektywność do BED dla (a) 2% wag. Co/CNR115, (b) 6% wag. Co/CNR115, (c) 10% wag. Co/CNR115 i (d) 14% wag. Co/CNR115.....	109
Rysunek 48. Profile temperaturowo-programowanej redukcji dla serii katalizatorów zawierających Fe.	112
Rysunek 49. Dyfraktogram rentgenowski (XRD) dla serii katalizatorów 2, 6, 10 i 14% wag. Fe/CNR115.....	114
Rysunek 50. Wyniki badań TEM oraz rozkład wielkości cząstek metalu dla katalizatorów (a) 2% wag. Fe/CNR115, (b) 6% wag. Fe/CNR115, (c) 10% wag. Fe/CNR115 i (d) 14% wag. Fe/CNR115.	115
Rysunek 51. Wpływ warunków reakcji na aktywność i selektywność 2% wag. Fe/CNR115 w reakcji uwodornienia MPEA do MPAA.	119
Rysunek 52. Wpływ warunków reakcji na aktywność i selektywność 6% wag. Fe/CNR115 w reakcji uwodornienia MPEA do MPAA.	119

Rysunek 53. Wpływ warunków reakcji na aktywność i selektywność 10% wag. Fe/CNR115 w reakcji uwodornienia MPEA do MPAA i MPAO.	120
Rysunek 54. Wpływ warunków reakcji na aktywność i selektywność 14% wag. Fe/CNR115 w reakcji uwodornienia MPEA do MPAA i MPAO.	120
Rysunek 55. Aktywność serii katalizatorów żelazowych wyrażona jako TOF dla reakcji uwodornienia MPEA w różnych warunkach ciśnienia i temperatury.	121
Rysunek 56. Zmiana aktywności wyrażonej jako TOF i selektywności do 2-metylopentanal w czasie uwodornienia MPEA na katalizatorze 2% wag. Fe/CNR115 w warunkach 10 barów i 373 K.	122
Rysunek 57. Wpływ warunków reakcji na konwersję MBY dla (a) 2% wag. Fe/CNR115, (b) 6% wag. Fe/CNR115, (c) 10% wag. Fe/CNR115 i (d) 14% wag. Fe/CNR115.	123
Rysunek 58. Wpływ warunków reakcji na selektywność do MBE dla: (a) 2% wag. Fe/CNR115, (b) 6% wag. Fe/CNR115, (c) 10% wag. Fe/CNR115 i (d) 14% wag. Fe/CNR115.	124
Rysunek 59. Aktywność wobec MBE w uwodornianiu MBY przy różnych wartościach ciśnienia i temperatury dla (a) 2% wag. Fe/CNR115, (b) 6% wag. Fe/CNR115, (c) 10% wag. Fe/CNR115 i (d) 14% wag. Fe/CNR115.	125
Rysunek 60. Zmiana konwersji w reakcji uwodornienia BYD w różnych warunkach ciśnienia i temperatury dla (a) 2% wag. Fe/CNR115, (b) 6% wag. Fe/CNR115, (c) 10% wag. Fe/CNR115 i (d) 14% wag. Fe/CNR115.	126
Rysunek 61. Selektywność do but-2-eno-1,4-diolu w różnych wartościach ciśnienia i temperatury dla (a) 2% wag. Fe/CNR115, (b) 6% wag. Fe/CNR115, (c) 10% wag. Fe/CNR115 i (d) 14% wag. Fe/CNR115.	127
Rysunek 62. Aktywność względem BED w uwodornieniu BYD przy różnych wartościach ciśnienia i temperatury dla (a) 2% wag. Fe/CNR115, (b) 6% wag. Fe/CNR115, (c) 10% wag. Fe/CNR115 i (d) 14% wag. Fe/CNR115.	128
Rysunek 63. Zmiana aktywności wyrażonej jako TOF i selektywności do but-2-eno-1,4-diolu w czasie uwodornienia BYD na katalizatorze 2% wag. Fe/CNR115 w warunkach 1 bar i 298 K.	128
Rysunek 64. Przebieg temperaturowo-programowanej redukcji dla układów Cu/CNR115.	131
Rysunek 65. Zależność dyspersji oraz średniego rozmiaru wielkości cząstek Cu od zawartości miedzi w układach Cu/CNR115.	132
Rysunek 66. Obrazy TEM i rozkład wielkości cząstek Cu dla (a) 2% wag. Cu/CNR115, (b) 6% wag. Cu/CNR115, (c) 10% wag. Cu/CNR115 i (d) 14% wag. Cu/CNR115.	134
Rysunek 67. Profile dyfrakcyjne dla serii katalizatorów Cu/CNR115.	135
Rysunek 68. Wpływ warunków reakcji na konwersję MPEA dla: (a) 2% wag. Cu/CNR115, (b) 6% wag. Cu/CNR115, (c) 10% wag. Cu/CNR115 i (d) 14% wag. Cu/CNR115 w procesie uwodornienia 2-metylopent-2-enalu.	137
Rysunek 69. Wpływ warunków reakcji na selektywność do MPAA dla: (a) 2% wag. Cu/CNR115, (b) 6% wag. Cu/CNR115, (c) 10% wag. Cu/CNR115 i (d) 14% wag. Cu/CNR115.	138

Rysunek 70. Aktywność względem MPAA w uwodornianiu MPEA przy różnych wartościach ciśnienia i temperatury dla (a) 2% wag. Cu/CNR115, (b) 6% wag. Cu/CNR115, (c) 10% wag. Cu/CNR115 i (d) 14% wag. Cu/CNR115.....	139
Rysunek 71. Zmiana aktywności wyrażonej jako TOF i selektywności do MPAA w reakcji uwodornienia MPEA przy ciśnieniu 60 barów i temperaturze 318 K na katalizatorze 6% wag. Cu/CNR115.....	140
Rysunek 72. Wpływ warunków reakcji na konwersję substratu dla: (a) 2% wag. Cu/CNR115, (b) 6% wag. Cu/CNR115, (c) 10% wag. Cu/CNR115 i (d) 14% Cu/CNR115 w procesie uwodornienia MBY.....	141
Rysunek 73. Wpływ warunków reakcji na selektywność do MBE w procesie uwodornienia MBY dla: (a) 2% wag. Cu/CNR115, (b) 6% wag. Cu/CNR115, (c) 10% wag. Cu/CNR115 i (d) 14% Cu/CNR115.	141
Rysunek 74. Aktywność względem MBE w reakcji uwodornienia MBY w różnych warunkach ciśnienia i temperatury dla układów (a) 2% wag. Cu/CNR115, (b) 6% wag. Cu/CNR115, (c) 10% wag. Cu/CNR115 i (d)14% wag. Cu/CNR115.....	142
Rysunek 75. Wpływ warunków reakcji na konwersję BYD dla układów (a) 2% wag. Cu/CNR115, (b) 6% wag. Cu/CNR115, (c) 10% wag. Cu/CNR115 i (d) 14% Cu/CNR115.....	143
Rysunek 76. Wpływ warunków reakcji na selektywność do BED w procesie uwodornienia BYD dla: (a) 2% wag. Cu/CNR115, (b) 6% wag. Cu/CNR115, (c) 10% wag. Cu/CNR115 i (d) 14% wag. Cu/CNR115.....	143
Rysunek 77. Zmiana selektywności do MBE i aktywności katalizatora w czasie uwodornienia MBY na katalizatorze 2% wag. Cu/CNR115 przy ciśnieniu 1 bara i temperaturze 318 K.....	145
Rysunek 78. Zmiana selektywności do BED i aktywności katalizatora w czasie uwodornienia BYD na katalizatorze 2% wag. Cu/CNR115 przy ciśnieniu 1 bara i temperaturze 283 K.....	145
Rysunek 79. Wpływ warunków reakcji na układów Cu/CNR115 wyrażoną jako TOF w reakcji uwodornienia MPEA dla (a) 2% wag. Cu/CNR115, (b) 6% wag. Cu/CNR115, (c) 10% wag. Cu/CNR115 i (d) 14% wag. Cu/CNR115.....	146
Rysunek 80. Wpływ warunków reakcji na aktywność serii katalizatorów miedziowych wyrażoną jako TOF w reakcji uwodornienia MBY dla (a) 2% wag. Cu/CNR115, (b) 6% wag. Cu/CNR115, (c) 10% wag. Cu/CNR115 i (d) 14% wag. Cu/CNR115.....	146
Rysunek 81. Wpływ warunków reakcji na aktywność układów Cu/CNR115 wyrażoną jako TOF w reakcji uwodornienia BYD dla (a) 2% wag. Cu/CNR115, (b) 6% wag. Cu/CNR115, (c) 10% wag. Cu/CNR115 i (d) 14% wag. Cu/CNR115.....	147
Rysunek 82. Wyniki temperaturowej-programowanej redukcji materiałów CuZnAl.	149
Rysunek 83. Wyniki STEM-EDS oraz rozkład wielkości cząstek dla katalizatora CuZnAl (0,5:1:1) po etapie redukcji w temperaturze 673K.....	151
Rysunek 84. Wyniki STEM-EDS oraz rozkład wielkości cząstek dla katalizatora CuZnAl (1:1:1) po etapie redukcji w temperaturze 673K.....	151

Rysunek 85. Wyniki STEM-EDS oraz rozkład wielkości cząstek katalizatora CuZnAl (2:1:1) po etapie redukcji w temperaturze 673K.....	152
Rysunek 86. Stosunek zawartości powierzchniowej Cu:Zn:Al:O:C, wyrażony w % atomowych, oszacowany na podstawie pomiarów XPS dla CuZnAl (0,5:1:1), CuZnAl (1:1:1), CuZnAl (2:1:1) wykonanych dla próbek po kalcynacji (Kalc.) i bezpośrednio po redukcji (Red.)	154
Rysunek 87. Wyniki katalitycznego uwodornienia 2-metylopent-2-enalu przy użyciu CuZnAl (0,5:1:1) w różnych warunkach ciśnienia i temperatury.	155
Rysunek 88. Wyniki katalitycznego uwodornienia 2-metylopent-2-enalu przy użyciu CuZnAl (1:1:1) w różnych warunkach ciśnienia i temperatury.	155
Rysunek 89. Wyniki katalitycznego uwodornienia 2-metylopent-2-enalu przy użyciu CuZnAl (2:1:1) w różnych warunkach ciśnienia i temperatury.	156
Rysunek 90. Zestawienie optymalnych warunków reakcji chemoselektywnego uwodornienia 2-metylopent-2-enalu do 2-metylopentanal (MPAA) dla układów Cu/CNR115, Co/CNR115 i Fe/CNR115 z wyróżnieniem selektywności do MPAA i wartości TOF w określonych warunkach ciśnienia i temperatury.	161
Rysunek 91. Zestawienie optymalnych warunków reakcji częściowego uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu do 2-metylobut-3-en-2-olu (MBE) dla układów Cu/CNR115, Co/CNR115 i Fe/CNR115 z wyróżnieniem selektywności do MBE i wartości TOF w określonych warunkach ciśnienia i temperatury.	161
Rysunek 92. Zestawienie optymalnych warunków reakcji częściowego uwodornienia but-2-yno-1,4-diolu do but-2-eno-1,4-diolu (BED) dla układów Cu/CNR115, Co/CNR115 i Fe/CNR115 z wyróżnieniem selektywności do BED i wartości TOF w określonych warunkach ciśnienia i temperatury.	162

Spis tabel

Tabela 1. Wykaz katalizatorów opartych na nośniku węglowym.	62
Tabela 2. Wykaz materiałów na bazie hydrotalcytów.	63
Tabela 3. Powierzchnia właściwa oraz objętość porów nośnika γ - Al_2O_3 i katalizatora 1% wag. Pd/ Al_2O_3 przed redukcją.	73
Tabela 4. Wielkość cząstek palladu oszacowana na podstawie chemisorpcji tlenkiem węgla(II)	74
Tabela 5. Stosunek atomowy zawartości Pd, Al, O i C, wyrażony w %, oszacowany na podstawie badań XPS dla 1% wag. Pd/ Al_2O_3 (673K,3h) i 1% wag. Pd/ Al_2O_3 (873K,17h) wykonanych po redukcji <i>in-situ</i> oraz po ekspozycji na powietrze (<i>ex-situ</i>).....	80
Tabela 6. Wyniki wiązania dla katalizatora 2,2% wag. PdTSNH ₂	88
Tabela 7. Wyniki katalityczne dla 2,2% wag. PdTSNH ₂ w reakcji uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-ol w trybie przepływowym.....	90
Tabela 8. Porównanie efektywności uwodornienia MBY w optymalnych warunkach, dla badanych katalizatorów palladowych.	92
Tabela 9. Parametry teksturalne układów Co/CNR115.	95
Tabela 10. Parametry fazy aktywnej układów Co/CNR115 oszacowane na podstawie pomiarów temperaturowo-programowanej desorpcji wodoru.	98
Tabela 11. Parametry teksturalne układów Fe/CNR115.....	112
Tabela 12. Właściwości fazy aktywnej układów Fe/CNR115 oszacowane na podstawie pomiarów temperaturowo-programowanej desorpcji wodoru.....	113
Tabela 13. Rozmiary cząstek i krystalitów żelaza oszacowane na podstawie transmisyjnej mikroskopii elektronowej i dyfrakcji rentgenowskiej.....	114
Tabela 14. Skład powierzchniowy dla układów Fe/CNR115 uzyskany na podstawie pomiarów XPS <i>ex-situ</i> i <i>in-situ</i>	116
Tabela 15. Stosunek ilościowy form żelaza w układach Fe/CNR115 uzyskany na podstawie pomiarów spektroskopii Mössbauera ⁵⁷ Fe.....	117
Tabela 16. Właściwości fazy aktywnej oszacowane na podstawie pomiarów TPD-H ₂	132
Tabela 17. Parametry teksturalne serii katalizatorów zawierających Cu.	133
Tabela 18. Rozmiary cząstek miedzi oszacowane na podstawie transmisyjnej mikroskopii elektronowej i dyfrakcji rentgenowskiej.....	135
Tabela 19. Skład powierzchniowy dla katalizatorów 2, 6, 10 i 14 % wag. Cu/CNR115 uzyskany na podstawie pomiarów XPS <i>ex-situ</i> i <i>in-situ</i>	136
Tabela 20. Skład trójmetalicznych materiałów hydrotalcytowych.	149

Tabela 21. Rozmiary cząstek w materiałach CuZnAl oszacowane na podstawie transmisyjnej mikroskopii elektronowej.....	150
Tabela 22. Efektywność katalizatorów CuZnAl w tworzeniu wybranych produktów.....	158

Spis skrótów i oznaczeń

Skróty	Znaczenie
AAS	Atomowa spektrometria absorpcyjna (ang. <i>Atomic absorption spectrometry</i>)
BAD	Butano-1,4-diol
BED	But-2-eno-1,4-diol
BYD	But-2-yno-1,4-diol
CCD	Matryca ze sprzężeniem ładunkowym (ang. <i>Charge coupled device</i>)
DFT	Teoria funkcjonału gęstości (ang. <i>Density functional theory</i>)
EDXRF	Fluorescencja rentgenowska z dyspersją energii (ang. <i>Energy dispersive X-ray fluorescence</i>)
FID	Detektor płomieniowo-jonizacyjny (ang. <i>Flame ionization detector</i>)
GC	Chromatografia gazowa (ang. <i>Gas chromatography</i>)
TPD- H ₂	Temperaturowo-programowana desorpcja wodoru (ang. <i>Temperature-programmed desorption of hydrogen</i>)
ICP-OES	Atomowa spektroskopia emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ang. <i>Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry</i>)
LDH	Podwójne wodorotlenki warstwowe (ang. <i>Layered double hydroxides</i>)
MBA	2-metylobutan-2-ol
MBE	2-metylobut-3-en-2-ol
MBY	2-metylobut-3-yn-2-ol
MPAA	2-metylopentanal
MPAO	2-metylopentan-1-ol
MPEA	2-metylopent-2-enal
MPEO	2-metylopent-2-en-1-ol
TPD- NH ₃	Temperaturowo-programowana desorpcja amoniaku (ang. <i>Temperature-programmed desorption of ammonia</i>)
SEM	Skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. <i>Scanning electron microscopy</i>)
TCD	Detektor cieplno-przewodnościowy (ang. <i>Thermal conductivity detector</i>)

Skróty	Znaczenie
TEM	Transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. <i>Transmission electron microscopy</i>)
TGA	Analiza termograwimetryczna (ang. <i>Thermogravimetric analysis</i>)
TOF	z ang. <i>Turnover frequency</i>
TPR	Temperaturowo-programowana redukcja (ang. <i>Temperature-programmed reduction</i>)
XPS	Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (ang. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
XRD	Dyfrakcja rentgenowska (ang. <i>X-ray diffraction</i>)

1. Streszczenie

Obecne metody produkcji witamin i farmaceutyków w głównej mierze wykorzystują stechiometryczne ilości odczynników. W efekcie produkty końcowe są zwykle drogie i generują dużo odpadów. Wysokie ceny leków i witamin powodują, że dostęp do nich jest ograniczony, zwłaszcza w ubogich krajach rozwijających się, a wytwarzanie ton odpadów ma negatywny wpływ na środowisko. W związku z tym, konieczne jest opracowanie alternatyw, w tym przejście od reakcji prowadzonych w reaktorach wsadowych do reakcji przepływowych oraz od procesów stechiometrycznych do procesów katalitycznych. W związku z tym, w dobie zrównoważonego rozwoju kluczowe są badania skupione na opracowaniu tanich, bezpiecznych dla środowiska, dobrze scharakteryzowanych i wydajnych układów katalitycznych, pozwalających na uzyskanie produktów z wysoką czystością. Analizując złożone procesy technologiczne syntezy leków i witamin, przynajmniej jeden etap stanowi uwodornienie. Dlatego też, w ramach pracy doktorskiej zsyntezowano i wnikliwie scharakteryzowano metodami fizykochemicznymi katalizatory, o różnym napełnieniu metalem (2% wag – 14% wag.), oparte na palladzie oraz tanich metalach przejściowych (Co Cu, Fe) i osadzone na węglu aktywnym, zaszczerpione na żywicy polimerowej TentaGel™ S-NH₂ lub zawarte w składzie materiałów hydrotalcytowych. Otrzymane katalizatory wykazały wysoką aktywność, stabilność i wysoką selektywność do pożądaných produktów w reakcjach selektywnego uwodornienia:

- 2-metylobut-3-yn-2-olu do 2-metylobut-3-en-2-olu, który jest prekursorem w syntezie witaminy A i E;
- But-2-yno-1,4-diolu do but-2-eno-1,4-diolu używanego w syntezie między innymi nylonu, żywic oraz witamin A i B₆;

a także chemoselektywnego uwodornienia:

- 2-metylopent-2-enalu do 2-metylopentanalu który umożliwia produkcję meprobamatu – leku anksjolitycznego, a także różnych barwników oraz żywic.

Uzyskane wyniki pozwoliły na zbadanie zależności pomiędzy strukturą badanych układów, a ich reaktywnością w reakcjach selektywnego katalitycznego uwodornienia w przepływie, a także na ustalenie optymalnych warunków ciśnienia i temperatury dla danej reakcji katalitycznej.

Podsumowując, niniejsza dysertacja dostarcza istotnych informacji związanych z reakcją selektywnego katalitycznego uwodornienia nienasyconých związków organicznych w przepływie. Odkrycia uzyskane w ramach pracy doktorskiej stanowią podstawę do zaprojektowania wydajnych, tanich, bardziej uniwersalnych i przyjaznych dla środowiska katalizatorów, o znaczeniu w przemyśle farmaceutycznym.

2. Abstract

Current methods of producing vitamins and pharmaceuticals mainly rely on stoichiometric reagent amounts. As a result, the final products are usually expensive and generate much waste. The high prices of drugs and vitamins lead to limited access to them, especially in poor developing countries, and the production of tons of waste has a negative impact on the environment. Consequently, it is necessary to develop alternatives, including a change from reactions carried out in batch reactors to flow reactions and from stoichiometric to catalytic processes. In this regard, in the era of sustainable development, it is crucial to expand research focused on developing low-cost, environmentally safe, well-characterized, and efficient catalytic systems for obtaining high-quality products. Examining the complex technological processes of drug and vitamin synthesis, at least one step is hydrogenation. Therefore, in the scope of the dissertation, catalysts were synthesized and comprehensively characterized by physicochemical methods, with different metal loading (2 wt.% - 14 wt.%), based on palladium and low-cost transition metals (Co Cu, Fe) and supported on activated carbon, or grafted on TentaGel™ S-NH₂ polymer resin or included in the composition of hydrotalcite materials. The obtained catalysts showed high activity, stability, and high selectivity to the desired products in selective hydrogenation reactions:

- 2-methylbut-3-yn-2-ol to 2-methylbut-3-en-2-ol, which is a precursor to in the synthesis of vitamin A and E;
- But-2-yne-1,4-diol to but-2-ene-1,4-diol used in the synthesis of nylon, resins or vitamins A and B6;

and also chemoselective hydrogenation:

- 2-methylpent-2-enal to 2-methylpentanal, which enables the production of meprobamate - an anxiolytic drug, as well as various dyes and resins.

The obtained results allowed examine correlations between the structure of the studied systems and their reactivity in selective catalytic hydrogenation reactions in flow conditions, as well as determine the optimal pressure and temperature conditions for a given catalytic reaction.

In conclusion, this dissertation provides important information related to the selective catalytic hydrogenation reaction of unsaturated organic compounds in flow conditions. The finding obtained in the Ph.D. thesis provides a basis for the design of efficient, low-cost, more versatile, and environmentally friendly catalysts of importance in the pharmaceutical industry.

3. Przegląd literatury

W pierwszej części pracy omówiono zarówno ideę katalitycznego uwodornienia, jak i istotę uwodornienia zawartych w pracy nienasyconych związków organicznych. Przedstawiono również korzyści wynikające z syntezy otrzymanych produktów, wykorzystując różnego rodzaju katalizatory.

3.1 Katalityczne uwodornienie

Katalityczne uwodornienie należy do najważniejszych przemian w przemyśle chemicznym i z pewnością jest najpowszechniejszą metodą stosowaną w redukcji związków organicznych. Ocenia się, że około 20% produktów przemysłu chemicznego i farmaceutycznego otrzymywanych jest z wykorzystaniem tej reakcji. Ponadto, w 25-ciu % złożonych syntez chemicznych, uwodornienie stanowi co najmniej jeden z etapów [1]. Znajduje ona szerokie zastosowanie w procesach, gdzie istotne jest uzyskanie produktów o wysokiej czystości m.in. w produkcji farmaceutyków, agrochemikaliów, chemikaliów spożywczych, aromatów, substancji zapachowych i suplementów diety [2–5]. Zatem nie jest zaskoczeniem, że w obszarze katalizy, reakcja uwodornienia jest jedną z najintensywniej badanych.

Prowadzi się ją zwykle przy użyciu katalizatora heterogenicznego i wodoru cząsteczkowego, jako czynnika redukującego. Dlatego też, ważnym aspektem procesów wykorzystujących katalityczne uwodornienie jest zaprojektowanie wydajnych i stabilnych katalizatorów, tłumiących reakcje następcze i uboczne ścieżki reakcji. Materiały te powinny charakteryzować się wysoką selektywnością do wybranych reagentów w złożonych mieszaninach reakcyjnych oraz określonych grup funkcyjnych w cząsteczkach reagentów. Powinno je cechować także proste przygotowanie i możliwość odzyskiwania z mieszaniny reakcyjnej [6,7]. Dzięki temu, już niewielka ilość katalizatora może przekształcić dużą ilość reagentów, zwykle w łagodniejszych warunkach niż wymagałaby tego stechiometryczna droga reakcji. Dodatkowo, jeśli możliwe jest uzyskanie więcej niż jednego produktu reakcji, katalizator może zmienić rozkład tych produktów i w ten sposób umożliwić kontrolę selektywności reakcji chemicznej [2,3,7–11].

Natomiast zastosowanie gazowego wodoru jako substratu, sprawia, że proces ten jest uznawany za najczystszy możliwy sposób uwodornienia. Dodatkowo, porównując koszt heterogenicznego katalitycznego uwodornienia z alternatywnymi reduktorami, kluczowym aspektem wspierającym wykorzystanie tej metody względem innych jest fakt, że wodór gazowy jest obecnie znacznie tańszy niż wodór pochodzący z innych źródeł, takich jak np. kwas mrówkowy, czy wodorki [2]. Nadaje to procesom katalitycznego uwodornienia przewagę

3. Przegląd literatury

ekonomiczną we wdrożeniu tych technologii do szerszego zastosowania, a przy tym pozostając w zgodzie z dwunastoma zasadami zielonej chemii, zaproponowanymi przez Paula Anastasa i Johna C. Warnera, których założeniem jest zmniejszenie zanieczyszczenia środowiska i zagrożenia dla zdrowia [12]. Stanowią one istny drogowskaz w opracowaniu nowych lub modyfikacji znanych procesów uwodornienia poprzez zastosowanie innowacyjnych rozwiązań, takich jak implementacja nowych, wydajnych i tanich katalizatorów, wdrożenie technologii przepływowej. Samo zastosowanie cząsteczkowego wodoru jako substratu w reakcjach katalitycznego uwodornienia jest zgodne z drugą zasadą (gospodarką atomową) i siódmą zasadą (wykorzystanie surowców odnawialnych) zielonej chemii [5,12].

3.1.1. Rola wodoru w reakcjach uwodornienia

W katalizie heterogenicznej adsorpcja i dysocjacja wodoru stanowi decydujący krok w wielu reakcjach uwodornienia. Wodór służy również do aktywacji katalizatorów przed ich użyciem. Istnieją dowody, że wstępna obróbka wodorem skutkuje zwiększoną aktywnością katalizatorów tlenkowych [1,13]. Sposób aktywacji i postać w jakiej wodór występuje mają również ogromny wpływ na selektywność [1,14].

Wyróżniamy dwa rodzaje dysocjacji wodoru: heterolityczną i homolityczną. Na metalach grupy VIII, takich jak Pt, Pd i Rh cząsteczka H_2 łatwo dysocjuje homolitycznie poprzez oddziaływanie elektronów z orbitali s, p i d metali, w wyniku czego powstaje para zaadsorbowanych atomów H. Metale te mają częściowo zajęte orbitale d, które mogą przyjmować elektrony σ H_2 , a z drugiej strony oddawać elektrony d do orbitalu σ^* przeciw wiązaniu H_2 . W konsekwencji wiązanie H-H zostaje osłabione i rozszczerzone, tworząc dwa wodorki. Z kolei na nieredukowalnych tlenkach, wodór dysocjuje heterolitycznie, z tworzeniem protonu H^+ , zaadsorbowanego na anionach O^{2-} tlenku, i jonu wodorkowego H^- , zaadsorbowanego na kationach metalu [1,15].

Ponieważ homolityczna dysocjacja wodoru wymaga oddania d-elektronów metalu do cząsteczki wodoru, istotna dla reakcji uwodornienia jest duża gęstość elektronowa miejsc aktywnych. Z drugiej strony zatrucie metalu przez silne π -akceptory, np. CO czy siarkę, powoduje znaczne stłumienie dysocjacji wodoru, co prowadzi do dezaktywacji katalizatora [1].

Woderek utworzony na powierzchni metalu może wnikać do miejsc międzywęzłowych metalu, tworząc podpowierzchniowe wodorki. Mogą one migrować z powrotem na powierzchnię i zwiększać ilość wodoru na powierzchni, często pogarszając tym samym chemoselektywność układu katalitycznego. Wodór ma także zdolność migrowania z powierzchni metalu na podłoże, w tak zwanym efekcie spillover. Może ono mieć miejsce tylko wtedy, gdy

metal jest osadzony na redukowalnych tlenkach, grafitowych materiałach węglowych i nieredukowalnych tlenkach z zanieczyszczeniami lub defektami, w warunkach gdzie może powstać ścieżka przenoszenia elektronów. Prowadzi to do częściowego zredukowania nośnika, w konsekwencji czego mogą powstać wakancje tlenowe, i/lub może dojść do uwodornienia substratów, które zostały zaadsorbowane na nośniku w znacznej odległości od metalu [1,16].

Alternatywnym sposobem dysocjacji wodoru jest droga heterolityczna, która prowadzi do wytworzenia H^- i H^+ , które następnie wiążą się odpowiednio z atomem metalu i akceptorem protonu np. atomem N czy O [1,13]. Do homolitycznej dysocjacji H_2 wymagana jest wysoka gęstość elektronowa, a w miejscach kontaktu metal-nośnik, atomy metalu grupy VIII charakteryzują się zazwyczaj deficytem elektronów. Dlatego te miejsca są bardziej podatne na rozszczepianie wodoru w sposób heterolityczny [1].

Wytworzone pary H^+/H^- w ramach heterolitycznej adsorpcji wodoru preferują redukcję wiązań polarnych względem niepolarnych [1,17]. To uprzywilejowanie można wykorzystać, by niektóre grupy polarne zostały zredukowane nie bezpośrednio na powierzchni katalizatora. Wiązania nienasycone ulegają uwodornieniu poprzez przeniesienie par H^+/H^- z katalizatora na substraty. Z reguły, z powodu niekonkurencyjnej adsorpcji substratu i wodoru, jest wystarczająco dużo miejsca na aktywację H_2 [1]. Innym pozytywnym aspektem heterolitycznej adsorpcji wodoru jest zwiększenie chemoselektywności reakcji uwodornienia, gdy w cząsteczce substratu występują nienasycone grupy o różnej polarności, ponieważ pary H^+/H^- kinetycznie preferują redukcję grupy polarnej [1,17]. Protony w parach H^+/H^- mają charakter silnych kwasów Brønsteda, dlatego wysoka nukleofilowość akceptora protonu lub duży stopień polaryzacji wiązania między metalem a akceptorem promuje dysocjację wodoru. W konsekwencji przyspiesza szybkość całej reakcji uwodornienia i pozwala na sterowanie aktywnością reakcji poprzez odpowiedni dobór akceptora protonu [1,18].

3.1.2. Katalizatory wykorzystywane w uwodornieniu

Reakcje uwodornienia prowadzone są zarówno w fazie homogenicznej jak i heterogenicznej. Homogeniczne kompleksy metal-ligand znane są ze swej wysokiej selektywności, ponieważ posiadają jednomiejscowe centra aktywne o odpowiednich strukturach elektronowych. Pozwala to na tylko jeden tryb adsorpcji reagentów, dzięki czemu układy te mogą wykazywać doskonałą wydajność do pożądanego produktu [1,19–21].

Jednakże problemy z ich separacją z mieszaniny reakcyjnej i ponownym użyciem, a w konsekwencji zanieczyszczenie produktów końcowych, znacznie obniżają szansę na ich uniwersalne zastosowanie na szeroką skalę. Atrakcyjną alternatywę stanowią katalizatory

3. Przegląd literatury

heterogeniczne, gdyż ich zastosowanie daje możliwość separacji z mieszaniny reakcyjnej, odzyskiwanie i ponowne użycie [1,8,21].

Pierwszą generację katalizatorów heterogenicznych stanowią kompleksy metali zaszczipione na tlenkach lub żywicach. Chociaż zachowują one cechy wysokiej selektywności, to posiadają również wady jak np. wymywanie podczas reakcji uwodornienia fazy aktywnej w postaci ligandów i/lub metali do roztworów (tzw. *leaching*), będące skutkiem ich niewystarczającego oddziaływania z podłożem [1,8,22,23].

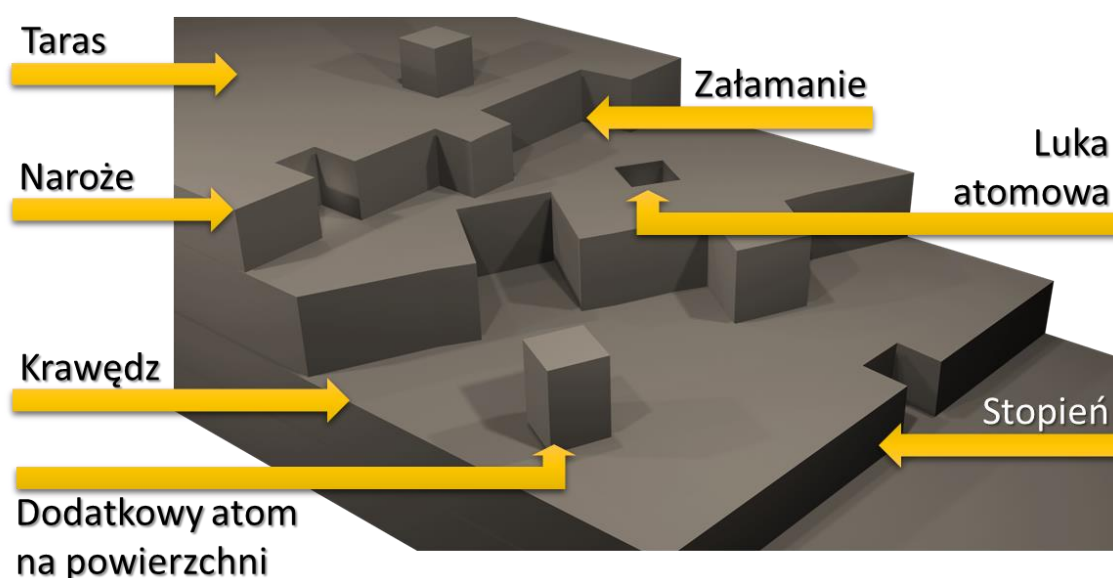
W celu rozwiązania tego problemu zaczęto badać następną generację katalizatorów, w której wykorzystano nanocząstki metali szlachetnych i przejściowych naniesione na nośnik. Ich szerokie zastosowanie w reakcjach uwodornienia wynika między innymi z ich zdolności do łatwego katalizowania dysocjacji wodoru [5,8,24]. Zaleta nanocząstek metali jako katalizatorów uwodornienia opiera się na maksymalnej interakcji pomiędzy miejscami aktywnymi i substratami ze względu na ich rozmiary. Pozwala to na łatwe oddzielenie substratów i miejsc aktywnych w celu ponownego wykorzystania katalizatorów [8,25]. Nanocząstki metali mogą zostać osadzone na nośniku w wyniku różnych procesów, w tym: selektywnej adsorpcji, impregnacji lub metod strąceniowych [8]. Istnieją również inne metody syntezy, np. koloidalne, gdzie wykorzystuje się stabilizatory ligandowe, które umożliwiają wytworzenie nanocząstek metali o jednolitym kształcie, rozmiarze i morfologii [8,26]. Jest to kluczowe, ponieważ aktywność nanocząstek metali w reakcji uwodornienia zależy również od ich kształtu, rozmiaru i stanów utlenienia metalu [24].

Jednak rozwiązanie to nie jest pozbawione wad, ponieważ tak otrzymane katalizatory również nie są odporne na wyplukiwanie fazy aktywnej. Dodatkowo, katalizatory oparte na metalach szlachetnych, ze względu na silne właściwości uwodorniające, charakteryzują się niezadowalającą selektywnością do produktów częściowego lub chemoselektywnego uwodornienia. Z tego powodu od lat trwają prace mające na celu modyfikację fazy aktywnej poprzez domieszkowanie metalu szlachetnego metalem o wyższej gęstości elektronowej np. Fe, Sn, Pb lub odczynnikiem organicznym (takim jak np. aminy), a także odpowiednim doбором nośnika zapewniającym transfer π -elektronów z nośnika do metalu [8]. Niestety, owa poprawa odbywa się zwykle kosztem aktywności katalitycznej, ponieważ duża część atomów powierzchniowych zostaje osłonięta składnikiem modyfikującym i tym samym staje się niedostępna dla reagentów [1]. Atrakcyjną alternatywą dla katalizatorów opartych na metalach szlachetnych są układy zawierające głównie metale przejściowe, które charakteryzują się niższą ceną i większą dostępnością. Z reguły jednak wymagają one zastosowania wyższych ciśnień

i temperatur niż w przypadku katalizatorów opartych na metalach szlachetnych, a ich zastosowanie nie gwarantuje uzyskania 100% selektywności do pożądanego produktu niepełnego uwodornienia wiązania potrójnego, lub chemoselektywnego uwodornienia wybranego wiązania wielokrotnego w cząsteczkach posiadających więcej niż jedno wiązanie wielokrotne pomiędzy atomami np. w cząsteczkach nienasyconych aldehydów i ketonów [8]. Dlatego wciąż wyzwaniem pozostaje uzyskanie wysokiej selektywności do pożądanego produktu bez pogorszenia aktywności [1].

Układy typu Metal(e)/Nośnik zawierają nanocząstki zróżnicowane w kształcie i składzie. Katalizator tego typu ma zwykle szerokie spektrum rozkładu wielkości cząstek, a nanocząstki mogą eksponować różne powierzchnie o odmiennej strukturze atomowej. W przypadku nanocząstek wieloskładnikowych, mogą one posiadać różną strukturę np. typu core-shell lub tworzyć stopy i w konsekwencji reprezentować różny skład na powierzchni i w głębi fazy katalizatora [1].

Skupiając się na jednej cząstce metalicznej, atom może znajdować się na tarasie, załamaniu, krawędzi, miejscach narożnych lub na interfejsach metal-nośnik (Rysunek 1), i wtedy ściśle oddziaływać z nośnikiem, a każde z tych miejsc posiada różne środowiska koordynacyjne i struktury elektronowe. Nienasycone miejsca na powierzchni, w tym tarasy, stopnie, załamania i naroża, mogą mieć wyższą reaktywność niż miejsca na powierzchni cechujące się nasyconym środowiskiem koordynacyjnym. Ma to wpływ na ich powinowactwo do substratów, sposób i siłę adsorpcji reagentów/półproduktów, a w konsekwencji selektywność do konkretnych produktów (Rysunek 1) [1,27].



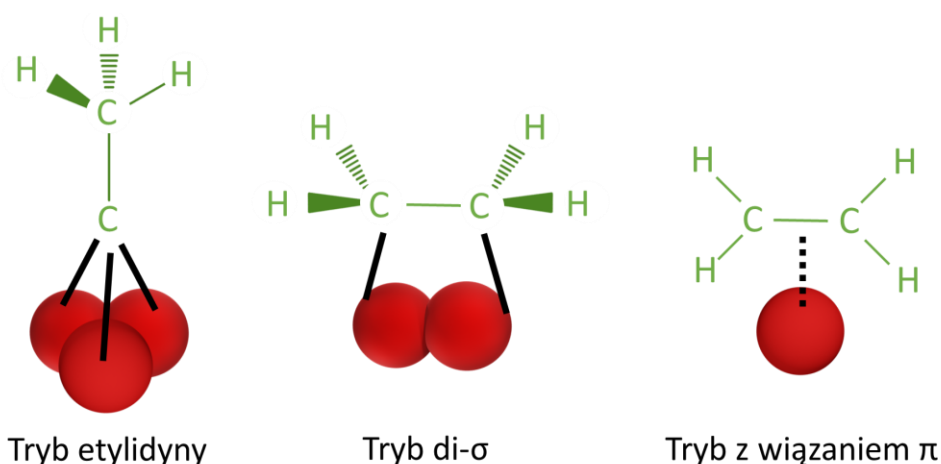
Rysunek 1. Mikroskopowy widok powierzchni krystalitu [27].

3. Przegląd literatury

W katalizatorze homogenicznym istnieje tylko jeden rodzaj miejsc zawierających metal, na których strukturę elektronową i geometryczną wpływają ligandy. Z tego względu w katalizatorach heterogenicznych podłoże może być postrzegane jako "makro ligand", jednak tylko dla tych atomów metalu, które znajdują się w bliskiej odległości od podłoża, a ich właściwości elektronowe są bezpośrednio przez nie modulowane. Dlatego, jeśli nanocząstki mają wysoki poziom dyspersji fazy metalicznej, to atomy każdej nanocząstki metalu w materiale bezpośrednio oddziałują z atomami w podłożu, a dzięki temu katalizatory „naśladują” homogeniczne kompleksy metali, cechujące się doskonałą aktywnością i selektywnością w różnych reakcjach uwodornienia [1,28].

Reasumując, selektywność w dużym stopniu zależy od siły adsorpcji i konfiguracji reagentów/półproduktów na powierzchni katalizatorów, które z kolei są określone przez geometrię i struktury elektronowe centrów aktywnych.

I tak np. wyróżniamy trzy tryby adsorpcji etylenu w zależności od konfiguracji atomów palladu, jak to zaprezentowano na Rysunku 2. Siła sorpcji maleje w szeregu: tryb etylidyny > tryb di- σ > tryb z wiązaniem π . W związku z tym, najłagodniejsza adsorpcja etylenu w trybie z wiązaniem π będzie sprzyjać jego desorpcji z powierzchni, a tym samym zapobiegnie nadmiernemu uwodornieniu do etanu (Rysunek 2). Dlatego do uzyskania wysokiej selektywności wobec etylenu wskazana jest obecność izolowanych centrów Pd w postaci pojedynczych atomów [1,25,29,30].



Rysunek 2. Modele adsorpcji etylenu na katalizatorach Pd o różnych strukturach geometrycznych [1,31].

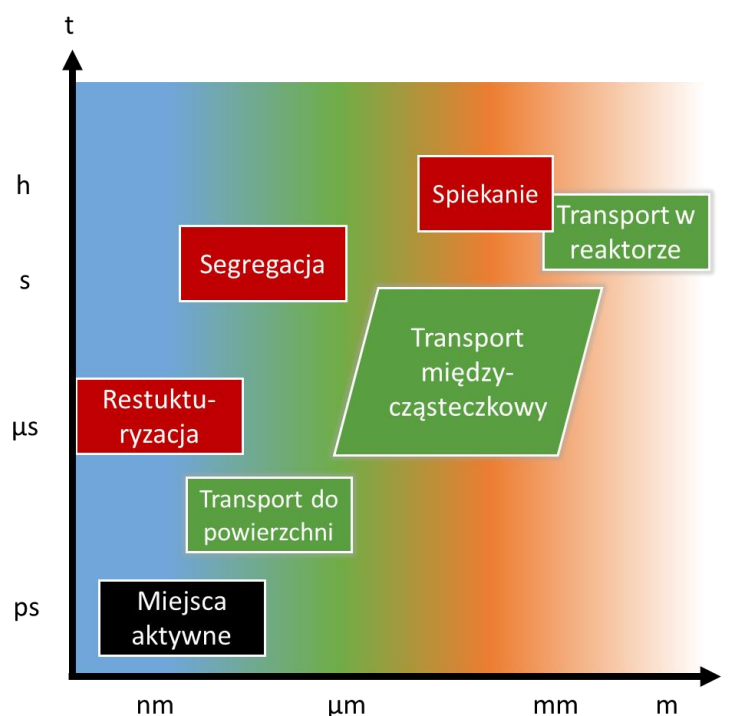
W procesach o dużym znaczeniu w przemyśle farmaceutycznym i produkcji związków wysokowartościowych szczególną rolę odgrywają reakcje selektywnego uwodornienia podwójnych i potrójnych wiązań pomiędzy atomami węgla w cząsteczce związku organicznego.

Gdy dwie lub więcej grup funkcyjnych współistnieje w substracie i każda z nich może być adsorbowana na powierzchni katalizatora, wtedy występuje wiele trybów adsorpcji i w konsekwencji powstają różne produkty, a selektywność do jednego pożądanego produktu jest niska. Dlatego też, aby osiągnąć doskonałą (chemo)selektywność, jest wysoce pożądane, aby umożliwić tylko docelowej grupie funkcyjnej adsorpcję na powierzchni katalizatora. W tym celu, katalityczne miejsca aktywne powinny mieć jednolitą strukturę geometryczną i elektronową [1,25,29,32]. Wymagają one jednak uważnego doboru katalizatora i warunków reakcji, koniecznych do osiągnięcia wysokiej selektywności do pożądanego produktu niepełnego uwodornienia wiązania nienasyconego, lub chemoselektywnego uwodornienia jednego z wiązań nienasyconych w cząsteczce związku np. nienasyconego aldehydu czy ketonu [4,25,29,32].

Aktywność i selektywność są w dużym stopniu zależne od wyboru metalu, który będzie pełnił funkcję fazy aktywnej w katalizatorze. Dobór ten odpowiada między innymi za siłę adsorpcji reagentów, szybkość desorpcji produktów reakcji oraz szybkość przemian chemicznych [2]. Jednym z warunków wstępnych racjonalnego projektowania katalizatorów chemoselektywnych jest zrozumienie mechanizmu reakcji, który „rządzi” chemoselektywnością. Jak dotąd osiągnięto konsensus, że selektywność w dużym stopniu zależy od siły adsorpcji i konfiguracji reagentów/półproduktów na powierzchni katalizatorów, co z kolei jest zdeterminowane przez struktury elektronowe i geometryczne miejsc aktywnych [1]. Jednak wiele innych parametrów katalizatorów wciąż nie jest w pełni zrozumiała i wymaga dokładniejszego zbadania ich wpływu na efektywność reakcji.

Dla odpowiedniego wyjaśnienia zjawisk katalitycznych konieczna jest analiza wielu aspektów procesu. Spowodowane jest to liczbą zależności i powiązań pomiędzy zdarzeniami na pojedynczych cząsteczkach w reaktorze laboratoryjnym, co jest interesujące jako podstawa opisu mechanistycznego. Trzeba w tym celu uwzględnić wszystkie niezbędne kroki reakcji, które obejmują procesy atomowe, tworzenie i zrywanie wiązań chemicznych, a także transport energii i materii, jak i właściwości struktury. Jednak unikalność powiązania struktury z funkcją na poziomie czysto atomowym staje się trudna i często rozmyta. Mimo, że dysponujemy narzędziami o różnej rozdzielczości pozwalającymi na analizę struktur w różnych skalach wielkości i czasu, to nadal cierpimy na znaczną niejasność warunków i czynników, w jakich obserwujemy daną reakcję. Dlatego, w celu zrozumienia zjawisk, zastępuje się je analizą statystyczną całego układu [11]. Część czynników które mogą wpływać na proces katalityczny została przedstawiona na Rysunku 3.

3. Przegląd literatury



Rysunek 3. Przybliżony przegląd wymiarów czasoprzestrzennych procesów reakcji heterogenicznej [11]. Czarny obszar przedstawia reakcję molekularną, czerwony: dynamikę chemiczną na katalizatorze, zielony: procesy transportowe reagentów.

3.1.3 Wpływ nośnika na właściwości katalizatorów w reakcjach uwodornienia

Proste katalizatory heterogeniczne mogą nie zawierać nośnika, albo być skonstruowane jako układy typu Metal(e)/Nośnik. Przykładami katalizatorów niezawierających nośnika są nikiel lub kobalt Raneya. Są one wytwarzane przez chemiczne rozpuszczenie aluminium ze stopów niklowo-aluminiowych lub kobaltowo-aluminiowych i są stosowane w licznych reakcjach uwodornienia [2,5]. Jednakże ich wadą jest szczególnie niewielki rozmiar cząstek, który utrudnia łatwe oddzielenie materiału od medium reakcyjnego. Ponadto katalizatory bez nośnika wydają się być bardziej wrażliwe na wpływ domieszek lub zanieczyszczeń [5].

Katalizatory typu Metal(e)/Nośnik należą do kategorii najczęściej używanych katalizatorów heterogenicznych. Układy zawierające nośnik w postaci np. różnych form węgla, krzemionki, tlenków metali, mimo obecności nanocząstek metalu na ich powierzchni, mogą być w relatywnie prosty sposób odseparowywane od mieszaniny reakcyjnej [2,4,5]. Zastosowanie nośnika przede wszystkim pozwala składnikowi aktywnemu uzyskać większą odsłoniętą powierzchnię fazy aktywnej, która może brać udział w reakcji [2]. Katalizatory zawierające nośnik są zwykle bardziej odporne na działanie trucizn niż katalizatory bez nośnika [2,4,5]. Ponadto odpowiedni dobór nośnika ma kluczowy wpływ na właściwości fizykochemiczne katalizatora, w tym między innymi na przewodność cieplną, stabilność, czy samą aktywność katalizatora. Poprzez interakcję metal-nośnik, jak również przeniesienie

ładunku, nośnik wpływa na strukturę elektronową nanocząstek metalu, a w konsekwencji na ich wydajność katalityczną. W wielu przypadkach nośnik bierze także bezpośredni udział w reakcjach katalitycznych [33]. W miarę zmniejszania się wielkości cząstek metalu tworzy się więcej miejsc międzyfazowych metal-nośnik, a wpływ nośnika może stać się bardziej widoczny.

Ważny aspektem przy porównaniu katalizatorów jest dystrybucja metalu. Materiały niezawierające nośnika charakteryzują się litą strukturą, która wymaga wyższych ciśnień by pokonać ograniczenia dyfuzji. Natomiast gdy faza aktywna jest równomiernie rozłożona na powierzchni nośnika w strukturze typu „eggshell”, dzięki mniejszej energii dyfuzji potrzebnej do przeprowadzenia reakcji, szybkość reakcji zmienia się liniowo wraz ze zmianami ciśnienia wodoru [2]. Jedynie ograniczenie transportu masy może mieć negatywny wpływ na selektywność reakcji i może stać się kluczowe wtedy, gdy mieszanie fazy ciekłej i gazowej jest nieefektywne lub gdy aktywność katalizatora lub zawartość fazy aktywnej w katalizatorze jest za wysoka [2].

Kluczowym parametrem dla katalizatorów heterogenicznych jest na tyle duża liczba miejsc aktywnych w reakcji katalitycznej, aby wydajność była porównywalna z katalizatorami homogenicznymi [8,34]. Zmniejszenie rozmiaru katalizatora do rozmiaru nanocząstek korzystnie wpływa na wysoki stosunek liczby atomów zewnętrznych do wewnętrznych. Prowadzi to do zwiększenia dostępności reagentów dla interakcji z miejscami aktywnymi oraz skraca drogę dla desorpcji produktów. Osadzenie nanocząstek metali na nośniku promuje również stabilność i zapobiega wymywaniu katalizatorów ze względu na silną interakcję metal-nośnik [8,35].

Zapewnienie dyspersji fazy metalicznej na swojej powierzchni nie jest jedyną funkcją nośnika. Moduluje on także właściwości elektronowe cząstek metalu poprzez interakcję metal-nośnik, a także przenoszenie ładunku, znacznie wpływając w ten sposób ich wydajność katalityczną. Zastosowanie odpowiedniego materiału nośnego, który silnie oddziałuje z metalami, zapobiega ich agregacji, tworząc stabilne, drobno rozproszone skupiska metali o wysokiej aktywności katalitycznej. Jest to szczególnie ważne wraz ze zmniejszaniem się wielkości cząstek, ponieważ swobodna energia powierzchniowa metali znacznie wzrasta, sprzyjając agregacji małych skupisk. Ponadto zastosowanie odpowiedniego nośnika silnie wpływa także na ich właściwości elektronowe i katalityczne [8,36–39]. W przypadku katalizatorów o szerokim rozkładzie wielkości cząstek dolny koniec rozkładu może mieć największy wpływ na aktywność i branie pod uwagę tylko cząstki o średniej wielkości może być mylące [40]. Różną wielkość cząstek można uzyskać na kilka sposobów: poprzez dobór metody syntezy lub/i naniesienia cząstek na powierzchnię nośnika, wybór odpowiedniego nośnika, czy

3. Przegląd literatury

poprzez wykorzystanie odpowiednich procedur obróbki wstępnej układu katalitycznego lub jego pojedynczych elementów [38,40–42].

Zastosowanie różnych nośników i technik modyfikacji powierzchni, ma kluczowy wpływ na wielkość cząsteczek, co w konsekwencji determinuje efektywność katalityczną. Na przykładzie pracy [2] badającej wpływ wielkości cząstek złota w katalizatorze, niewielkie rozmiary pozwoliły na uzyskanie wysokiej selektywności w reakcji uwodornienia sprzężonych grup funkcyjnych, wynikającej z tworzenia się elektronodonorowych miejsc aktywnych. Autorzy stwierdzili także, że obecność dużych cząstek metalu sprzyjała wzrostowi aktywności katalitycznej spowodowanej poprawą adsorpcji substratu [41]. W innej pracy [40] natomiast wpływ odpowiedniej temperatury obróbki wstępnej jak i dobór nośnika umożliwił otrzymanie małych cząstek złota (<2 nm), co spowodowało zwiększenie zdolności katalizatora do sorpcji wodoru, a to w konsekwencji zwiększyło aktywność katalityczną. Pomiędzy metalem, a nośnikiem może dojść do transferu elektronów zmieniającego właściwości układu katalitycznego. Transfer ten wynika z tworzenia polarnych wiązań chemicznych, o częściowym charakterze jonowym pomiędzy atomami nośnika, a atomami metalu. Na strukturę elektronową wpływa nie tylko natura metalu, ale i w większym stopniu wielkość cząstek metalu i natura nośnika. Przenoszenie ładunku wpływa również na adsorpcję reagentów na powierzchni metalu i w konsekwencji może wpływać na aktywność i stabilność katalizatora [38,42,43]. Zmianę w tych właściwościach można uzyskać poprzez stosowanie nośników opartych na tlenkach metali ulegających redukcji lub poprzez modyfikację nośników węglowych tworzących miejsca elektrofilowe [6]. Za przykład może posłużyć praca [36] w której porównano efektywność katalityczną układów palladowych osadzonych na grafenie lub C_3N_4 w reakcji uwodornienia buta-1,3-dieniu i acetyleny. Wykazano, że zależnie od użytego nośnika wyższą selektywność do etylenu uzyskano dla Pd/ C_3N_4 natomiast wyższą selektywność wobec but-1-enu jak i wyższą aktywność w obu reakcjach osiągnięto dla Pd/grafen. Różne selektywności tych dwóch próbek przypisano porowatości (wyższa dla katalizatora Pd/grafen) i kwasowości nośnika (wyższa dla katalizatora Pd/ C_3N_4) oraz różnej interakcji Pd - substrat. Obecność atomów azotu w pobliżu zdyspergowanego Pd natomiast osłabiła oddziaływanie z reagentem pogarszając aktywność katalizatora opartego na C_3N_4 [36]. Analogicznie, zmiana aktywności katalitycznej poprzez dobór nośnika może mieć wpływ również na chemisorpcję wodoru. Badania z wykorzystaniem Pd/grafen i Pd/ C_3N_4 udowodniły, że wykorzystanie grafenu jako nośnika fazy aktywnej zmniejsza energię adsorpcji H [44].

Jednym z ciekawych efektów opisywanych głównie dla katalizatorów opartych na zeolitach, ale również raportowanych w przypadku chociażby różnych formach alotropowych

węgla, jest efekt uwięzienia (z ang. *confinement effect*). Wynika on z ograniczeń dyfuzyjnych nałożonych na produkty i/lub reagenty, jak również ograniczeń strukturalnych działających na produkty pośrednie reakcji lub stany przejściowe oraz zróżnicowanie kanałów (rozmiar i kształt) w materiale zeolitowym. Wpływa to bezpośrednio na kinetykę, aktywność i selektywność reakcji. Zdolność sorpcji związków, zależy od względnego dopasowania między cząsteczkami i rozmiarami porów, kształtami i długościami kanałów nośnika [8,45–47].

Ważnym aspektem w ramach omawiania wpływu nośnika na reakcje katalityczną jest obecność powierzchniowych grup funkcyjnych. Powierzchniowe grupy funkcyjne mogą być zaangażowane albo na etapie adsorpcji/desorpcji, albo bezpośrednio podczas przemiany chemicznej. Różne badania dotyczące selektywnego uwodorniania aldehydu cynamonowego wykazały, że obecność lub brak powierzchniowych grup tlenowych na nośnikach węglowych odgrywa znaczącą rolę w działaniu katalizatorów [36,42]. Istnieją badania, które wykazują, że dla układów węglowych usunięcie tlenowych grup powierzchniowych przez obróbkę cieplną w atmosferze obojętnej i w temperaturze 973 K znacząco wpływa na aktywność katalityczną, poprzez ułatwienie adsorpcji pierścienia aromatycznego [48,49]. Za inny przykład może posłużyć reakcja uwodornienia fenolu i jego pochodnych na katalizatorach Pd/C₃N₄ i Pd/C. Wykorzystanie hydrofobowego nośnika prowadzi do powstania cykloheksanolu, natomiast użycie hydrofilowego nośnika pozwala na osiągnięcie bardzo wysokiej selektywności w stosunku do cykloheksanolu. Substrat, poprzez oddziaływanie grup hydroksylowych z powierzchnią katalizatora, tworzy silne oddziaływania -O-H...N oraz O-H...π. Następnie pierścień aromatyczny fenolu jest częściowo uwodorniany do enolu i izomeryzuje, co prowadzi do otrzymania cykloheksanolu [50,51].

3.1.4. Sposoby prowadzenia reakcji uwodornienia

Złożoność i różnorodność katalitycznego uwodornienia sprawiają, że stanowi ono bogatą platformę dla innowacji w zakresie projektowania urządzeń, monitorowania procesu, inżynierii procesowej i katalizy. Istnieje kilka typów reaktorów pozwalających na przeprowadzenie reakcji uwodornienia. Dwa najczęściej stosowane układy, to układ okresowy, gdzie wszystkie reagenty są dodawane równocześnie; oraz przepływowy, gdzie substraty są dozowane, a produkty usuwane z reaktora w sposób ciągły [2,52].

Systemy wykorzystujące reaktory okresowe, inaczej wsadowe, wykazują się elastycznością i pozwalają na zmianę warunków takich jak ciśnienie i temperatura w ramach jednej reakcji. Okupione jest to jednak kosztem czasu przygotowań i w konsekwencji wydajnością całego procesu [2,5]. Reakcje uwodornienia w ramach tych systemów zwykle

3. Przegląd literatury

proceeds by using as catalysts expensive noble metals such as Pd, Pt, Rh, Ru and Ir [2]. Conducted on a large scale they pose an operational hazard due to the use of gaseous hydrogen, often requiring dedicated high-pressure reactors and special safety measures [5]. These reactions are also exothermic, which requires effective removal of heat and the design of technology that allows for this [5].

Flow reactors, also called tubular, allow for continuous production, potentially offering higher efficiency than batch reactors [2,5,52]. Reagents are introduced and removed from the reaction space in a continuous manner. Reactants come into contact with the catalyst in a smaller reaction space with better defined temperature fields and flow. It is also easier to generate high pressures [5,7,52]. This allows for improved heat transport, in particular its removal, which is crucial for the reaction and for mass transfer, minimizing the effect of reagent accumulation [2].

Flow systems have proven to be unusually beneficial for the conduct of chemical processes, which are difficult to realize under batch conditions, for example with the presence of reactive intermediates or competing reactions. Compared to batch systems, the conduct of reactions under continuous flow enables precise adjustment of contact time between intermediates and the active phase, which can result in improved selectivity without the need for additives. Within these systems, there is better control of process variables, and the risk of side reactions is reduced by simultaneous reduction of the number of processing steps [52]. This can improve the efficiency of the catalyst and significantly contribute to the reduction of the high E-factor - a parameter calculated as the ratio of kg of waste to kg of product. In the specialty chemistry sector, such as pharmaceuticals, the E-factor is usually in the range of 50-100, which is caused by additional activities and manipulations necessary to achieve satisfactory selectivity, and the fact that processes are conducted with stoichiometric amounts of reagents [7,52]. For comparison, the E-factor in the mass and commodity chemical industry is usually in the range of 1-5, and some petrochemical processes can have E-factors as low as 0.1 [7].

Just as the volume of a batch reactor is constant and closely related to its dimensions, the volume of a flow reactor is determined by the flow rate and contact time. Therefore, vessels in these systems can have small

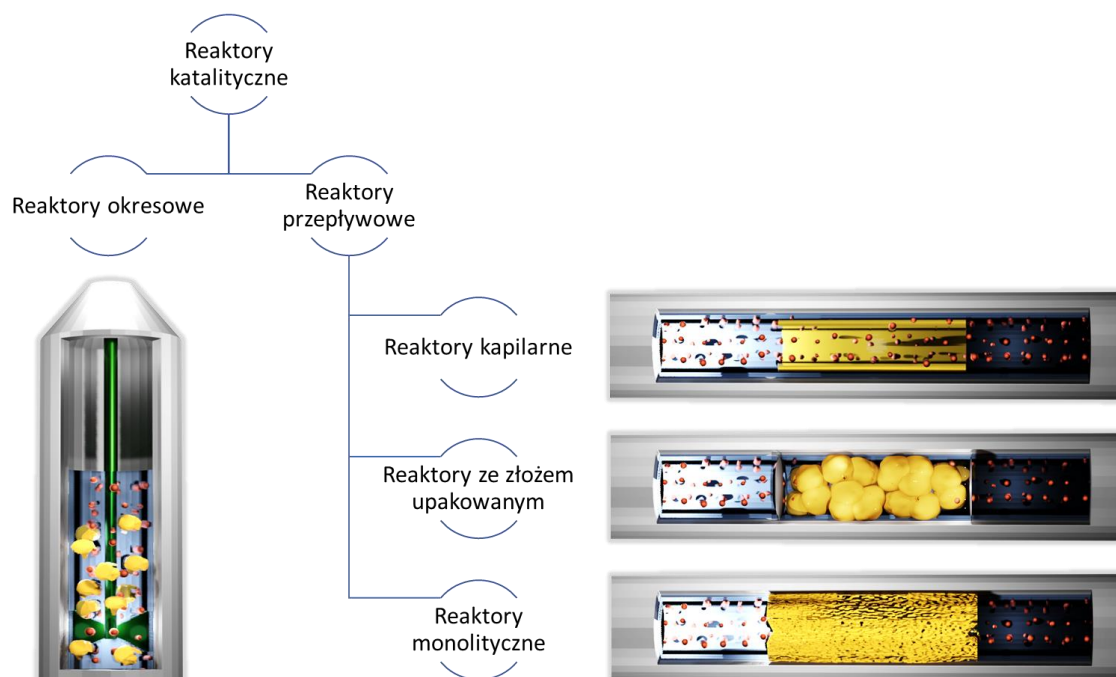
wymiary, a wymiana ciepła i mieszanie łatwiejsze do kontrolowania [5,52]. Prowadzi to zazwyczaj do zminimalizowania produkcji odpadów. Siła tego rozwiązania jest szczególnie widoczna w reakcjach trójfazowych gaz-ciecz-ciało stałe, takich jak heterogeniczne reakcje katalitycznego uwodornienia z udziałem gazowego wodoru, substratu rozpuszczonego w rozpuszczalniku i unieruchomionego stałego katalizatora [5]. Ponieważ rozpuszczalność wodoru w większości cieczy jest niska, przenoszenie masy gaz-ciecz ma kluczowe znaczenie dla optymalnego działania. Dzięki dużym powierzchniom międzyfazowym i krótkiej drodze wymaganej do dyfuzji cząsteczek, zachodzi bardzo wydajna interakcja gaz-ciecz-ciało stałe, a tym samym uwodornienie, co nie jest możliwe do osiągnięcia w normalnych systemach wsadowych [5,53].

Dodatkową zaletą systemów przepływowych jest to, że krótki czas kontaktu zmniejsza potencjał zniszczenia układu w wyniku eksplozji, a tym samym jest zgodny z dwunastą zasadą zielonej chemii (chemia bezpieczniejsza z natury w celu zapobiegania wypadkom), co jest ważnym aspektem biorąc pod uwagę, że reakcja jest prowadzona z udziałem wodoru [5].

Katalityczne uwodornienie w warunkach przepływowych wygodnie jest prowadzić przy użyciu aparatury ze złożem stałym. Ze względu na różną morfologię katalizatorów, wykorzystywane reaktory można podzielić na kilka głównych typów: reaktory kapilarne, reaktory ze złożem upakowanym (z ang. *packed-bed*), oraz reaktory monolityczne [52,54]. Rysunek 4. przedstawia podział reaktorów wraz z ich graficzną prezentacją.

Reaktory kapilarne są rutynowo stosowane w syntezie w skali laboratoryjnej ze względu na łatwość obsługi, pomijalne efekty cieplne i szybkie mieszanie reagentów. Ich największym wyzwaniem jest miniaturyzacja katalizatorów, gdzie najczęstszym rozwiązaniem jest immobilizacja materiału na wewnętrznej ścianie kapilar lub upakowanie sproszkowanego katalizatora w mikrokanalach. Przy czym, ta ostatnia strategia jest podatna na znaczne spadki ciśnienia wynikające np. z pęcznienia katalizatora [52,55].

3. Przegląd literatury



Rysunek 4. Schematyczne przedstawienie najbardziej popularnych typów reaktorów katalitycznych. Katalizator został przedstawiony w kolorze żółtym [2].

Jednym z najczęściej stosowanych systemów w przemyśle chemicznym jest reaktor ze złożem upakowanym. Wynika to z faktu, że jest stosunkowo prosty w obsłudze, łatwy w eksploatacji i może pomieścić złoża o szerokim zakresie wymiarów fizycznych i kształtów. Powszechnie stosowane katalizatory w owych reaktorach unieruchomione są na różnych porowatych nośnikach stałych, w postaci granulek lub proszków o różnej wielkości ziarna [52,54]. Nie jest do nich potrzebne mieszanin, a przepływ jest napędzany przez grawitację lub ciśnienie zewnętrzne [54].

Katalizator może mieć również formę monolitu. Jest to obiekt który, w inżynierii reakcji katalitycznych, jest definiowany jako pojedynczy blok materiału zawierający katalizator, przez który reagenty i produkty są transportowane w procesach konwekcyjnych. Ma on tak makroskopowe wymiary, że jeden lub kilka monolitów może całkowicie wypełnić objętość reaktora katalitycznego, choć nie zawsze jest to pożądane, ponieważ może brakować przestrzeni potrzebnej do wymiany ciepła [54,55]. Taki układ jest przeciwieństwem reaktora ze złożem upakowanym, składającym się ze zbioru bardzo dużej liczby cząstek [54]. Monolity są zwykle oznaczane przez kształt kanału, np. najbardziej rozpowszechnione są katalizatory typu plaster miodu. Składają się one z obojętnego materiału nośnego z równoległymi kanałami (lub wgłębieniami) o rozmiarach milimetrycznych, uzyskanymi w procesie wytłaczania. Na nich osadzona jest warstwa aktywna katalitycznie, zwykle porowaty tlenek nieorganiczny związany z powierzchnią monolitu i zawierający miejsca aktywne w postaci nanocząstek metali

szlachetnych [52]. Katalizatory te są stosowane najpowszechniej w samochodach. Wynika to z faktu, że są jednym litym obiektem, dzięki czemu nie dochodzi do ścierania z powodu poruszania się cząstek podczas wibracji wywołanych przez poruszający się pojazd. Monolit może być montowany pod dowolnym kątem. Otwarta strefa czołowa daje dostęp do prostych kanałów i powoduje wyjątkowo niski spadek ciśnienia, co jest niezbędne w technologii końca rury stosowanej w systemach wydechowych. Jednak to rozwiązanie nie cieszy się wysokim zainteresowaniem w przemyśle chemicznym z wielu powodów: w tym złożoności procesu wymiany jednego monolitu na drugi w instalacji przemysłowej w stosunku do wymiany złoża upakowanego [54,55].

Wdrożenie praktyk ciągłego przepływu w przemyśle farmaceutycznym jest uważane za jedną z najbardziej strategicznych innowacji w kierunku bardziej ekologicznych metod produkcji [52]. Niemniej, aby być konkurencyjnym na dużą skalę, systemy ciągłego przepływu powinny być korzystniejsze lub przynajmniej porównywalne z reaktorami wsadowymi, pod względem produktywności na jednostkę aktywnego metalu, objętości lub czasu, braku dodatków lub żywotności katalizatora [52].

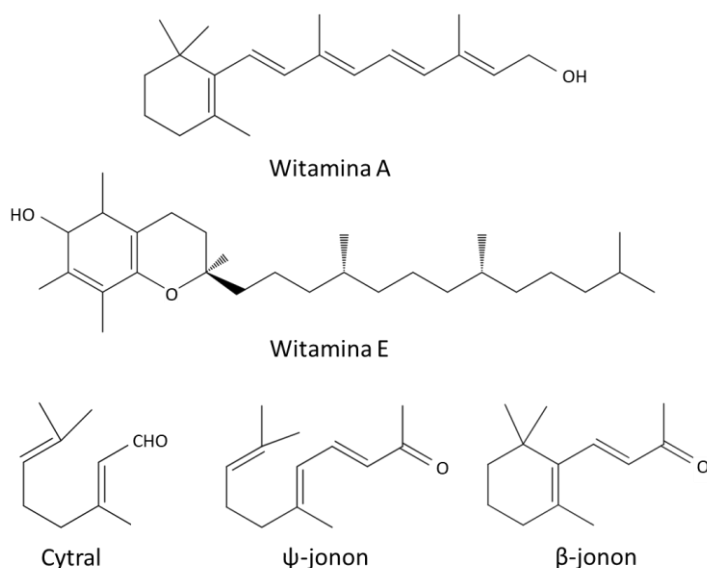
3. Przegląd literatury

3.2. Uwodornienie 2-metylobut-3-en-2-olu jako alternatywna ścieżka produkcji witaminy A i E

3.2.1. Rola 2-metylobut-3-en-2-olu w produkcji witaminy A i E

Witamina A (retinol) jest niezbędnym mikroelementem dla człowieka, którego źródłem są rośliny i zwierzęta. Jego funkcje biologiczne obejmują ogólny wzrost, widzenie, reprodukcję i różnicowanie tkanki nabłonkowej [56–59]. Zaburzenia niedoboru witaminy A są ważną przyczyną śmiertelności dzieci [56,59].

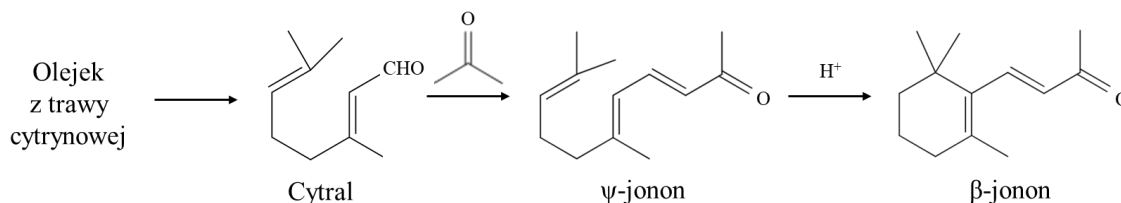
Struktura witaminy A została odkryta w pierwszej połowie XX wieku, przez laureata Nagrody Nobla, Paula Karrera, który wyekstrahował ją z olejów wątroby halibuta i makreli [56]. Rozpoczęło to okres, w którym odkrywano nowe ścieżki syntezy tej witaminy. Pierwsze, dobrze udokumentowane metody syntetycznej syntezy witaminy A zostały opracowane przez dwóch duńskich chemików Arensa i van Dorpa w latach 1946-47 [56]. Doprowadziło to również do postępu w syntezie witaminy E, która dzieli wiele etapów syntezy z witaminą A, w tym ścieżki reakcyjne prowadzące do powstawania produktów pośrednich: cytralu i ψ -jononu (Rysunek 5) [32,56].



Rysunek 5. Wzory strukturalne witaminy A i E oraz związków pokrewnych [32,56].

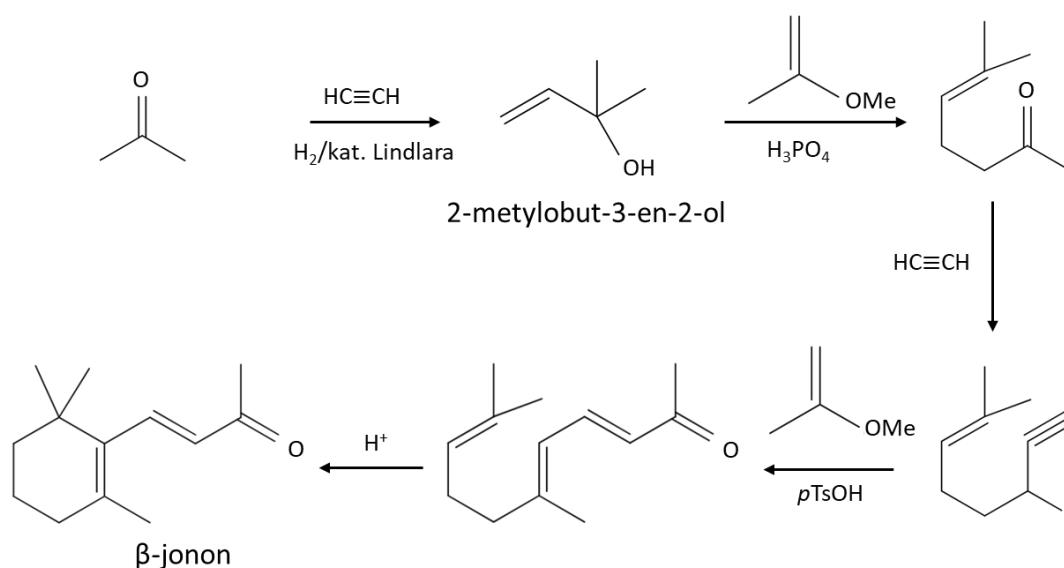
Na przestrzeni lat powstało wiele licznych konkurencyjnych metod syntezy witaminy A, w tym reakcje Arensa i van Dorpa, Islera czy Pommera. Jednak niemalże wszystkie przemysłowe metody wykorzystują β -jonon jako kluczowy związek pośredni [56,60]. W XIX wieku β -jonon był pozyskiwany z oleju trawy cytrynowej jako produktu ekstrakcji z destylatu wodnego palczatki cytrynowej (znanej powszechnie pod nazwą trawy cytrynowej), która zawiera około 70-80% cytralu, używanego równoległe do produkcji perfum [56,60]. W wyniku kondensacji tak

otrzymanego cytralu z acetonem powstawał ψ -jonon, który poddany działaniu silnego kwasu ulegał cyklizacji prowadzącej do otrzymania β -jononu (Rysunek 6) [56].



Rysunek 6. Synteza β -jononu poprzez ekstrakcję cytralu z oleju z trawy cytrynowej [56].

Jednak w wyniku wzrostu kosztów uprawy trawy cytrynowej produkcja cytralu spada, a w związku z tym i jego dostępność. Zmotywowało to naukowców do poszukiwania alternatywnych metod otrzymywania β -jononu. W 1940 roku firma Roche opracowało metodę syntezy z wykorzystaniem acetonu (Rysunek 7), gdzie jednym z produktów pośrednich reakcji jest 2-metylobut-3-en-2-ol [56,60]. Niestety proces ten ma liczne wady, wymaga stosunkowo drogiego sprzętu procesowego i surowców, w tym katalizatora opartego na drogim metalu szlachetnym (palladzie). Ponadto proces ten generuje dużo odpadów [61].



Rysunek 7. Synteza β -jononu poprzez reakcję Roche'a [56,60].

Wysokie bariery technologiczne utrudniające rozpoczęcie masowej produkcji witaminy A uniemożliwiają otwarcie działalności wielu mniejszym firmom. Półprodukty, takie jak ψ -jonon, nie są łatwo dostępne na rynku, ponieważ wymagają wieloetapowej syntezy, co generuje dodatkowe koszty. Spowodowało to, że większe firmy, takie jak między innymi F. Hoffmann-La Roche AG – Szwajcaria, BASF AG – Niemcy czy Takeda Chemical Industries Ltd – Japonia, które zaczęły swoją produkcję w latach 90. XX wieku zmonopolizowały rynek

3. Przegląd literatury

kontrolując, w latach 1989-1999, 96% światową sprzedaż witaminy A, podczas gdy na pozostałe 4% składali się producenci z m.in. Rosji, Chin i Indii [56,57].

W wyniku dominacji kilku firm na rynku produkcji witaminy A, jej wysoka cena nie ulega gwałtownym zmianom. Dodatkowo rosnące koszty kluczowych surowców pozyskiwanych z ropy naftowej, takich jak acetylen i aceton, prawdopodobnie mogą mieć wpływ na wzrost kosztów produkcji [61], przy równoczesnym wzroście zapotrzebowania na witaminy w krajach rozwijających się, np. w celu wzbogacania nimi pasz zwierzęcych [56,59].

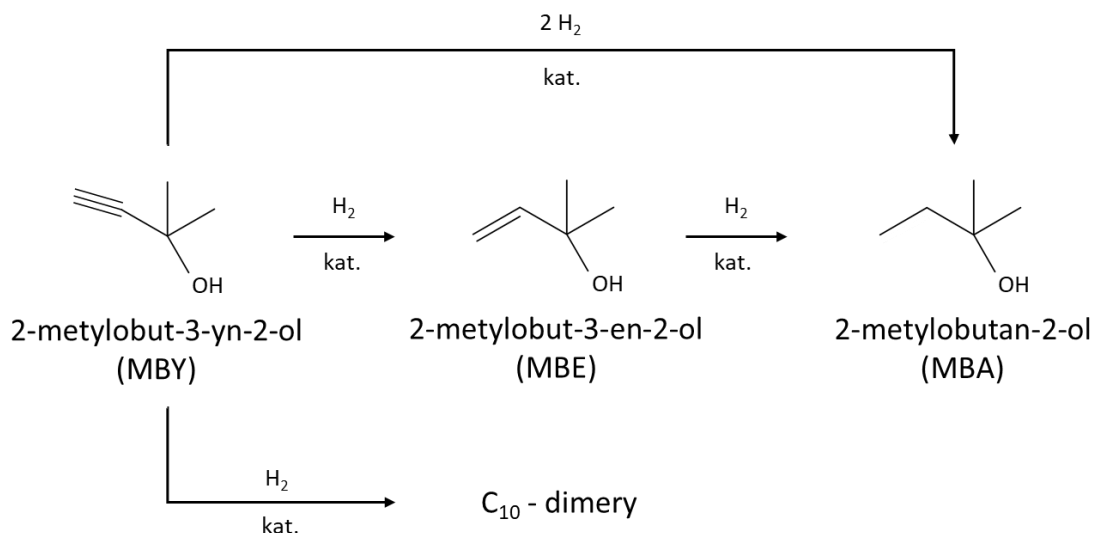
Z tego powodu, tak kluczowym jest znalezienie alternatywnych ścieżek produkcji witaminy A i E albo modyfikowanie tych istniejących. Alternatywą dla syntezy witaminy A jest nadekspresja witamin w roślinach, polegająca między innymi na modyfikacji genetycznej ryżu w celu umożliwienia biosyntezy prekursora witaminy A, β -karotenu, stosowana w ramach projektu „złoty ryż” [56,58]. Jednak to rozwiązanie, mimo wprowadzenia go od 2000 roku, nie zostało szeroko wykorzystane w żadnym kraju, w związku z tym szanse na implementację tej techniki, na dzień dzisiejszy, wydają się znikome [59].

Równocześnie uwagę naukowców skupiło wykorzystanie 2-metylobut-3-yn-2-olu (MBY) w reakcji częściowego uwodornienia prowadzącej do otrzymania 2-metylobut-3-en-2-olu (MBE), który następnie, zgodnie z reakcją Roche (Rysunek 7), będzie mógł być wykorzystany do otrzymania β -jononu i w konsekwencji witaminy A i E [32,56,62].

2-metylobut-3-en-2-ol poza tym, że jest potencjalnym półproduktem farmaceutycznym używanym do syntezy witaminy A i E, jest wykorzystywany również do syntezy związków biologicznie aktywnych: linalolu, związków aromatycznych oraz agrochemikaliów [9,10,63]. Z kolei produktem pełnego uwodornienia MBY jest 2-metylobutan-2-ol (MBA), który jest wykorzystywany jako środek aromatyzujący do żywności [64].

W skali przemysłowej reakcje uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu tradycyjnie prowadzi się w reaktorach pracujących okresowo w łagodnych warunkach pracy [29,65]. W celu uniknięcia ograniczeń w przenoszeniu masy i uzyskania produktu z wysoką wydajnością stosuje się katalizatory charakteryzujące się drobnymi cząstkami fazy aktywnej [29,66,67]. Przy czym separacja katalizatora po reakcji, w układzie zamkniętym, często jest problematyczna i silnie ogranicza wydajność procesu [29,65]. Kluczowym parametrem aparatury wykorzystywanej do uwodornienia MBY do MBE jest zdolność przenoszenia ciepła, która jeśli będzie niewystarczająca, może prowadzić do powstawania miejscowych przegrzań [29]. Miejsca te mogą tworzyć się z powodu nierównomiernego upakowania katalizatora lub ograniczonego przenoszenia ciepła [29,68]. Dlatego też, w reakcjach egzotermicznych, takich jak

uwodornianie 2-metylobut-3-yn-2-olu (entalpia reakcji -170 kJ mol^{-1}), wysoka przewodność cieplna układu ma kluczowe znaczenie [29,69]. Problemy z transferem ciepła mogą bowiem dramatycznie wpłynąć na selektywność procesu względem MBE, a tym samym sprzyjać dalszemu uwodornieniu i dimeryzacji substratu (Rysunek 8).



Rysunek 8. Schemat reakcji uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu [29,70–72].

3.2.2. Reakcje uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu w układach okresowych

Do tej pory na świecie badania katalitycznego uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu prowadzone są głównie w reaktorach okresowych, przy wykorzystaniu katalizatorów heterogenicznych na bazie metali szlachetnych. Prowadzi to do powstawania produktów pełnego uwodornienia, co wynika to z faktu, że szybkość uwodornienia alkeny do alkanu jest zwykle większa od szybkości reakcji uwodornienia alkinu do alkeny [32]. Katalizatory na bazie palladu wykazują wyjątkową wydajność katalityczną w tym procesie [73]. Szeroko zakrojone badania nad zależnością struktury katalizatorów, a ich aktywnością w reakcji selektywnego uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu wykazały, że na selektywność duży wpływ mają dwa czynniki: formy wodorku palladu utworzone na osadzonych katalizatorach Pd [74,75] oraz siła adsorpcji substratu (MBY) i pożądanego produktu (MBE) na miejscach aktywnych [76]. Obydwa czynniki można modyfikować poprzez odpowiedni dobór nośnika, wpływając na morfologię Pd, projektując układy o określonej strukturze [77] oraz wprowadzając do katalizatora Pd domieszki i tworząc stopy Pd z modyfikatorem.

Jednym z najbardziej popularnych katalizatorów na bazie palladu stosowanych w selektywnym uwodornieniu MBY jest katalizator Lindlara (5-10% Pd/CaCO₃). Jednak istotną wadą tego układu jest niestabilność nośnika CaCO₃, tłumienie uwodornienia przez nadmiar

3. Przegląd literatury

chinoliny oraz toksyczność Pb, które ograniczają jego zastosowanie, zwłaszcza biorąc pod uwagę ideę „zielonej chemii” [9,10,78,79].

Badania przeprowadzone przez Crespo-Quesada i innych [70] prezentują zastosowanie strukturalnego katalizatora na bazie Pd osadzonego na spiekanych włóknach metalicznych pokrytych warstwą ZnO w uwodornieniu MBY. Chociaż wydajności reakcji do pożądanego produktu mieszczą się w zakresie 95-97%, w wyniku degradacji nośnika i spiekania cząstek metalu obserwuje się bardzo szybką dezaktywację tego katalizatora.

W celu zwiększenia selektywności uwodornienia MBY do MBE na katalizatorach zawierających pallad, w pracy [25] próbowano modyfikować katalizator Pd bizmutem, tworząc w tym samym alternatywę dla, zawierającego trujący ołów, katalizatora Lindlara. Na podstawie eksperymentów katalitycznych przeprowadzonych w układzie okresowym autorzy wykazali, że modyfikacja bizmutem zwiększyła wydajność procesu do nienasyconego alkoholu (MBE) do wartości uzyskiwanych dla przemysłowo stosowanego katalizatora Lindlara. Dla katalizatorów o mniejszym napełnieniu bizmutem (Pd:Bi 3:1) zwiększenie selektywności do 2-metylobut-3-en-2-olu i obniżenie aktywności było prawdopodobnie związane z obecnością bizmutu na niskoselektywnych płaszczyznach i krawędziach nanocząstek palladu [25]. Przy wyższym napełnieniu katalizatora bizmutem, domieszka ta dodatkowo indukowała silny efekt ligandu, co w znaczący sposób obniżało energię adsorpcji alkeny, prowadząc ostatecznie do zwiększenia selektywności do 2-metylobut-3-en-2-olu.

Analogiczne badanie w układzie okresowym, ale dla układów PdCuO/SiO₂, zostało wykonane w pracy Xu i innych [73]. Zbadano wpływ domieszkowania katalizatora Pd miedzią na kinetykę reakcji uwodornienia MBY. Domieszkowanie miedzią pozwoliło na zmianę siły adsorpcji substratu (MBY) na powierzchni metalu, prowadząc do otrzymania MBE z selektywnością 95% przy konwersji substratu 92% pod ciśnieniem 3 barów i w temperaturze 303 K [73].

Z kolei Huang i inni [78] modyfikowali Pd osadzony na nośniku CaCO₃ polimerowymi ligandami, zmniejszając właściwości uwodorniające palladu i uzyskując w reaktorze okresowym, w warunkach ciśnienia atmosferycznego i temperaturze 313 K, maksymalną selektywność do 2-metylobut-3-en-2-olu na poziomie 97%, przy zachowaniu wysokiej stabilności badanych układów.

Wykorzystanie nośników polimerowych jak np. polistyren, w syntezie katalizatorów palladowych pozwoliło na uzyskanie materiałów charakteryzujących się wysoką stabilnością i odpornością na wypłukiwanie fazy aktywnej, w porównaniu do katalizatora Lindlara.

W pracach Nikoshvili i innych uzyskano wysokie wydajności (~95%) i selektywności do MBE w granicach 83-98%. Jednakże wymagało to relatywnie wysokich nakładów energetycznych [62,80].

Atrakcyjną alternatywą dla katalizatorów zawierających metale szlachetne, w reakcji selektywnego uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu, są materiały oparte na metalach przejściowych (Cu, Fe, Ni). W porównaniu do Pd cechują się one niskim kosztem, większą dostępnością oraz niską toksycznością w odniesieniu do szeroko stosowanego katalizatora Lindlara [9,25,81]. Jednakże ich użycie jako katalizatorów uwodornienia wymaga z reguły zastosowania wyższych ciśnień i temperatur. W pracy [9] zbadano aktywność w uwodornieniu MBY układów bimetalicznych Cu-Fe osadzonych na dwóch różnych nośnikach Al_2O_3 i SiO_2 . Prowadząc reakcję w reaktorze wsadowym w relatywnie wysokiej temperaturze 423 K i pod ciśnieniem 13 bar wodoru, dla katalizatora 5%Cu-5%Fe/ Al_2O_3 uzyskano selektywność do 2-metylobut-3-en-3-olu na poziomie 95% przy konwersji substratu ponad 70%. Katalizator wykazywał wysoką stabilność w ciągu trzech cykli reakcji.

3.2.3. Reakcje uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu w układach przepływowych

Dotychczas uwodornienie 2-metylo-3-butyn-2-olu w trybie przepływowym prowadzono głównie z użyciem katalizatorów Pd opartych na różnych nośnikach: Pd- C_3N_4 , Pd/ TiO_2 , Pd/Pd/Zn, Pd/ Al_2O_3 , Pd/ZnO/ Al_2O_3 , Pd/ $\text{Ti}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{O}$, oraz bimetalicznego PdZn/ TiO_2 czy PdZn/ $\text{Ti}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{O}_2$ i katalizatora Lindlara [29,71,81–86]. Wydajność rzędu 89% i 92% osiągnięto w mikroreaktorach kapilarnych, przy użyciu bimetalicznych nanocząstek $\text{Pd}_{25}\text{Zn}_{75}$ [87] i czystego Pd [71], w obu przypadkach opartych na TiO_2 i wykorzystując metanol jako rozpuszczalnik. Ciekawe wyniki uzyskali także Kundra i in. [81] przy użyciu katalitycznego mieszalnika statycznego. W roztworze 30% izopropanolu i 70% wody, z koloidalnym palladem osadzonym na krzemianie tytanu jako katalizatorze, uzyskano 96% konwersji i 91% selektywności do MBE przy umiarkowanym ciśnieniu 4 barów i stosunkowo wysokiej temperaturze 373 K [81]. Z drugiej strony, w tym samym badaniu, wydajność była znacznie niższa w przypadku zastosowania katalizatora Lindlara. W metalicznych reaktorach monolitycznych pokrytych Al_2O_3 i zawierających modyfikowane nanocząstki Pd, podczas uwodornienia MBY w przepływie ciągłym, wykazano selektywność do MBE powyżej 90% w stosunkowo niskich zakresach ciśnienia i temperatury (1-8 barów, 303-363 K) [85]. Obiecujące wyniki uzyskano również w podobnych warunkach dla układów Pd- C_3N_4 . Katalizator ten wykazał wyższą aktywność niż konwencjonalne katalizatory heterogeniczne oraz >90% selektywności w kierunku MBE [86]. Ponadto układy zawierające Pd osadzony na MgO, CeO_2 , ZnO i Al_2O_3 oraz bimetaliczny Pd-Zn na Al_2O_3 badano pod kątem uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu w fazie gazowej [88]. Pd/ZnO i Pd-Zn/ Al_2O_3 wykazywały

3. Przegląd literatury

lepszą selektywność (ok. 90%) niż pozostałe katalizatory. Poprawa ta wynikała z modyfikacji właściwości elektronowych Pd poprzez przeniesienie elektronu z Pd na Zn i utworzenie stopu Pd-Zn blokującego nieselektywne miejsca aktywne. To ostatnie ujawnia znaczenie interakcji metal-nośnik oraz metody traktowania katalizatora przed reakcją. Wyższą aktywność układu Pd-Zn/Al₂O₃ w porównaniu z Pd/ZnO przy zachowaniu wysokiej selektywności do MBE wyjaśniono efektem spilloveru wodoru w przypadku katalizatora na nośniku z tlenku glinu [88].

Najlepsze wyniki pod względem selektywności do pożądanego produktu (2-metylobut-3-en-2-olu) (97,5%) otrzymano dla mikroreaktora kapilarnego z katalizatorem 2,5% wag. Pd/ZnO w temperaturze 343 K i pod ciśnieniem 1,2 bara [83,87].

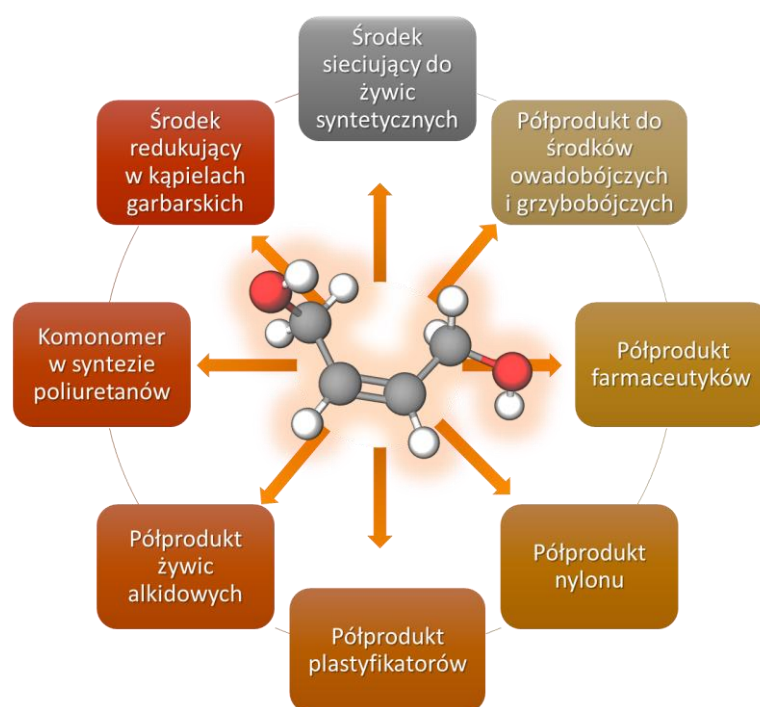
Podobnie jak w przypadku układów okresowych, wysokie selektywności do pożądanego MBE uzyskano także dla katalizatorów opartych na tanich metalach przejściowych [9,73,81]. Na szczególną uwagę zasługuje układ oparty na niklu [81]. Wykorzystując metodę natryskiwania na zimno sproszkowanego niklu na mieszało statyczne, uzyskano układ pozwalający uzyskać alken z 75% selektywnością przy konwersji substratu wynoszącej 97% pod ciśnieniem 24 barów i temperaturze 373 K [81].

Bardzo obiecujące wyniki uzyskano także dla układów żelazowych w uwodornieniu MBY prowadzonym w fazie ciekłej [89]. Autorzy wykazali że pojedyncze atomy żelaza wykazują wyższą aktywność niż nanocząstki metalu osadzone na nośniku z mezoporowatego azotku węgla. Uzyskano 88% selektywności do MBE przy 48 % konwersji substratu w warunkach 8 bar i 323 K.

Intensywne badania selektywnego katalitycznego uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu do 2-metylobut-3-en-2-olu w warunkach przepływowych są prowadzone od niedawna i wciąż trwają prace nad opracowaniem skutecznego zamiennika dla stosowanego na skalę przemysłową katalizatora Lindlara.

3.3. Katalityczne uwodornienie but-2-yno-1,4-diolu – droga do otrzymania wysokowartościowych produktów

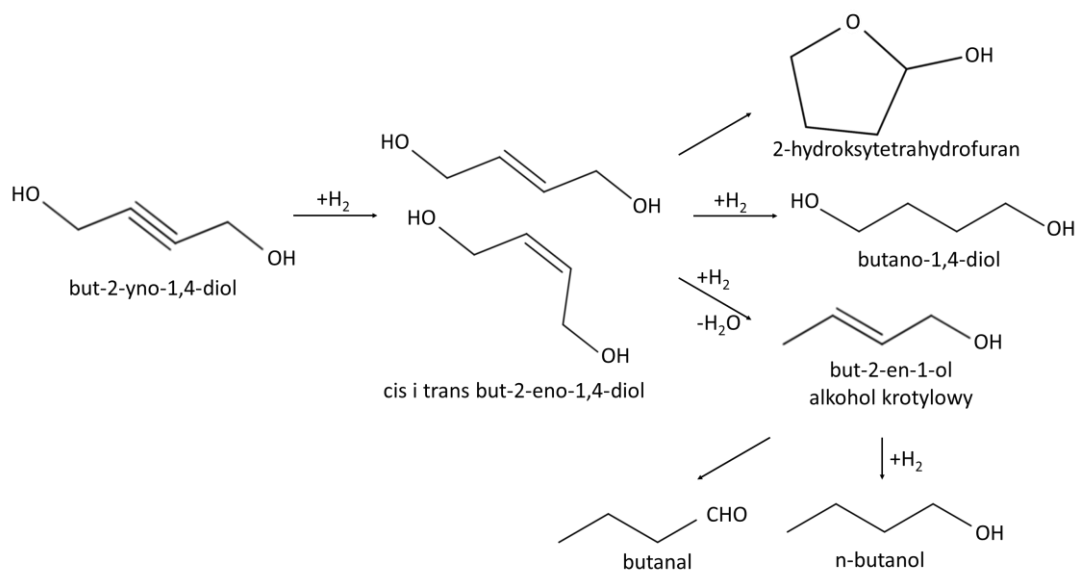
Katalityczne uwodornienie but-2-yno-1,4-diolu (BYD) jest procesem szeroko stosowanym w produkcji zarówno but-2-eno-1,4-diolu (BED), jak i butano-1,4-diolu (BAD). Głównym produktem pośrednim tej reakcji jest cis-but-2-eno-1,4-diol, który jest cennym substratem wykorzystywanym w syntezie wielu wysokowartościowych związków, takich jak insektycydy czy farmaceutyki, witamina A i B₆ (Rysunek 9) [90–95]. Natomiast drugi w kolejności produkt reakcji - butano-1,4-diol jest wykorzystywany w przemyśle polimerów w syntezie poliuretanów i poliestrów, w tym poli(tereftalanu butylenu) oraz w produkcji tetrahydrofuranu i γ -butyrolaktonu [91,92].



Rysunek 9. Zastosowania but-2-eno-1,4-diolu [90–93].

Jednak nie są to jedyne produkty uwodornienia but-2-yno-1,4-diolu, gdyż reakcja wykazuje się złożonym mechanizmem, spowodowanym obecnością kilku reakcji ubocznych. Uwodornienie BYD oprócz oczekiwanych uwodornionych alkoholi prowadzi również do innych produktów pochodzących z reakcji izomeryzacji i hydrogenolizy BED [91,96]. Katalitycznemu uwodornieniu alkoholi olefinowych do nasyconych analogów często towarzyszy migracja wiązań podwójnych i/lub izomeryzacja cis – trans. W tym przypadku reakcja przebiega w dwóch etapach: w pierwszym uwodornienie prowadzi do powstania BED, który w drugim etapie jest redukowany do BAD. Ponadto, obserwuje się powstawanie licznych produktów ubocznych uwodornienia BED, takich jak alkohol krotyłowy, n-butanal, n-butanol oraz hemiacetal, powstały w wyniku kondensacji γ -hydroksybutyraldehydu (Rysunek 10) [90,91].

3. Przegląd literatury



Rysunek 10. Ścieżka reakcyjna uwodornienia but-2-yno-1,4-diolu [91,96,97].

Uwodornienie but-2-yno-1,4-diolu do nasyconego alkoholu jest od dawna prowadzone wielkotonażowo z wykorzystaniem katalizatorów Ni (Nikiel Raneya) lub Ni-Cu przy wysokich ciśnieniach (250-300 bar) i temperaturach (353-443 K) [91,92]. W związku z wysokimi nakładami energetycznymi poszukuje się sposobów na umożliwienie przeprowadzenia reakcji w łagodniejszych warunkach [91]. Ponadto liczne produkty uboczne zmniejszają efektywność produkcji oczekiwanego związku. Analogicznie wyzwanie stoi w przypadku częściowego uwodornienia BYD, do którego stosuje się katalizator Lindlara. Ze względu na jego toksyczność, poszukuje się „zielonych” odpowiedników tego katalizatora, które pozwolą zachować wysoką selektywność do pożądaných produktów reakcji [90,94]. Zwiększenie selektywności w stosunku do produktu częściowego uwodornienia wiązania potrójnego w cząsteczce but-2-yno-1,4-diolu jest jednym z najważniejszych wyzwań w katalizie i stymuluje poszukiwania lepszych oraz bezpieczniejszych dla środowiska warunków do uzyskania pożądanego związku [94,96].

Obecnie badania częściowego uwodornienia BYD skupiają się na: obniżeniu temperatury i ciśnienia potrzebnych do prowadzenia procesu oraz zaprojektowaniu katalizatora o jak najniższej toksyczności, który umożliwi selektywne uzyskanie BED. Prace laboratoryjne nad usprawnieniem tej reakcji są prowadzone przede wszystkim z wykorzystaniem metali szlachetnych osadzonych na różnych nośnikach i głównie w układach okresowych [94,98]. Za punkt odniesienia mogą posłużyć badania przeprowadzone przez Musolino i innych [91] prezentujące zastosowanie Pd osadzonego na węglu aktywnym. Pozwoliły one na uzyskanie maksymalnie z około 85% selektywnością produktu niepełnego uwodornienia – BED przy konwersji substratu sięgającej 70%, w łagodnych warunkach 303 K i 1 bara. Użycie opisanych

warunków spowodowało jednak powstanie wielu produktów ubocznych, w tym: n-butanolu, 2-hydroksytetrahydrofuranu i alkoholu krotelowego.

Aby wytworzyć wydajne i selektywne katalizatory selektywnego uwodornienia BYD, opracowano wiele strategii dostrajania właściwości układów, w tym dopasowania nośnika, generując powstanie korzystnych oddziaływań metal-nośnik [94,99]. Za przykład wspomnianych badań może posłużyć praca [99], w ramach której zsyntezowano katalizator oparty na palladzie (0,2% wag.) osadzony na nośniku z biomasy bakteryjnej. Katalizator ten osiągnął konwersję na poziomie 75%. Dodatkowo porównano efektywność katalityczną, względem komercyjnie dostępnego katalizatora o 5% wag. Pd/Al₂O₃, który wyniósł 73%. Mimo zbliżonych wartości konwersji, komercyjny katalizator uzyskał jedynie 67% selektywności do but-2-eno-1,4-diolu, podczas gdy jego odpowiednik osiągnął 98% selektywności w warunkach 2 barów i 313 K [99].

Innym sposobem na poprawę właściwości jest wykorzystanie modyfikatorów. Między innymi użycie silnej zasady wobec 1% wag. Pd/SiO₂ pozwoliło na poprawę selektywności do pożądanego produktu (but-2-eno-1,4-diolu) jak i konwersji [100]. W autoklawie w ciągu 4h uzyskano BED z selektywnością prawie 100% przy konwersji substratu 95% pod ciśnieniem 20 bar i temperaturze 323 K. Podczas gdy katalizator oparty na niezmodyfikowanym SiO₂ uzyskał jedynie 65% selektywności do BED przy konwersji 43% w tych samych warunkach. Inną zaletą efektywnie przeprowadzonej modyfikacji było to, że układ wykazywał wysoką stabilność nawet przez 6 cykli katalitycznych [100].

Jednym z nielicznych doniesień literaturowych dotyczących uwodornienia but-2-yno-1,4-diolu z wykorzystaniem metali przejściowych, jak i wpływu dodatku drugiego metalu na przebieg reakcji, jest praca dotycząca zastosowania Ni/Al₂O₃ i bimetalicznych katalizatorów Ni-Fe/Al₂O₃ o różnej zawartości żelaza. 97% selektywności do BED przy niemal 100% konwersji substratu uzyskano dla katalizatora Ni-3Fe/Al₂O₃ w warunkach 40 barów i 393 K. Wykorzystanie Fe promowało zdolność redukowania aktywnego niklu, tworząc korzystny układ pomiędzy niklem a tlenkiem żelaza, stabilizujący aktywność katalizatora [81].

Na szczególną uwagę zasługują badania wykonane w ramach pracy Meng i Liang [94], w których wykorzystano układy przepływowo. Badania te skupiły się na zbadaniu wpływu dodatku Zn do układów Pt/CeO₂. Dodanie już małej ilości cynku pozwoliło na utworzenie stopów PtZn, które zmieniały sposób adsorpcji BED z silnego wiązania di-σ w Pt-Pt na słabe wiązanie π, co sprzyjało desorpcji BED z powierzchni katalizatora, hamując jego nadmierne uwodornienie. Jednakże nadmiar Zn w katalizatorze prowadził do blokowania aktywnych miejsc Pt. Przy pełnym

3. Przegląd literatury

przereagowaniu substratu, 85% selektywności do but-2-eno-1,4-diolu uzyskano w warunkach 10 barów i 353 K dla układu $\text{PtZn}_{0,5}/\text{CeO}_2$ [94].

Z kolei Kundra i inni [81] badali w różnych warunkach reakcji aktywność dwóch katalizatorów palladowych: palladu Lindlara i palladu naniesionego na mieszadło statyczne. Pozwoliło to na uzyskanie dla katalizatora Lindlara w najlepszych warunkach (373 K i 8 barów), 87% selektywności do but-2-eno-1,4-diolu przy 100% konwersji substratu.

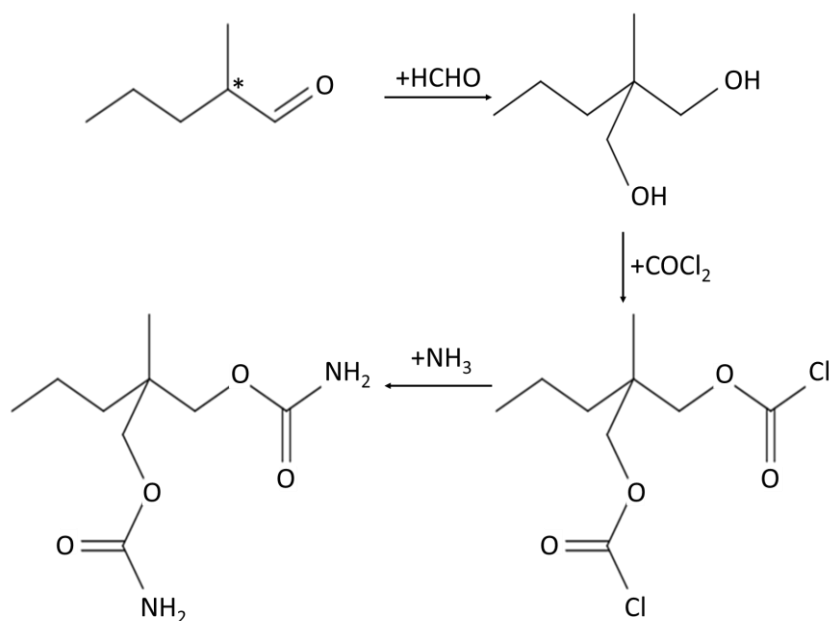
Kilka interesujących prac poświęcono badaniom wykorzystującym systemy przepływowe, jak i katalizatory oparte na metalach z grupy przejściowej (Ni) [81,93]. Za przykład może posłużyć praca [93] w której w celu zwiększenia selektywności niklu Raney'a w reakcji uwodornienia BYD do BED próbowano modyfikować katalizator dodaniem Si. Domieszkowanie krzemem pozwoliło na izolację miejsc aktywnych i modyfikację elektronową, prowadzącą do zmiany siły adsorpcji substratu but-2-yno-1,4-diolu na powierzchni katalizatora. Umożliwiło to otrzymanie BED z selektywnością 89,7% przy konwersji substratu 35,7% pod ciśnieniem 30 barów i w temperaturze 363 K [93]. W innej pracy, o zbliżonej tematyce, wykorzystano mieszadło statyczne, na które napyłono nanocząstki niklu [81]. Dzięki dobraniu odpowiednich warunków reakcji, uzyskano analogiczną selektywność do nienasyconego diolu (98%) ponadto uzyskując wyższą konwersję BYD (84%), kosztem jednak wyższych nakładów energetycznych wynikających z wysokiego ciśnienia (24 barów) i temperatury (393 K) [81].

Liczba prac dotyczących katalitycznego uwodornienia but-2-yno-1,4-diolu jest znikoma, szczególnie w układach przepływowych. Jednak mogą stanowić one punkt wyjścia do zaprojektowania i wykorzystania katalizatorów mogących znaleźć praktyczne zastosowanie w selektywnym uwodornieniu alkinoli do enoli, które jest jednym z najważniejszych procesów w przemyśle chemicznym [94].

3.4. 2-metylopent-2-enal jako substrat w syntezie związków wysokowartościowych

Chemoselektywne katalityczne uwodornienie nienasyconych aldehydów i ketonów ma szerokie zastosowanie w przemyśle, pozwalając na uzyskanie związków o różnym zastosowaniu [1]. 2-metylopent-2-enal (MPEA) zalicza się do związków, w których selektywne uwodornienie jednego z wiązań podwójnych w cząsteczce (C=C lub C=O) prowadzi do powstania produktów o wysokim potencjale. Chemoselektywne uwodornienie wiązania C=O prowadzi do utworzenia nienasyconego alkoholu, który znajduje zastosowanie głównie jako składnik zapachowy w produkcji perfum. Natomiast uwodornienie wiązania C=C prowadzi do powstania prekursora w syntezie produktu o wartości dodanej – 2-metylopentanal [1,101,102].

2-metylopentanal (MPAA) to bezbarwna ciecz, która jest stosowana jako środek aromatyzujący i co ważniejsze stanowi istotny półprodukt w produkcji barwników, żywic i leków [102–104]. Został zidentyfikowany jako lotny składnik surowego mięsa drobiowego, wołowego i wieprzowego, dlatego wykorzystuje się go właśnie w tych produktach jako składnik aromatów [105]. Kluczowym zastosowaniem tego aldehydu jest wykorzystanie go jako substratu do produkcji środka przeciwlękowego i uspokajającego, meprobamatu (Rysunek 11) [102].



Rysunek 11. Synteza meprobamatu z 2-metylopentanal [102].

Meprobamat stosowany od wczesnych lat pięćdziesiątych XX wieku, jest zaklasyfikowany jako łagodny środek uspokajający. Używano go jeszcze przed wdrożeniem do praktyki medycznej benzodiazepin i szybko stał się bardzo popularny w opiece psychiatrycznej. W pierwszych dziesięciu latach od wprowadzenia został przypisany około 500 milionów razy

3. Przegląd literatury

[102,106]. Meprobramat jest metabolitem działającego ośrodkowo preparatu zwiotczającego mięśnie, karisoprodolu. Dokładny mechanizm działania tego leku nie jest znany, jednak jego wpływ na organizm jest bardziej zbliżony do działania barbituranów niż benzodiazepin, ale o krótszym działaniu. Dlatego związek ten jest stosowany przede wszystkim jako środek anksjolityczny w ciągu dnia w leczeniu stanów lękowych związanych z codziennym, zwykłym i powszechnym stresem [102,106,107].

Innym produktem, który można uzyskać w wyniku chemoselektywnego uwodornienia wiązania C=O w MPEA, jest 2-metylopent-2-en-1-ol (MPEO). Podobnie jak inne alkohole nienasycone jest on niezwykle przydatny w szerokim zakresie zastosowań przemysłowych, zwłaszcza w chemii precyzyjnej, środkach farmaceutycznych, a głównie zapachowych [108].

Innym istotnym związkiem, produktem pełnego uwodornienia 2-metylopent-2-enalu jest 2-metylopentan-1-ol (MPAO). Znalazł on zastosowanie jako rozpuszczalnik oraz jako wypełniacz rozpuszczalników i środek zmniejszający lepkość roztworów [103,109].

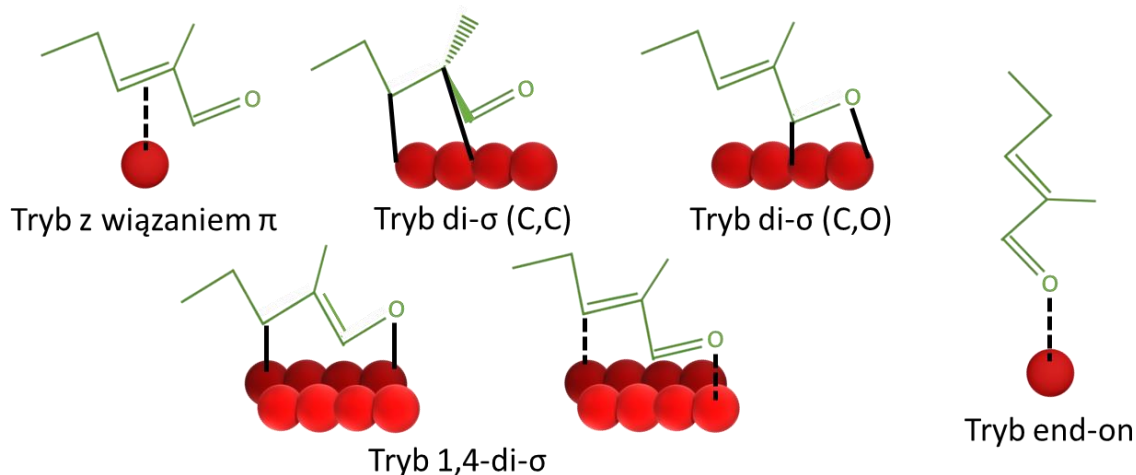
Dlatego tak ważne jest zbadanie potencjalnych układów katalitycznych wykazujących możliwość otrzymania tego typu wysokowartościowych chemikaliów.

3.4.1. Chemoselektywne uwodornienie α,β -nienasyconego aldehydu - sterowanie uwodornieniem 2-metylopent-2-enalu

Chemoselektywne uwodornienie 2-metylopent-2-enalu nie jest łatwe, ponieważ związek ten jest aldehydem α -nienasyconym, który posiada dwa sprzężone wiązania podwójne C=O i C=C, które mogą ulec uwodornieniu. Zarówno na podstawie danych termodynamicznych (energia wiązania wynosi 715 kJ mol^{-1} dla C=O i 615 kJ mol^{-1} dla C=C) jak i kinetycznych wiązanie C=C jest bardziej wrażliwe i podatne na redukcję niż C=O [1,6,7,30,41,110,111].

W przemyśle, do tej transformacji stosowane są donory wodorkowe, takie jak LiAlH_4 i NaBH_4 , których zastosowanie gwarantuje uzyskanie wysokiej selektywności do nienasyconych alkoholi. Jako katalizatory stosowane są układy oparte na Cu-Cr, które ze względu na swój skład, mają negatywny wpływ na środowisko [1,112]. Ponadto rozpuszczalniki, takie jak m.in. n-heksan, cykloheksan czy nawet benzen, i późniejsze ich rozdzielanie generują znaczący wzrost kosztów produkcji [6,112,113]. W związku z tym, chemoselektywne uwodornienie α -nienasyconych aldehydów przy użyciu katalizatorów metalicznych grupy VIII wydaje się być łagodnym, wydajnym i relatywnie prostym rozwiązaniem, które jest postrzegane jako bardziej zrównoważona droga produkcji tych wysokowartościowych substancji chemicznych, względem obecnie szeroko stosowanych metod [1,6,110,112]. Jednakże ze względu na silne właściwości

uwodorniające tych metali, ich zastosowanie jako katalizatorów nie zawsze prowadzi do powstawania z dużą wydajnością produktów chemoselektywnego uwodornienia.

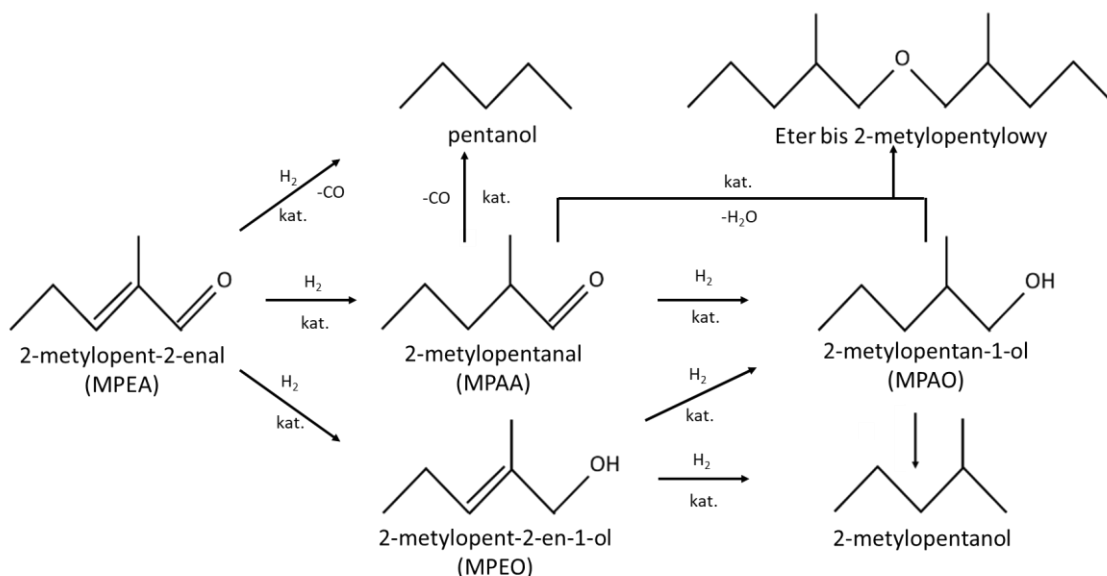


Rysunek 12. Wzorce adsorpcji 2-metylopent-2-enalu na nanocząstkach metali i pojedynczych atomach [1].

Pomimo szeroko zakrojonych badań, nadal istnieją przeszkody w opracowaniu wydajnych heterogenicznych układów katalitycznych do selektywnego uwodornienia nienasyconych aldehydów. Wynika to z różnic w sposobie adsorpcji nienasyconych aldehydów na katalizatorach, zależnych od rodzaju metali aktywnych, wielkości nanocząstek oraz stopnia dyspersji fazy metalicznej, a także dostępnych dla reagentów faz metalicznych [1]. Na przykład, na rozległej powierzchni Pt(1 1 1), wiązania C=C lub C=O mogą być adsorbowane według trybu di- σ lub π . Wiązanie C=O może być również adsorbowane poprzez tryb end-on. Ponadto grupy C=C i C=O są sprzężone w jednej cząsteczce i mogą być koadsorbowane przyjmując tryby 1,4-di- σ [114]. Wszystkie wymienione formy adsorpcji zostały zaprezentowane na Rysunku 12.

Katalityczne, chemoselektywne uwodornienie 2-metylopent-2-enalu prowadzi do utworzenia dwóch pożądanych produktów: nasyconego aldehydu i nienasyconego alkoholu (Rysunek 13). Ważnym aspektem pogarszającym selektywność do pożądanych produktów uwodornienia jednego z wiązań nienasyconych w cząsteczce substratu są inne konkurencyjne reakcje, w tym dehydrogenacja, izomeryzacja i sprzężanie pomiędzy półproduktami uwodornienia, a także hydrodeoksygenacja i dekarbonylacja, jak to zostało zaprezentowane na Rysunku 13 [1,6]. Wśród typów adsorpcji, tryb C=C di- σ i tryb 1,4-di- σ prowadzą do nasycenia grupy C=C, podczas gdy tryb C=O di- σ jest podatny na reakcję uboczną dekarbonylacji [114]. Dlatego selektywne uwodornienie α -nienasyconych aldehydów, jak 2-metylo-2-pentalu, jest idealnym przypadkiem do badania zależności struktura-aktywność w katalizie heterogenicznej.

3. Przegląd literatury



Rysunek 13. Schemat reakcji uwodornienia 2-metylopent-2-enalu wraz z potencjalnymi reakcjami następczymi [6,115].

Zasadniczo istnieją trzy podstawowe sposoby uwodornienia wiązania C=O, a tym samym otrzymania nienasyconego alkoholu. Pierwszym jest zahamowanie adsorpcji wiązania C=C na powierzchni katalizatora. Można to osiągnąć poprzez zwiększenie oddziaływań odpychających elektronów z powierzchnią wykorzystując metale o bardziej rozciągniętych orbitalach d, takich jak osm lub iryd, lub zwiększenie obecności powierzchni (111) fazy metalicznej, a także użycie nośnika o wysokiej gęstości elektronowej (np. grafitu). Drugim sposobem jest sprzyjanie oddziaływaniu wiązania C=O z powierzchnią katalizatora za pomocą centrów kwasowych Lewisa, obecnych na przykład w częściowo redukowalnych tlenkach: TiO_2 lub CeO_2 , w których nowe centra kwasowe mogą być tworzone przez luki tlenowe. Ostatnim sposobem jest połączenie obu wspomnianych strategii, faworyzującej adsorpcję C=O i jednocześnie hamującej adsorpcję C=C. Można to osiągnąć łącząc metale o różnej elektroujemności, co sprzyja odpychaniu elektronowemu w stosunku do adsorpcji C=C, na korzyść oddziaływania z wiązaniem C=O [110,116].

W związku z tym, na selektywność w uwodornieniu nienasyconych aldehydów mają wpływ dwa główne czynniki: sposób adsorpcji nienasyconego aldehydu oraz desorpcja nienasyconego alkoholu lub nasyconego aldehydu. Łatwa desorpcja pożądanego produktu jest konieczna, aby zapobiec nadmiernemu uwodornieniu do nasyconego alkoholu [53]. Większość badań koncentruje się na adsorpcji nienasyconego aldehydu, jako kluczowym parametrze do dostrajania selektywności. Do zaprojektowania trybu adsorpcji nienasyconych aldehydów można wykorzystać kilka podejść: efekty ograniczające i steryczne; ligandy oraz domieszki nieaktywne i elektronową modyfikację powierzchni [6].

Strategia badawcza polega na całkowitym lub częściowym zahamowaniu adsorpcji jednego z wiązań poprzez utrudnienie jego kontaktu z powierzchnią [117–119]. W nienasyconych aldehydach, wiązanie C=C jest zwykle zlokalizowane w środku cząsteczki, podczas gdy wiązanie C=O jest zawsze terminalne i geometrycznie nieograniczone. Tworząc katalizatory, w których miejsca aktywne (np. nanocząstki metali) są zamknięte w porach lub zagłębieniach nośnika, wiązanie C=C może być sterycznie odepchnięte od powierzchni, powodując preferencyjną adsorbpcję wiązania C=O i reakcję. Dostrajanie wielkości porów i samych nanocząstek jest kluczowym aspektem w projektowaniu katalizatorów, co wykazano w przypadku zeolitów i szkieletów metaloorganicznych [6,117–119].

Zastosowanie ligandów jest strategią, która opiera się na tej samej zasadzie częściowego lub całkowitego hamowania adsorpcji konkretnego wiązania. Wysokie pokrycie ligandami lub silnie związanymi innymi cząsteczkami może sterycznie zapobiegać adsorpcji konkretnych wiązań w miejscach aktywnych, co skutkuje wyższą selektywnością do konkretnego produktu [6,41,120].

Elektronowa modyfikacja powierzchni jest kolejną strategią poprawy selektywności. Modyfikację katalizatorów monometalicznych można uzyskać między innymi poprzez zastosowanie konkretnego nośnika, np. nanorurek i nanowłókien węglowych, nośników tlenkowych. W katalizatorach monometalicznych tworzenie miejsc elektrofilowych dla selektywnej adsorpcji wiązania C=O jest możliwe przede wszystkim poprzez zwiększenie kwasowości nośników (centra kwasowe Lewisa) [121], tworzenie wakantów tlenowych w redukowalnych nośnikach tlenków metali (np. TiO_2) [122] lub stosując promotory (np. chlorki, bromki) [41,111,112]. W katalizatorach bimetalicznych, właściwości elektronowe aktywnego metalu są modyfikowane poprzez transfer elektronów. Katalizatory bimetaliczne mają potencjał do osiągnięcia optymalnej równowagi między aktywnością a selektywnością w uwodornianiu wielu różnych klas związków chemicznych, takich jak alkiny, alkeny, iminy i związki karbonylowe [6]. Obecność drugiego metalu może zwiększyć selektywność poprzez efekty elektronowe i geometryczne [6,112]. Między innymi różne powierzchnie metali mogą promować adsorbpcję nienasyconego aldehydu poprzez jego wiązanie C=O, w szczególności poprzez elektronową modyfikację powierzchni i tworzenie miejsc elektrofilowych [6,110]. Fundamentalne zrozumienie i wykorzystanie tych zmiennych pozostaje jednak wyzwaniem ze względu na strukturalne i chemiczne złożoności nieodłącznie związane z układami bimetalicznymi. Dalsze komplikacje wynikają z dynamicznego charakteru składu powierzchni i morfologii w warunkach reakcji, takich jak odwrotna segregacja powierzchniowa, w odpowiedzi na różne obróbki wstępne i środowiska reaktywne, które mają kluczowy wpływ

3. Przegląd literatury

na końcowy efekt katalityczny [5,112]. W związku z tym, mechanizmy dzięki którym katalizatory bimetaliczne uzyskują zwiększoną selektywność, nie zostały jeszcze całkowicie odkryte [112].

Wiele powierzchni monometalicznych o wysokiej selektywności, jak np. Cu, Ag i Au, ma ograniczoną zdolność do dysocjacji H_2 [6,123]. Co więcej, atomy wodoru są słabo związane z tymi metalami, więc desorpcja wodoru często zachodzi w temperaturach niższych niż wymagane do uwodornienia. Z drugiej strony, reaktywne, ale mniej selektywne metale, takie jak Pt i Pd, mogą łatwo dysocjować H_2 , a temperatura rekombinacji i desorpcji wodoru jest w rezultacie wyższa [6,124]. Oczywiście możliwe jest osiągnięcie dysocjacji H_2 na monometalicznych katalizatorach Cu, Ag i Au, przede wszystkim poprzez silną interakcję z nośnikami z tlenków metali lub przy bardzo wysokich ciśnieniach [125]. Jednakże, ich aktywność pozostaje ograniczona w porównaniu z innymi metalami, a ich promowanie za pomocą bardziej reaktywnych metali jest rozważane jako strategia zwiększenia aktywności układów katalitycznych [6,125].

Przy projektowaniu reakcji należy również wziąć pod uwagę inne czynniki związane z układem katalitycznym, takie jak dobór odpowiedniego rozpuszczalnika. Rozpuszczalnik jest ważny nie tylko ze względu na fakt potencjalnego tworzenia się acetalu, ale także dlatego, że może wpływać na selektywność i szybkość uwodornienia. Ogólnie rzecz biorąc, im wyższa polarność rozpuszczalnika, tym wyższe są szybkości uwodornienia, ze względu na wzrost rozpuszczalności H_2 w rozpuszczalniku [110].

4. Cel i zakres pracy

Niezwykle ważnym aspektem współczesnej katalizy jest projektowanie opłacalnych ekonomicznie, dobrze zdefiniowanych, wydajnych i przyjaznych dla środowiska materiałów, które pozwalają na uzyskanie pożądaných produktów chemicznych z najwyższą selektywnością. Atrybuty te są niezwykle istotne w wielu gałęziach przemysłu, szczególnie w branży farmaceutycznej. Ponadto wdrażanie reakcji katalitycznych w trybie przepływowym jest uważane za jedną z najbardziej strategicznych innowacji w dziedzinie projektowania metod produkcji.

Celem pracy było stworzenie podstaw syntezy nowych i łatwo dostępnych nanokatalizatorów do produkcji półproduktów farmaceutycznych (prekursorów leków i witamin) w trybie przepływowym. Przebieg badań podzielono na kolejne etapy, które można przedstawić jako zbiór celów pośrednich:

- Opracowanie skutecznych metod syntezy katalizatorów o różnej zawartości fazy metalicznej, opartych na palladzie i łatwo dostępnych metalach przejściowych (Cu, Co, Fe) osadzonych na nośniku węglowym, zaszczepionych na żywicy polimerowej lub w postaci materiałów hydrotalcytowych.
- Charakterystyka metodami fizykochemicznymi otrzymanych katalizatorów z wykorzystaniem różnych technik, w celu zrozumienia ich struktury.
- Określenie wpływu warunków redukcji katalizatora przed reakcją na jego zachowanie katalityczne w reakcji selektywnego uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu.
- Wyznaczenie optymalnych warunków ciśnienia i temperatury dla poszczególnych procesów katalitycznych poprzez zbadanie wpływu tych parametrów na aktywność i selektywność katalizatorów w reakcjach selektywnego uwodornienia w trybie przepływowym.
- Zbadanie zależności pomiędzy strukturą układów katalitycznych, a ich reaktywnością w reakcjach częściowego uwodornienia dwóch alkoholi oraz chemoselektywnego uwodornienia nienasyconego aldehydu w trybie przepływowym, do produktów o znaczeniu w syntezie związków o wartości dodanej.

5. Część doświadczalna

Synteza i analiza fizykochemiczna katalizatorów została przeprowadzona zarówno w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk jak i, w ramach współpracy z naukowcami z Centrum Badań i Edukacji ORLEN Unipetrol w Litwinowie oraz z Zakładu Technologii Chemicznej Politechniki Warszawskiej.

W przypadkach gdy materiał nie został otrzymany lub scharakteryzowany w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk odpowiednia informacja znajduje się w stosownym paragrafie.

5.1. Rodzaje katalizatorów wykorzystywanych w badaniach oraz metodyka ich otrzymywania

5.1.1. Metodyka otrzymywania katalizatorów opartych na żywicy polimerowej

Katalizatory otrzymane metodą zaszczepienia nanocząstek metalu na powierzchni żywicy polimerowej Tentagel-S-NH₂ (Rapp Polymere GmbH), oznaczonej w dalszej części pracy jako TSNH₂, zostały przedstawione jako:

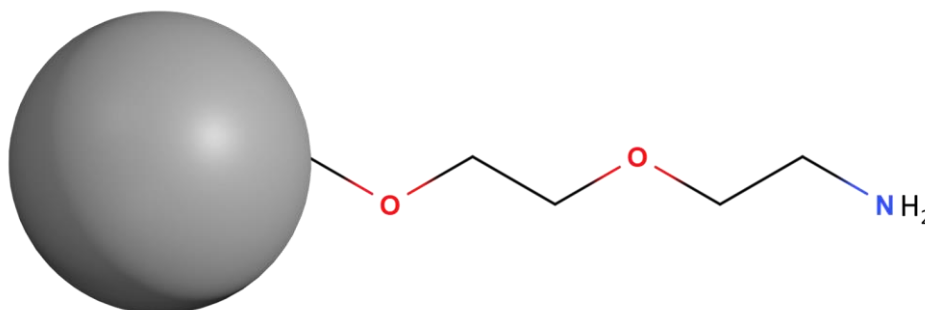
X% wag. Me/TSNH₂

Gdzie:

X% wag. - procent wagowy fazy aktywnej

Me – metal będący fazą aktywną (Pd)

Wykorzystany materiał polimerowy TSNH₂ występuje w postaci białego proszku o średnicy cząstek 130 μm i zawartości N 0,20 – 0,35 mmol/g. Jest to komercyjnie dostępny polimer na bazie glikolu, zawierający pierwszorzędową grupę aminową (Rysunek 14).



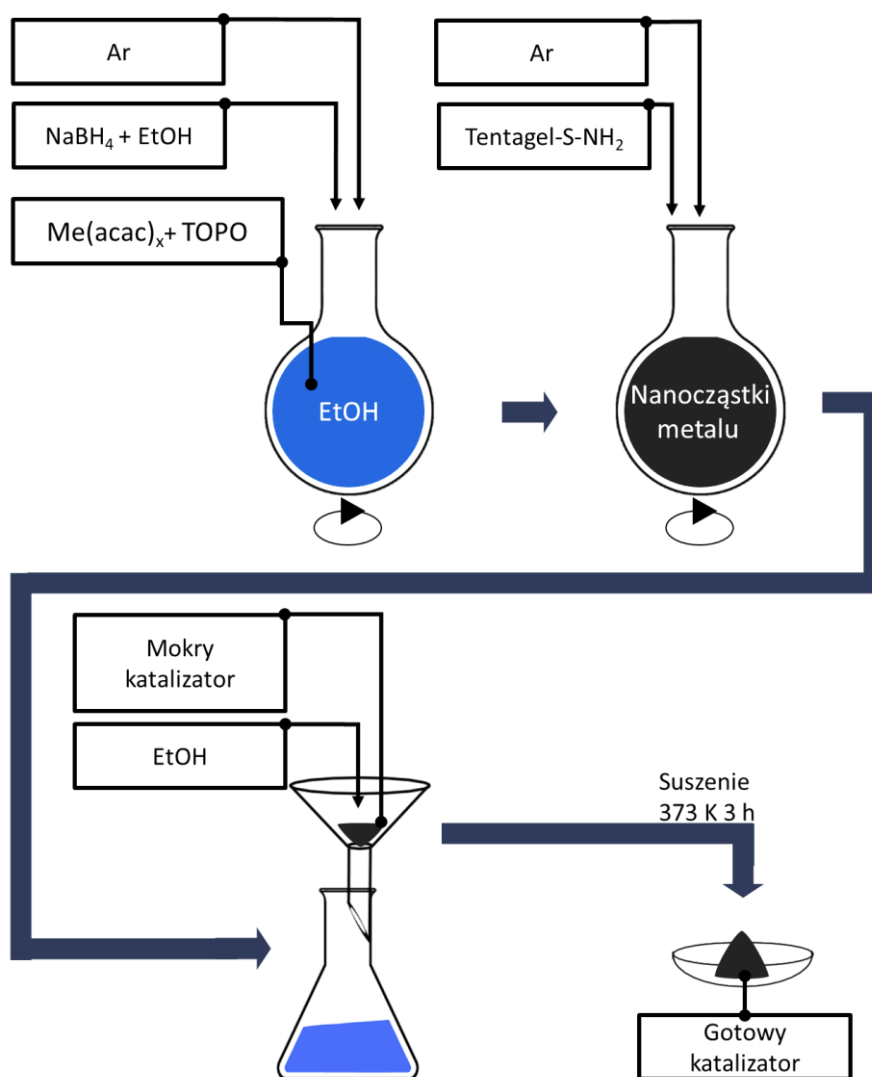
Rysunek 14. Struktura żywicy polimerowej Tentagel-S-NH₂.

Synteza katalizatorów metalicznych składała się z dwóch etapów prowadzonych w pojedynczej kolbie okrągłodennej, w atmosferze argonu (Rysunek 15). W pierwszym etapie

syntezy, w wyniku powolnego wkraplania etanolowego (EtOH) roztworu borowodorku sodu (NaBH_4) do mieszaniny prekursora metalu – soli acetyloacetonianu ($\text{Me}(\text{acac})_x$) oraz środka stabilizującego – trioktylofosfiny (TOPO) rozpuszczonego w etanolu, otrzymywano nanocząstki metalu.

Tworzenie nanocząstek trwało 5 minut dla Pd. W efekcie ciągłego mieszania, przy pomocy mieszadła magnetycznego, połączonego z wkraplaniem roztworu NaBH_4 , mieszanina zawierająca sól palladu stopniowo zmieniała swój kolor z pomarańczowego na czarny.

W następnym etapie, zadana ilość materiału polimerowego była wprowadzana do kolby zawierającej etanolową zawiesinę nanocząstek metalu. Tak otrzymana mieszanina była poddawana ciągłemu mieszaniu w temperaturze pokojowej przez 48 h (1000 obrotów na minutę). Uzyskany materiał został poddany kilkukrotnemu płukaniu EtOH, filtracji i suszeniu w temperaturze 373 K przez 3 h. Schemat procesu został zaprezentowany na Rysunku 15.



Rysunek 15. Metodyka otrzymywania katalizatora polimerowego.

5. Część doświadczalna

W ten sposób otrzymano katalizator:

- 2.2% wag. Pd/TSNH₂

5.1.2. Metodyka otrzymywania katalizatorów opartych na γ -Al₂O₃

W ramach pracy zsynezowano również katalizatory oparte na γ -Al₂O₃ oznaczono zgodnie z poniższą zasadą:

X% wag. Me/Al₂O₃(T,t)

gdzie:

X% wag. - procent wagowy fazy aktywnej

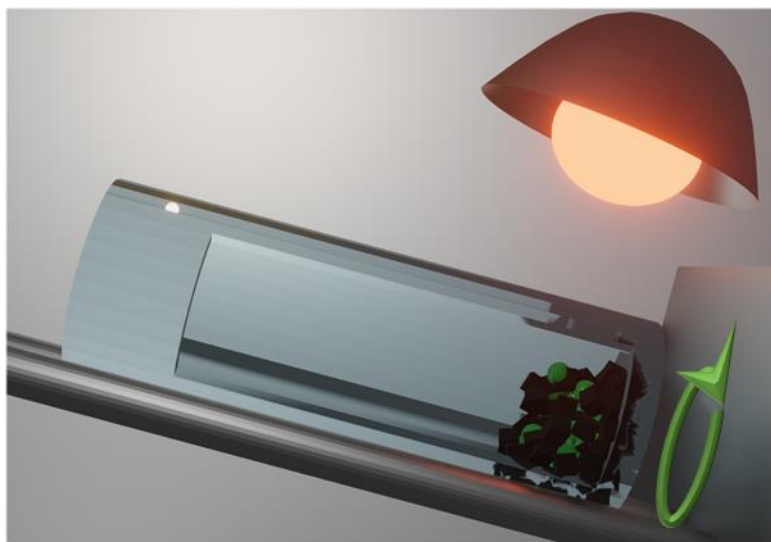
Me – metal będący fazą aktywną (Pd)

T – temperatura prowadzenia procesu redukcji [K]

t – czas prowadzenia redukcji katalizatora [h]

W syntezie katalizatora palladowego, jako nośnik został wykorzystany komercyjnie dostępny materiał γ -Al₂O₃ Puralox seria SCCa (Sasol), o wysokiej czystości. Syntezę prowadzono metodą impregnacji kapilarnej (z ang. *incipient wetness impregnation*) z użyciem wodnego roztworu azotanu palladu (II) Pd(NO₃)₂·2H₂O, którego ilość została dobrana w taki sposób, by zawartość metalu odpowiadała wyliczonemu procentowemu udziałowi masy względem całego katalizatora. Natomiast ilość użytego rozpuszczalnika, w tym przypadku wody, została dobrana do objętości porów nośnika z 10% nadmiarem.

Do zlewki z odważonym γ -Al₂O₃ dodawano przygotowany roztwór soli azotanu palladu(II). W celu zapewnienia równomiernego kontaktu nośnika z roztworem, zlewkę z katalizatorem umieszczano w specjalnie skonstruowanym urządzeniu pozwalającym na nieprzerwane mieszanie z dostarczaniem stałej porcji promieniowania cieplnego, w postaci lampy promiennikowej. Preparat pod kątem 60° obracał się z regulowaną prędkością przy jednoczesnym ogrzewaniu. Proces mieszania i suszenia trwał 24 h. Schemat urządzenia przeznaczonego do impregnacji kapilarnej został przedstawiony na Rysunku 16.



Rysunek 16. Wizualizacja urządzenia przeznaczonego do syntezy katalizatora metodą impregnacji kapilarnej.

Tak otrzymany materiał, był kalcynowany w przepływie powietrza w temperaturze 773 K przez 3 h, a następnie podzielony na dwie porcje i zredukowany w przepływie 10% H₂/Ar w temperaturze 673 K przez 3 h lub w temperaturze 873 K przez 17 h.

W zależności od procedury zastosowanej podczas redukcji, uzyskane katalizatory w dalszej części pracy zostały oznaczone jako:

- 1% wag. Pd/Al₂O₃(673K,3h)
- 1% wag. Pd/Al₂O₃(873K,17h)

5.1.3. Metodyka otrzymywania katalizatorów opartych na węglu aktywnym

Katalizatory oparte na węglu aktywnym CNR115 otrzymane w ramach niniejszej pracy oznaczono zgodnie z zasadą przedstawioną poniżej:

X% wag. Me/CNR115

gdzie:

X% wag. - procent wagowy fazy aktywnej

Me – metal będący fazą aktywną (np. Cu, Co, Fe)

W ramach pracy, jako nośnik fazy aktywnej, wykorzystano komercyjnie dostępny węgiel aktywny Norit® CNR115 (Cabot Corporation), oznaczony w skrócie CNR115, który charakteryzuje się wysoką liczbą mezoporów i amorficzną strukturą.

5. Część doświadczalna

W ramach wstępnej obórki, węgiel został rozdrobniony w moździerzu agatowym, a następnie przesiany do wielkości ziaren pomiędzy 0,63 – 0,02 mm, która finalnie pozwoliła na swobodną analizę materiału przy pomocy urządzeń pomiarowych, w tym przeprowadzeniu testów katalitycznych. W celu usunięcia pozostałej frakcji pylistej, materiał węglowy był przepłukiwany wodą demineralizowaną.

Synteza katalizatorów opartych na węglu aktywnym została przeprowadzona przy użyciu impregnacji kapilarnej przeprowadzonej na węglu aktywnym CNR115 z wykorzystaniem soli azotanowych odpowiednich metali. Metodologia tego procesu została opisana w podpunkcie 5.1.2.

Zaimpregnowane materiały zostały poddane procesowi redukcji w przepływie 10% H₂/Ar, której warunki zostały określone na podstawie badań temperaturowo-programowanej redukcji. Lista otrzymanych w ten sposób katalizatorów została zaprezentowana w Tabeli 1.

Tabela 1. Wykaz katalizatorów opartych na nośniku węglowym.

Katalizator
Wykorzystany prekursor: Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O
Redukowane w temperaturze: 823 K
2% wag. Cu/CNR115
6% wag. Cu/CNR115
10% wag. Cu/CNR115
14% wag. Cu/CNR115
Wykorzystany prekursor: Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O
Redukowane w temperaturze: 800 K przez 3h
2% wag. Co/CNR115
6% wag. Co/CNR115
10% wag. Co/CNR115
14% wag. Co/CNR115
Wykorzystany prekursor: Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O
Redukowane w temperaturze: 800 K przez 3h
2% wag. Fe/CNR115
6% wag. Fe/CNR115
10% wag. Fe/CNR115
14% wag. Fe/CNR115

5.1.4. Metodyka otrzymywania katalizatorów hydrotalcytowych

Synteza katalizatorów hydrotalcytowych została wykonana w Centrum Badań i Edukacji Orlen Unipetrol w Litwinowie w zespole pod kierownictwem dr Jaroslava Kocika.

W dalszej części pracy oznaczono je w następujący sposób:

M₁ M₂ M₃ (X:Y:Z)

M₁, M₂, M₃ – metale wprowadzony do struktury hydrotalcytu (M₁=Cu, M₂=Zn, M₃=Al)

X, Y, Z – stosunek molowy pierwiastków w strukturze hydrotalcytu

Materiały te zostały otrzymane przy użyciu metody współstrącania w komercyjnie dostępnym reaktorze szklanym (Syrris Globe), wyposażonym w mieszadło wałowe i pozwalającym na kontrolę pH oraz temperatury. W pierwszym etapie syntezy, przygotowano roztwór soli azotanowych odpowiednich metali, tak by stężenie metali sumarycznie wyniosło 1 mol/l. Równocześnie przygotowano wodny roztwór K₂CO₃ (0,2 mol/l) i KOH (2 mol/l). Następnie oba te roztwory równocześnie dodano do reaktora zawierającego roztwór soli azotanowych metali. Współstrącanie przebiegało przy pH 9,5 i temperaturze 333 K z intensywnym mieszaniem przez godzinę, po czym stały produkt został odseparowany przy pomocy prasy filtracyjnej i kilkakrotnie przepłukany wodą w celu usunięcia jonów sodu.

Procesy kalcynacji i redukcji materiałów na bazie hydrotalcytów zostały dostosowane w zależności od ich składu. Lista zarówno katalizatorów hydrotalcytowych, jak ich warunki traktowania przed reakcją zostały przedstawione w Tabeli 2.

Tabela 2. Wykaz materiałów na bazie hydrotalcytów.

Katalizator
Kalcynacja: 773 K przez 3 h
Redukcja: 673K w strumieniu 10% H ₂ /Ar przez 3 h
CuZnAl 0.5:1:1
CuZnAl 1:1:1
CuZnAl 2:1:1

5. Część doświadczalna

5.2. Charakterystyka fizykochemiczna katalizatorów

5.2.1. Analiza elementarna

Analiza elementarna została wykonana dla katalizatorów opartych na bazie TSNH_2 oraz dla materiałów hydrotalcytowych.

W celu przeprowadzenia ilościowej analizy elementarnej dla katalizatorów opartych na nośniku polimerowym wykorzystano spektrometrię absorpcji atomowej (AAS – z ang. *Atomic Absorption Spectrometry*) oraz optyczną spektrometrię emisyjną z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES – z ang. *Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry*).

Pomiary układów zawierających żywicę polimerową zostały przeprowadzone w Mennicy Skarbowej w Warszawie.

Ilościowy skład chemiczny hydrotalcytów został zmierzony przy pomocy aparatu ICP-OES Agilent 725 (Agilent, USA). Około 0,200 g badanej próbki rozpuszczono w wodnym roztworze H_2SO_4 (1:1), a następnie ogrzano. W kolejnym kroku próbkę schładzano i rozcieńczano wodą oraz ponownie ogrzano do temperatury 373 K przez kilka minut. Otrzymany roztwór przenoszono do kolby miarowej i mierzono w aparacie, przy pomocy detektora CCD (z ang. *Charge Coupled Device*).

Wszystkie pomiary dla układów hydrotalcytowych zostały wykonane w Centrum Badań i Edukacji ORLEN Unipetrol w Litwinowie.

5.2.2. Analiza stabilności termicznej

Analiza termogravimetryczna (TGA – z ang. *ThermoGravimetric Analyses*) została wykonana dla materiałów hydrotalcytowych, przy pomocy aparatu TGA Discovery series (Waters, USA) wyposażonego w spektrometr mas (Pfeiffer Vacuum, Niemcy). W każdym przypadku około 0,015 g próbki umieszczano w otwartym tyglu z tlenku glinu i ogrzewano od 313 K do 1173 K z narostem 10 K min^{-1} w strumieniu 20 ml N_2 na minutę.

Analiza ta została przeprowadzona w Centrum Badań i Edukacji ORLEN Unipetrol w Litwinowie.

5.2.3. Pomiary metodą temperaturowo-programowanej redukcji

Temperaturowo-programowana redukcja (TPR – z ang. *Temperature-Programmed Reduction*) została przeprowadzona w atmosferze mieszanki redukującej – 10% H_2/Ar , w szklanym układzie przepływowym wyposażonym w detektor ciepłno przewodnościowy -

katarometr (TCD – z ang. *Thermal Conductivity Detector*). Badanie prowadzono zwykle z narostem temperatury 10 K min^{-1} .

Otrzymane w ten sposób profile TPR pozwoliły określić warunki redukcji katalizatorów i oszacować stopień ich zredukowania.

5.2.4. Ocena morfologii i struktury z zastosowaniem skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej

Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM – z ang. *Transmission-Electron Microscopy*) oraz skaningowa transmisyjna mikroskopia elektronowa (STEM – z ang. *Scanning Transmission Electron Microscopy*) pozwoliły na zbadanie morfologii powierzchni oraz kształtu i rozmiaru pojedynczych ziaren materiału, a także określenie średniej wielkości cząstek fazy aktywnej.

Eksperymenty te przeprowadzono przy użyciu dwóch urządzeń:

- Dla Pd/Al₂O₃, Me/CNR115 i materiałów opartych na hydrotalcytach – badania prowadzono przy użyciu mikroskopu elektronowego JEM-100CXII (JEOL, Japonia) pracującego przy napięciu 100 keV. Próbkę przygotowano przez jej rozdyspergowanie w czystym alkoholu przy użyciu myjki ultradźwiękowej. Następnie kropla uzyskanej w ten sposób zawiesiny była umieszczana na włóknach węglowych na siatkach miedzianych.
- W przypadku Pd/TSNH₂ – używano mikroskopu elektronowego Titan G2 60–300 kV (FEI, Japonia) Badania mikroskopowe katalizatorów przeprowadzono przy napięciu przyspieszającym wiązki elektronów równym 300 kV. Przed analizą, przy użyciu myjki ultradźwiękowej, próbki zostały rozdyspergowane w czystym alkoholu, a następnie kropla powstałej zawiesiny była umieszczana na włóknach węglowych na siatkach miedzianych.

Pomiary zostały wykonane częściowo przez dr Grzegorza Słowika na Uniwersytecie Marii Skłodowskiej Curie w Lublinie oraz przez mgr. inż. Krzysztofa Matusa na Politechnice Śląskiej w Gliwicach.

5.2.5. Analiza katalizatorów metodą dyfrakcji promieni X

Pomiary metodą rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej (XRD – z ang. *powder X-Ray Diffraction*) zostały przeprowadzone przy użyciu aparatu Rigaku-Denki (Tokio, Japonia) zasilanego napięciem 40 kV, 40 mA i wyposażonego w pionowy goniometr z geometrią theta-theta wykorzystującego promieniowanie, którego źródłem jest lampa miedziana CuK α

5. Część doświadczalna

z filtrem niklowym. Profile dyfrakcyjne skanowano w zakresie $2\theta = 5\text{--}95^\circ$, z wielkością kroku $0,008^\circ$ i czasem zliczania 60 s na krok.

Pomiary zostały wykonane przez dr Dmytro Lisovytskiy'ego w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie.

5.2.6. Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego

Pomiary rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS – a ang. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) przeprowadzono przy użyciu różnych aparatów PHI 5000 VersaProbe (ULVAC-PHI, Japonia) oraz Microlab 350 (Thermo Scientific, USA).

- Pomiary dla dwóch katalizatorów palladowych opartych na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1% wag. Pd/Al₂O₃(673K,3h) i 1% wag. Pd/Al₂O₃(873K,17h) wykonano przy zastosowaniu spektrometru PHI 5000 VersaProbe (ULVAC-PHI, Japonia) z monochromatycznym promieniowaniem rentgenowskim Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV) o mocy 25 W. Widma przeglądowe, jak i wysokorozdzielcze widma XPS rejestrowane były z funkcją dopasowania energii odpowiednio 117,4 i 23,5 eV. Funkcja Shirley'a odcięcia tła była użyta do wyznaczenia intensywności poszczególnych sygnałów XPS. Zarejestrowane widma, w wąskim zakresie energii wiązań interpretowane były przy użyciu asymetrycznej funkcji Gaussa lub Lorentza przy użyciu oprogramowania CasaXPS (Casa Software Ltd., Wielka Brytania). Zmierzone energie wiązań dla poszczególnych pierwiastków, wykrytych na powierzchni badanych próbek, były korygowane w stosunku do pików węgla C 1s = 284,8 eV, jako standardu wewnętrznego używanego podczas procedury określania stanu chemicznego. Do oszacowania ilościowego składu chemicznego badanych próbek wykorzystano współczynniki czułości charakterystyczne dla danego pierwiastka oraz rodzaju promieniowania rentgenowskiego. Identyfikację stanu chemicznego metali Pd i Al w badanych próbkach określono na podstawie sygnałów fotoelektronów Pd 3d i Al 2p. Stan chemiczny tlenu i węgla ustalono na podstawie sygnałów fotoelektronowych odpowiednio O 1s+ Pd 3p_{3/2} i C 1s. Analizę przeprowadzono w oparciu o dane literaturowe oraz elektroniczne bazy danych XPS.
- Pomiary dla materiałów powstałych na bazie hydrotalcytów prowadzono z użyciem tego samego spektrometru wykorzystującego monochromatyczne promieniowanie Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV). Źródło promieniowania rentgenowskiego działało przy wielkości plamki 100 μm i napięciu 15 kV. Do oceny danych XPS wykorzystano oprogramowanie CasaXPS (Casa Software Ltd., Wielka Brytania). Dekonwolucję wszystkich wysokorozdzielczych

widm przeprowadzono stosując tło Shirley i kształt piku Gaussa z 30% charakterem Lorentza. Identyfikację stanu chemicznego Cu, Zn, Al, O i C przeprowadzono na podstawie sygnałów fotoelektronów i elektronów Augera z Cu 2p, Cu LMM, Zn 2p_{3/2}, Al 2p, Al 2s, O 1s i C 1s przy wykorzystaniu danych literaturowych i elektronicznej bazy danych XPS. Ten sam spektrometr był zastosowany także w przypadku pomiarów dla 2,2% wag. Pd/TSNH₂. Widma XPS o wysokiej rozdzielczości zebrano za pomocą analizatora hemisferycznego przy energii przejścia 23,5 eV i kroku 0,1 eV. Kąt przyjmowania fotoelektronów wynosił 45° w stosunku do powierzchni. Do opracowania danych XPS, podobnie jak w poprzednich przypadkach, wykorzystano oprogramowanie CasaXPS (Casa Software Ltd., Wielka Brytania). Dekonwolucję widm XPS przeprowadzono przy użyciu tła Shirley i kształtu piku Gaussa. Energie wiązania dla wszystkich wykrytych widm zostały skalibrowane w odniesieniu do energii wiązania węgla sp³ C 1s przy 285 eV.

- Pomiarów dla katalizatorów osadzonych na węglu aktywnym (Me/CNR115) prowadzono przy użyciu spektrometru Microlab 350 (Thermo Scientific, USA) o mocy 300 W i niemonochromatycznym promieniowaniu Al K α (hv= 1486,6 eV). Widma przeglądowe i wysokorozdzielcze fotoelektronów zostały zebrane przy pomocy stałych energii przejścia odpowiednio 117,4 i 23,5 eV. Widma określono ilościowo przy użyciu oprogramowania Avantage (Thermo Fisher Scientific Inc., USA). Dekonwolucję wszystkich widm wysokorozdzielczych przeprowadzono przy użyciu tła typu inteligentnego i kształtu piku Gaussa z 35% (dla Co/CNR115) lub 30% (dla Fe/CNR115 oraz Cu/CNR115) charakterem Lorentzowskim. Zmierzone energie wiązania dla poszczególnych pierwiastków zostały skorygowane w stosunku do piku węgla C 1s przy 284,2 eV dla Co/CNR115 oraz przy 284,8 eV dla Fe/CNR115 i Cu/CNR115.

Pomiary zostały wykonane przez dr Mirosława Krawczyka w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie.

5.2.7. Charakterystyka struktury porowatej – adsorpcja fizyczna azotu

Analiza powierzchni właściwej oraz porowatości dla badanych materiałów została wykonana przy użyciu aparatu ASAP 2020 (Micromeritics, USA). Metodami wykorzystanymi w analizie były BET (Brunauer-Emmett-Teller), t-Plot, BJH (Barret-Joyner-Halenda) and HK (Horwath-Kawazoe) a jako adsorbat wykorzystano N₂, który posłużył do otrzymania izoterm adsorpcji w temperaturze 77 K. Przed pomiarem, każda próbka została poddana odgazowaniu

5. Część doświadczalna

w zadanej temperaturze, w celu oczyszczenia powierzchni. Metoda była dostosowana do danego rodzaju próbek.

5.2.8. Analiza centrów aktywnych przy pomocy chemisorpcji wodorem

Pomiary chemisorpcyjne CO i H₂ wykorzystujące konwencjonalną metodę statyczną zostały wykonane za pomocą aparatu ASAP 2020 (Micromeritics, USA). Pomiary chemisorpcji wykonano dla zredukowanych katalizatorów. Warunki redukcji katalizatorów zostały dobrane na podstawie wyników temperaturowo-programowanej redukcji. Stechiometria sorpcji została dobrana zależnie od testowanych katalizatorów.

5.2.9. Pomiary temperaturowo-programowanej desorpcji wodoru

Analizę temperaturowo-programowanej desorpcji wodoru (TPD-H₂ – z ang. *H₂ Temperature-Programmed Desorption*) wykonano przy użyciu aparatu AutoChem 2920 (Micromeritics Instruments Co., USA). Każdą próbkę katalizatora o masie 400 mg umieszczano w reaktorze kwarcowym w kształcie litery U i poddawano redukcji w 800 K przez 5 h w strumieniu czystego wodoru (40 ml/min). W kolejnym etapie, próbkę przepłukiwano argonem w 893 K przez 1 h w celu usunięcia wodoru fizycznie zaadsorbowanego na powierzchni katalizatora. Następnie układ był chłodzony do temperatury 423 K i utrzymywany w temperaturze przez 15 min. Kolejno temperaturę obniżano do 273 K, w której próbkę utrzymywano przez kolejne 15 min. Po tym czasie próbkę przepłukano argonem przez 1 h w temperaturze 273 K w celu usunięcia zaadsorbowanego fizycznie wodoru z powierzchni. Następnie ogrzewano ją w przepływie argonu do 873 K z szybkością 10 K min⁻¹, przy czym stężenie desorbującego się wodoru, w gazie wylotowym, było monitorowane przy użyciu detektora TCD. Pomiary te pozwoliły na oszacowanie całkowitej ilości wodoru zdesorbowanego z powierzchni katalizatora, zakładając stechiometrię adsorpcji wodoru do metalu równą jeden.

Pomiary zostały wykonane w grupie pod kierownictwem dr hab. inż. Wioletty Raróg-Pileckiej w Zakładzie Technologii Chemicznej Politechniki Warszawskiej.

5.2.10. Analiza centrów kwasowych metodą temperaturowo-programowanej desorpcji amoniaku

Temperaturowo-programowana desorpcja amoniaku (TPD-NH₃ – z ang. *NH₃ Temperature-Programmed Desorption*) została przeprowadzona w przepływowym reaktorze kwarcowym połączonym z kwadrupolowym spektrometrem mas (HPR 60, Wielka Brytania). Przed każdym pomiarem, w celu usunięcia zaadsorbowanych zanieczyszczeń, wcześniej zredukowana próbka katalizatora o masie 0,050 g była przepłukiwana przez godzinę

w atmosferze helu, w temperaturze 773 K. W następnym kroku, próbka została ostudzona do temperatury 323 K w atmosferze helu, po czym wystawiano ją na działanie mieszanki 5% NH₃-He płynącej z prędkością 50 ml min⁻¹ przez 30 min. Kolejno przez 20 min ponownie przepłukiwano próbkę w przepływie helu w celu usunięcia wszystkich fizycznie zaadsorbowanych cząsteczek NH₃, pozostawiając jedynie cząsteczki amoniaku związane chemicznie z katalizatorem. W ostatnim etapie, próbka była ogrzana do temperatury 773 K z narostem 10 K min⁻¹ w przepływie 50 ml helu na minutę. Sygnały amoniaku zostały poddane ilościowej kalibracji przy pomocy impulsów z określoną ilością amoniaku.

Pomiary zostały wykonane przez dr Izabele Piętę w Zespole 21 w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie.

5.2.11. Metoda analizy fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii

W celu wykrycia potencjalnego wymywania metalu z próbki do mieszaniny reakcyjnej wykonano analizę fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (EDXRF – z ang. *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*). Przeprowadzono ją przy użyciu urządzenia MiniPal 4 firmy PANalytical Co., z rurką Rh i krzemowym detektorem dryfu (rozdzielczość 145 eV). Widma zbierano w atmosferze powietrza, bez użycia filtra, przy napięciu lampy 30 kV. Czas akwizycji ustawiono na 120 s, a prąd lampy na 33 μA.

Pomiary zostały wykonane przez dr Dmytro Lisovytskiy'ego w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie.

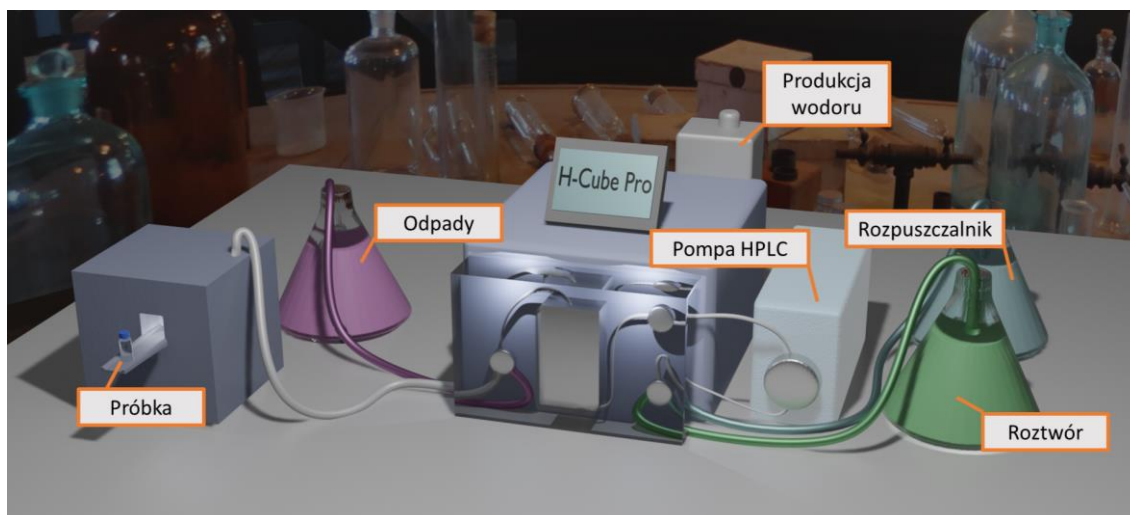
5.2.12. Charakterystyka form żelaza metodą spektroskopii Mössbauera

W celu jakościowego i ilościowego zmierzenia form żelaza w katalizatorze, przeprowadzono pomiary spektroskopii Mössbauera ⁵⁷Fe. Badania wykonano w temperaturze 80 K w geometrii transmisyjnej, stosując spektrometr RENON MsAa-444 wyposażony w detektor z wypełnieniem Kr firmy LND. W celu kalibracji skali prędkości wykorzystano interferometr oparty na laserze He-Ne. Wykorzystano komercyjne źródło ⁵⁷Co(Rh) wykonane przez firmę RITVERC GmbH. Szerokość liniowa źródła $\Gamma_s = 0,106(5)$ mm s⁻¹ została uzyskana z dopasowania widma Mössbauera folii α-Fe o grubości 10 μm. Do dopasowania widm Mössbauera zastosowano transmisyjne przybliżenie całkowite przy użyciu pakietu oprogramowania do przetwarzania danych MOSGRAF. Próbki do pomiarów przygotowano z użyciem około 10 mg cm⁻² badanych materiałów.

Pomiary układów zawierających żelazo zostały przeprowadzone przez prof. dr hab. Artura Błachowskiego w Akademii Górniczo-Hutniczej (AGH) w Krakowie.

5.3. Testy katalityczne w układach przepływowych

Katalityczne uwodornienie w warunkach przepływowych zostało przeprowadzone przy użyciu komercyjnie dostępnego mikroreaktora H-Cube® Pro (ThalesNano Inc., Węgry) (Rysunek 17). Pozwala on na prowadzenie reakcji katalitycznych w szerokim zakresie ciśnień (1 – 100 bar) i temperatur (283 – 423 K). W tym systemie wodór jest generowany *in situ* w wyniku katalitycznej elektrolizy wody z maksymalną efektywnością 60 ml/min. Wodór wygenerowany w ten sposób jest suszony, a następnie mieszany z rozpuszczalnikiem przed dotarciem do katalizatora. W celu wykonania pomiaru, badany katalizator umieszczano w tubie wykonanej ze stali nierdzewnej, zamykanej kompletem filtrów zabezpieczających materiał w tubie (CatCart). Następnie CatCart montowano w reaktorze przepływowym (H-Cube). Roztwór reakcyjny był wprowadzany do aparatu przy pomocy pompy HPLC. Przepływ mieszaniny reakcyjnej, w zależności od prowadzonej reakcji katalitycznej wynosił 0,5 – 1,5 ml/min.



Rysunek 17. Wizualizacja reaktora przepływowego do badań katalitycznych.

5.4. Analiza postępu reakcji katalitycznej

Analiza postępu reakcji katalitycznej była możliwa dzięki użyciu chromatografu gazowego (Bruker 456-GC, USA), wyposażonego w autosampler, z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID – z ang. *Flame Ionization Detector*) i kolumną BP-5 (30 m, 0,25 mm i 0,25 μ m). Wszystkie analizy chromatograficzne były wykonywane w programie temperaturowym, zależnym od rodzaju analizowanych związków chemicznych. Określenie stężenia powstałych produktów, a także stopnia przereagowania substratów było możliwe dzięki krzywom kalibracyjnym stworzonym zarówno dla substratów, jak i produktów reakcji katalitycznego uwodornienia.

6. Wyniki badań i ich omówienie

6.1. Katalizatory palladowe w reakcji selektywnego uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu

Dobór właściwego nośnika jest jednym z kluczowych aspektów projektowania katalizatorów. Znajomość właściwości wybranego nośnika, w tym poznanie jego interakcji z fazą aktywną ma kluczowy wpływ na efektywność zsyntezowanego katalizatora w reakcji selektywnego uwodornienia.

W ramach zbadania wpływu nośnika na właściwości katalizatorów palladowych, wykorzystano dwa różne nośniki, w tym jeden oparty na żywicy polimerowej TSNH₂ oraz drugi w postaci γ -Al₂O₃. Otrzymane materiały zostały wnikliwie scharakteryzowane metodami fizykochemicznymi i przebadane w reakcji selektywnego uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu w trybie przepływowym. Uzyskane wyniki przedstawiono w niniejszej części pracy, każdemu układowi poświęcając osobny podrozdział.

6.1.1. Wpływ traktowania układu 1% wag. Pd/ γ -Al₂O₃ na przebieg uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu

Różne warunki prowadzenia syntezy katalizatora, w tym zastosowanie różnej temperatury jego redukcji, mogą mieć kluczowy wpływ na przebieg reakcji katalitycznej. W celu zbadania wpływu sposobu pertraktowania katalizatora na jego aktywność i selektywność w reakcji uwodornienia, kalcynowaną wcześniej porcję materiału 1% wag. Pd/ γ -Al₂O₃, podzielono na 2 części i zredukowano przez 3 h w temperaturze 673 K lub przez 17 h w temperaturze 873 K.

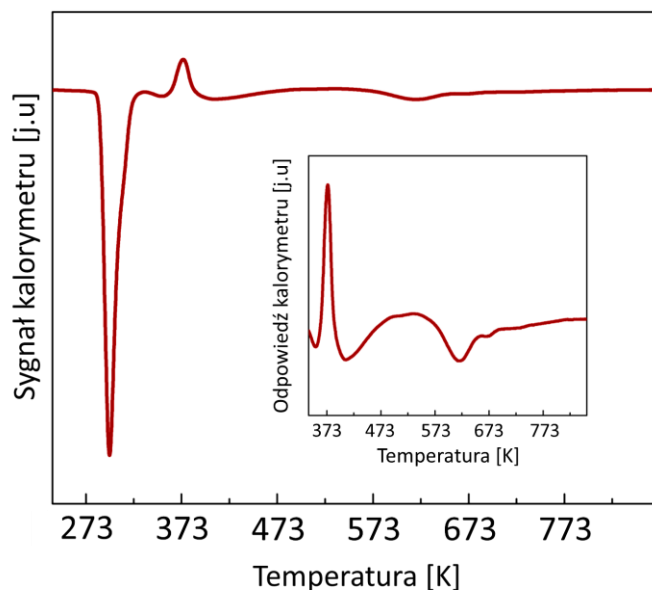
Nośnik oraz otrzymane układy katalityczne w formie utlenionej (prekursor) i zredukowanej w dwóch różnych warunkach (1% wag. Pd/Al₂O₃(673K,3h), 1% wag. Pd/Al₂O₃(873K,17h)) zostały scharakteryzowane różnymi metodami fizykochemicznymi.

6.1.1.1. Charakterystyka fizykochemiczna katalizatorów 1% wag. Pd/ γ -Al₂O₃

Wyniki temperaturowo-programowanej redukcji kalcynowanego 1% wag. Pd/Al₂O₃ zostały zaprezentowane na Rysunku 18. W zakresie temperatur od 253 K do 873 K, można wyodrębnić 3 sygnały. Zgodnie z danymi literaturowymi [126,127] największy pik widoczny w temperaturze pokojowej przypisywany jest redukcji dużych krystalitów PdO, następny przy około 403 K, wiąże się z redukcją małych cząstek PdO, a trzeci, mały pik przy około 613 K, jest związany z redukcją małych cząstek Pd najsilniej oddziałujących z tlenkiem glinu. Ponadto dwa

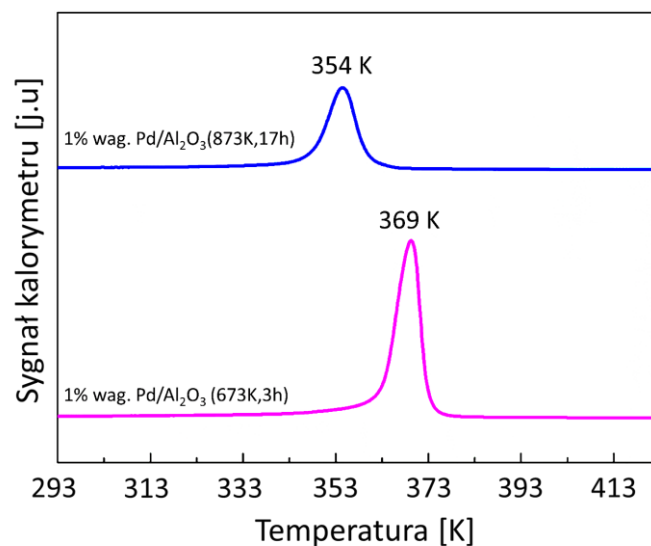
6. Wyniki badań i ich omówienie

pierwsze sygnały zostały zniekształcone przez sygnał związany z rozkładem fazy wodorkowej, widoczny jako pozytywny pik o maksimum około 373 K.



Rysunek 18. Wyniki temperaturowo-programowanej redukcji dla 1% wag. Pd/Al₂O₃ po kalcynacji w 773 K

Na podstawie wyników TPR oszacowano warunki redukcji niskotemperaturowej. Trzy godziny redukcji w 673 K w przepływie 10% H₂/Ar wydają się wystarczające do przekształcenia Pd²⁺ w postać metaliczną.



Rysunek 19. Wyniki temperaturowo-programowanego rozkładu fazy wodorkowej dla 1% wag. Pd/Al₂O₃(673K,3h) i 1% wag. Pd/Al₂O₃(873K,17h).

Wyniki temperaturowo-programowanego rozkładu fazy wodorkowej (TPHD) przedstawiono na Rysunku 19. Obecność jednego piku temperaturowo-programowanego rozkładu fazy wodorkowej sugeruje wąski rozkład wielkości cząstek palladu w badanych

układach. Maksimum TPHD pojawiające się w wyższej temperaturze odpowiada próbce o mniejszej wielkości cząstek (1% wag. Pd/Al₂O₃(673K,3h)). Dodatkowo, przesunięcie maksimum piku rozkładu fazy wodorkowej towarzyszy spadek ilości uwolnionego wodoru dla próbki redukowanej w wyższej temperaturze (dla 1% wag. Pd/Al₂O₃(673K,3h) H/Pd = 0,37, a dla 1% wag. Pd/Al₂O₃(873K,17h) H/Pd = 0,32). Uzyskane wyniki są zgodne między innymi z wynikami Bakera [128], który wraz z zespołem wykazał, że wysokotemperaturowa redukcja Pd/Al₂O₃ prowadzi do zmniejszenia ilości zaadsorbowanego wodoru. Zjawisko to może sugerować, że wielogodzinna, wysokotemperaturowa redukcja indukuje oddziaływania pewnej ilości Al z Pd obecnym w próbce, co znalazło potwierdzenie w literaturze [129, 130]. Zgodnie z wcześniejszymi badaniami wysokotemperaturowa redukcja katalizatora palladowego na nośniku z γ -Al₂O₃ prowadzi do powstania związków międzymetalicznych Pd–Al [129], a nawet stopów Pd–Al [130]. Z drugiej strony, istnieją dwie możliwe przyczyny przesunięcia maksimum piku TPHD w kierunku niższych temperatur dla katalizatora 1% wag. Pd/Al₂O₃(873K,17h). Obecność form Pd–Al może zwiększać entalpię tworzenia wodorków, równocześnie zmniejszając ciepło tworzenia wodorków, co zaobserwowano w przypadku materiałów Pd–Ru. Z drugiej strony, nanocząstki Pd mogą być wrażliwe na powstawanie stopu Pd–Al, który blokowałby powstawanie β -wodorku Pd, jak to zaobserwowano w przypadku układów Pd–Au [131,132]. W konsekwencji tylko mniejsze cząstki Pd byłyby wrażliwe na rozkład fazy wodorkowej, co można tłumaczyć niższą temperaturą maksimum TPHD dla katalizatora redukowanego w wyższej temperaturze (Rysunek 19).

W celu zbadania struktury porowatej oraz zmian po impregnacji prekursora Pd i kalcynacji, przeprowadzono eksperymenty sorpcyjne, polegające na adsorpcji fizycznej azotu, a uzyskane wyniki zamieszczono w Tabeli 3.

Tabela 3. Powierzchnia właściwa oraz objętość porów nośnika γ -Al₂O₃ i katalizatora 1% wag. Pd/Al₂O₃ przed redukcją.

Próbka	Powierzchnia właściwa BET [m ² g ⁻¹]	Całkowita objętość porów [cm ³ g ⁻¹]
Nośnik γ -Al ₂ O ₃	190	0,51
Kalcynowany-Pd/ γ -Al ₂ O ₃	210	0,56

Oba materiały mają zbliżoną objętość porów, a ich struktura zawiera głównie mezopory. Nieco większa powierzchnia odpowiada kalcynowanemu nośnikowi z palladem, co prawdopodobnie wynika ze stabilizacji struktury tlenku glinu i w konsekwencji prowadzi do większej przestrzeni dostępnej dla adsorpcji azotu.

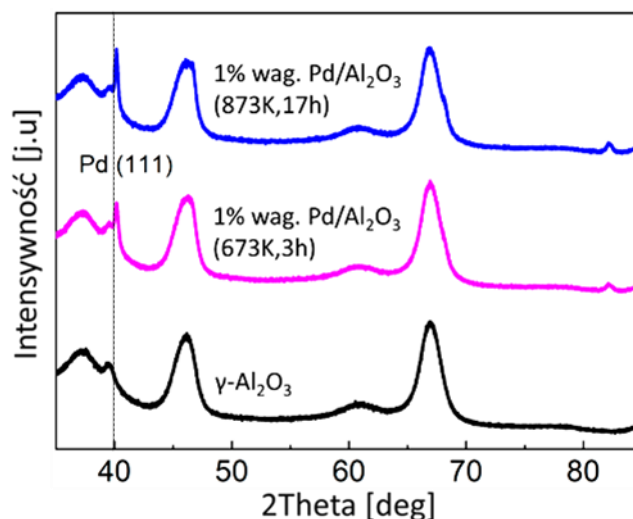
6. Wyniki badań i ich omówienie

Dyspersję Pd i wielkość cząstek w zredukowanych próbkach określono metodą chemisorpcji CO (Tabela 4). Dyspersja metalu jest wyższa dla katalizatora zredukowanego w temperaturze 673 K, co pozwala stwierdzić, że wyższa temperatura redukcji prowadzi do spiekania nanocząstek palladu.

Tabela 4. Wielkość cząstek palladu oszacowana na podstawie chemisorpcji tlenkiem węgla(II).

Katalizatory	Średnia wielkość cząsteczek [nm]	Dyspersja [%]
1% wag. Pd/Al ₂ O ₃ (673K,3h)	10,2	11
1% wag. Pd/Al ₂ O ₃ (873K,17h)	24,9	4,5

Dyfraktogramy nośnika i obu katalizatorów Pd/ γ -Al₂O₃ uzyskane w wyniku pomiarów XRD przedstawiono na Rysunku 20. Na podstawie uzyskanych wyników oszacowano wielkość cząstek palladu na 25 nm dla katalizatora zredukowanego w niższej temperaturze, zaś dla drugiego katalizatora, zredukowanego w wyższej temperaturze - 30 nm. Ponadto zaobserwowano ostrzejszy pik dla katalizatora 1% wag. Pd/ γ -Al₂O₃(873K,17h), co oznacza większą krystaliczność Pd [133]. Dodatkowo można się spodziewać powstania stopów Pd₄Al₃ i Pd-Al, jak stwierdzono dla 10% wag. Pd/ γ -Al₂O₃ zredukowanego w wysokiej temperaturze [129]. Jednak mała zawartość palladu w katalizatorze Pd (1% wag. Pd) powoduje, że tworzenie się układów Pd-Al nie jest w tym przypadku tak widoczne, jak w przywoływanej publikacji. Ponadto piki z fazy metalicznej nakładają się na bardzo szerokie piki z nośnika, co dodatkowo utrudnia interpretację uzyskanych wyników. Niezależnie od warunków redukcji, charakterystyczny pik dla Pd (1 1 1) pojawia się z maksimum przy około 40,15°, a różnica w położeniach maksimum pików dla obu katalizatorów wynosi jedynie około 0,02°. W związku z tym, istnieje zauważalna różnica w położeniu piku (1 1 1) w obu katalizatorach Pd w porównaniu z 39,92° dla czystego Pd [134,135]. Zgodnie z wcześniejszymi badaniami i prawem Vegarda, przesunięcie piku (1 1 1) z pozycji właściwej dla czystego Pd w kierunku większych kątów sugeruje, dla obu katalizatorów palladowych, powstawanie fazy o mniejszym parametrze sieci, na przykład stopu PdAl. [129,136–138].

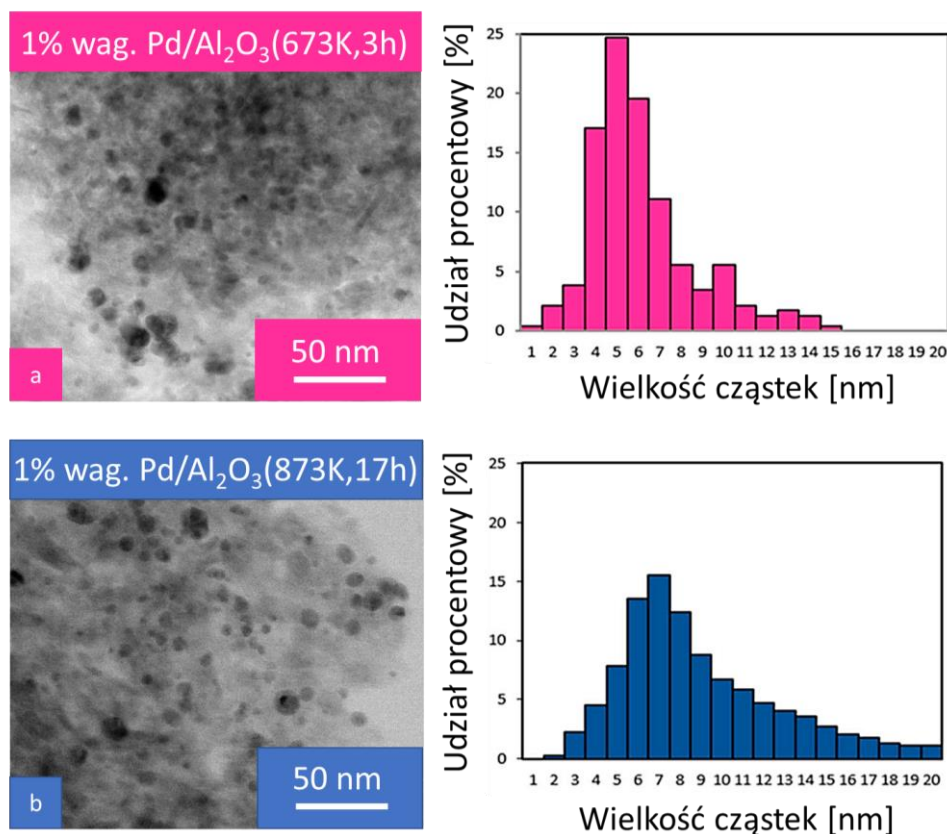


Rysunek 20. Dyfraktogram rentgenowski (XRD) dla γ -Al₂O₃ i 1% wag. Pd/ γ -Al₂O₃ zredukowanego w temperaturze 673 K i 873 K.

Za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) scharakteryzowano również morfologię i skład katalizatorów z 1% wag. Pd/Al₂O₃ po etapie redukcji. Rysunek 21 przedstawia obrazy TEM i rozkład wielkości nanocząstek palladu dla 1% wag. Pd/Al₂O₃(673K,3h) i 1% wag. Pd/Al₂O₃(873K,17h). Przedstawione histogramy pokazują równomierny rozkład metalicznych nanocząstek. Kształt wszystkich cząstek jest kulisty. Średnia wielkość cząstek palladu dla katalizatora zredukowanego w niższej temperaturze wynosi 6 nm, przy zbliżonej liczbie małych (1-5 nm) i większych (>5 nm) nanocząstek metalu. Z drugiej strony, dla katalizatora zredukowanego w wyższej temperaturze, zauważalny jest szeroki zakres rozmiarów cząstek. Średnia wielkość cząstek dla 1% wag. Pd/Al₂O₃(873K,17h) wynosi około 9 nm z wyraźną dominacją większych (>5 nm) cząstek Pd.

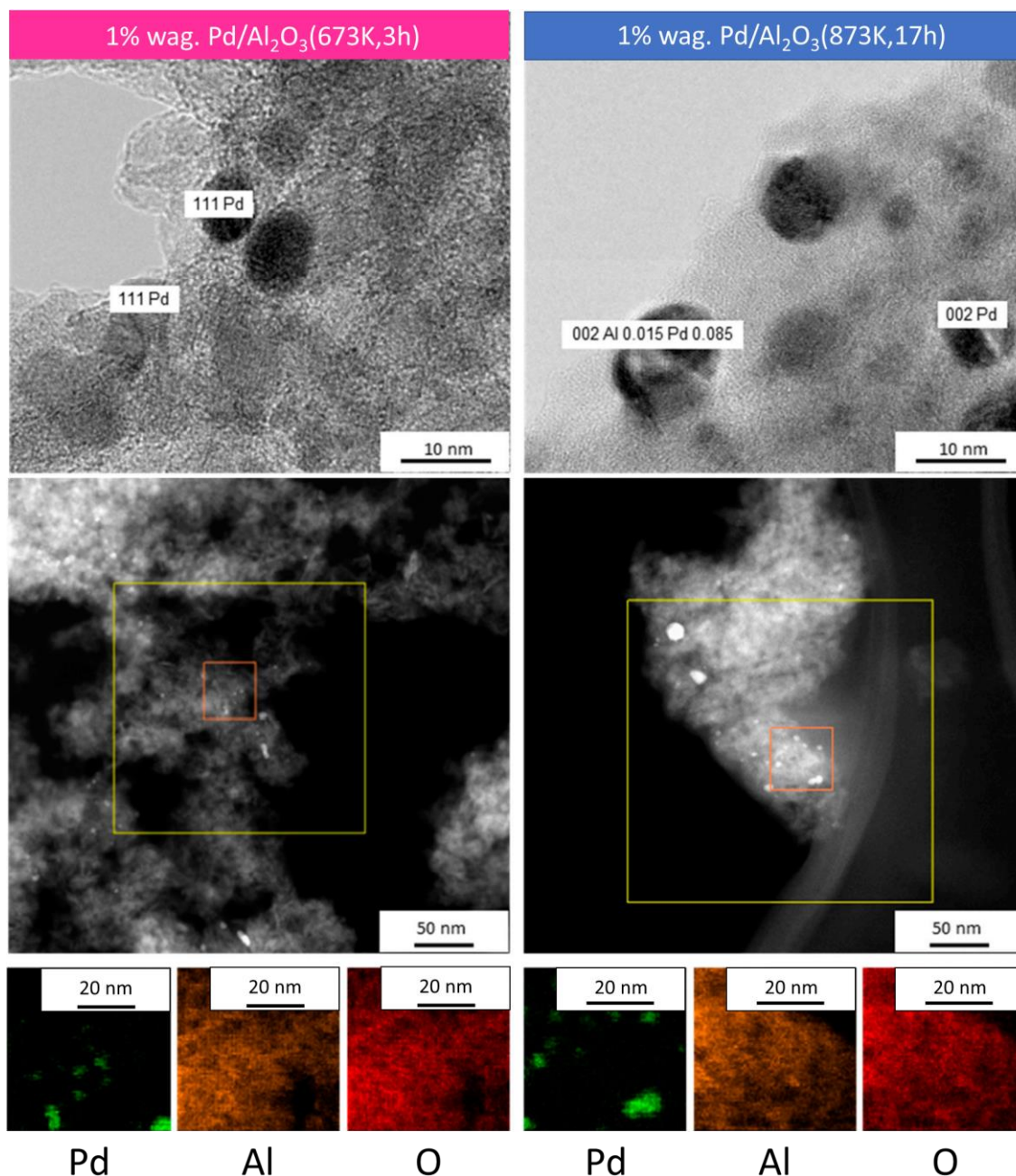
Wielkość cząstek określona na podstawie badań TEM ma ten sam trend, co wyznaczona na podstawie chemisorpcji CO (Tabela 4) i badania XRD (Rysunek 20), z mniejszymi rozmiarami cząstek dla katalizatora zredukowanego w niższej temperaturze i większymi rozmiarami cząstek dla katalizatora zredukowanego w wyższej temperaturze. Rozbieżność między uzyskanymi wartościami wynikają prawdopodobnie z zastosowania różnych metod badawczych. Pomiar przeprowadzony przy użyciu chemisorpcji CO pozwala na określenie rzeczywistej ilości miejsc aktywnych dla sorpcji związku, a TEM pozwala na identyfikację zarówno dostępnych, jak i niedostępnych dla reagentów cząstek Pd.

6. Wyniki badań i ich omówienie



Rysunek 21. Obrazy TEM oraz rozkład wielkości cząstek palladu w katalizatorach 1% wag. Pd/Al₂O₃(673K,3h) i 1% wag. Pd/Al₂O₃(873K,17h).

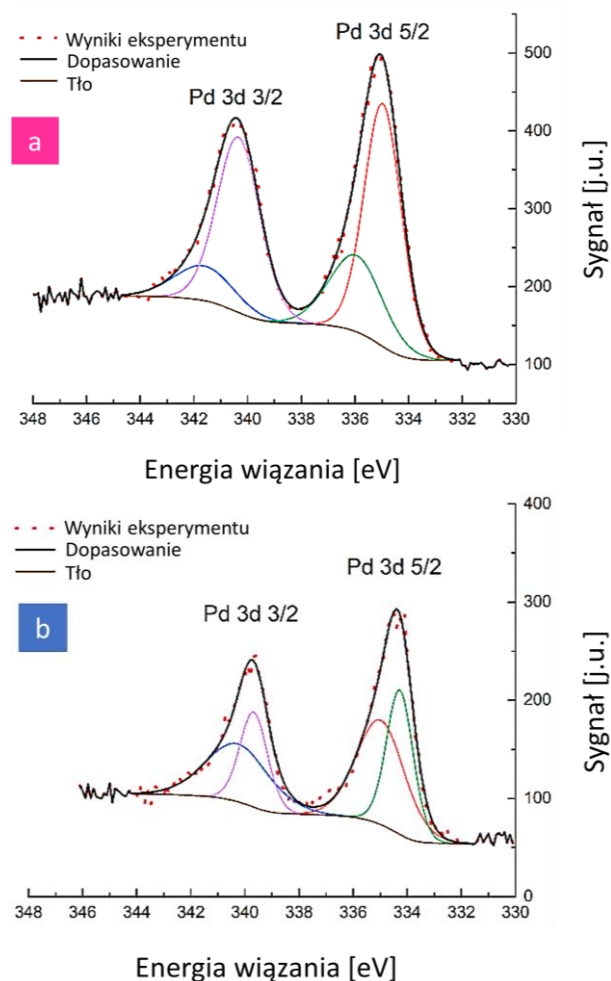
Rysunek 22 przedstawia wyniki skaningowej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (STEM), transmisyjnej mikroskopii elektronowej o wysokiej rozdzielczości (HRTEM), mapowanie pierwiastkowe i analizę spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS) dla obu katalizatorów. Mapowanie pierwiastków (Rysunek 22) przedstawia różnice pomiędzy intensywnością sygnałów pochodzących od atomów glinu i tlenu w obu katalizatorach, co może wskazywać na ubytek tlenu i glinu w katalizatorze zredukowanym 17 godzin w wyższej temperaturze - 1% wag. Pd/Al₂O₃(873K,17h). Dokładna analiza EDS pozwoliła ustalić, że w katalizatorze 1% wag. Pd/Al₂O₃(673K,3h) atomowy stosunek O:Al= 2:1, niezależnie od miejsca analizy. Natomiast dla drugiego katalizatora, wartości te wahają się między 1,25:1 a 1:1. Oznacza to, że występuje deficyt atomów tlenu w nośniku, co może sugerować interakcję części atomów glinu z palladem. Przypuszczenia te potwierdziły pomiary HRTEM, na podstawie których, dla katalizatora 1% wag. Pd/Al₂O₃(873K,17h), w przeciwieństwie do katalizatora zredukowanego w niższej temperaturze, zauważono powstanie fazy Al_{0,15}Pd_{0,85}.



Rysunek 22. Obrazy wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HRTEM), skaningowej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (STEM) i mapowania pierwiastków dla 1% wag. Pd/Al₂O₃(673K,3h) i 1% wag. Pd/Al₂O₃(873K,17h).

Zachodzące w wyniku procesu redukcji zmiany składu powierzchni układów 1% wag. Pd/Al₂O₃ zbadano za pomocą XPS (Rysunek 23). Identyfikacja stanu chemicznego metali Pd i Al została przeprowadzona na podstawie widma fotoelektronów Pd 3d, Al 2p i pasma walencyjnego (pamiętając, że głębokość analizy fotoelektronów Al 2p jest większa niż fotoelektronów Pd 3d) – Rysunki 23 i 24. Stan chemiczny tlenu i węgla oparto na sygnałach fotoelektronów O 1s + Pd 3p_{3/2} i C 1s. Badanie i interpretację wyników XPS wykonano z wykorzystaniem danych literaturowych i elektronicznych bazach danych XPS [139–141].

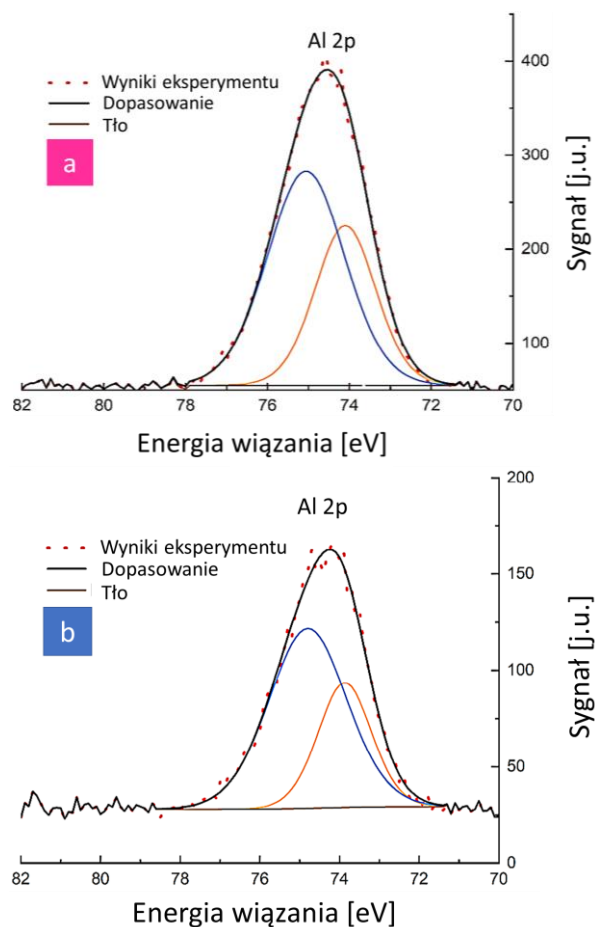
6. Wyniki badań i ich omówienie



Rysunek 23. Wyniki spektroskopii fotoelektronów Pd 3d w zakresie promieniowania rentgenowskiego dla (a) 1% wag. Pd/Al₂O₃(673K,3h) i (b) 1% wag. Pd/Al₂O₃(873K,17h).

Sygnały Pd 3p_{3/2} i Al 2s zostały również uwzględnione w ilościowej analizie powierzchni obu katalizatorów. Powierzchnia 1% wag. Pd/Al₂O₃(673K,3h) zawiera Pd-5,7, Al-61,7, O-16,6 i C-16,0, a powierzchnia 1% wag. Pd/Al₂O₃(873K,17h) zawiera Pd-4,5, Al-42,4, O-30,1 i C-23,0 oszacowane w % atomowych. Stwierdzono, że redukcja w wysokiej temperaturze spowodowała znaczne, bo prawie 20% zubożenie powierzchni w glin, przy jednoczesnym wzroście stężenia tlenu o ponad 13%. Dekonwolucja sygnału fotoelektronowego Pd 3d wskazuje na obecność dwóch stanów palladu: Pd⁰ i Pd²⁺ dla obu katalizatorów. Dla 1% wag. Pd/Al₂O₃(673K,3h) nie stwierdzono jednak charakterystycznych zmian oddziaływań metal-metal i/lub metal-nośnik (Rysunek 23). Z drugiej strony, dla katalizatora 1% wag. Pd/Al₂O₃(873K,17h) wykryto nowy stan o niższej charakterystycznej energii wiązania dla dubletu fotoelektronowego Pd 3d_{5/2}-Pd 3d_{3/2}. Energia wiązania była o 0,6–0,7 eV niższa niż energia wiązania Pd–Pd i była związana z silnym oddziaływaniem elektronowym palladu z nośnikiem: Pd-AlO_x (Rysunek 23b i 24). Drugi dublet fotoelektronowy Pd 3d_{5/2}-Pd 3d_{3/2} o charakterystycznej energii wiązania 335–340,3 eV,

zidentyfikowany tylko w przypadku katalizatora zredukowanego w wyższej temperaturze, jest wynikiem obecności metalicznego Pd na powierzchni.



Rysunek 24. Al 2p XPS dla (a) 1% wag. Pd/Al₂O₃(673K,3h) i (b) 1% wag. Pd/Al₂O₃(873K,17h).

Dodatkowo wykonano badania XPS dla obu katalizatorów bezpośrednio po redukcji *in-situ*. Technika ta umożliwiła obserwację transformacji powierzchni po wpływie redukcji wodorem *in-situ* i porównanie chemicznej natury palladu i glinu względem próbek mających kontakt z powietrzem (*ex-situ*). Zaprezentowane w Tabeli 5, porównanie składu powierzchniowego dla próbek skontaktowanych z powietrzem (*ex-situ*) i po redukcji w komorze w układzie XPS (*in-situ*) wykazało znaczące różnice jedynie dla katalizatora 1% wag. Pd/Al₂O₃(873K,17h). Dla próbki oznaczonej jako *in-situ* nie odnotowano zmian charakterystycznych dla oddziaływań metal-metal lub/i metal-nośnik. Ponadto analiza ilościowa wykazała (częściowo utlenioną) powierzchnię wzbogaconą w Al przy jednoczesnym obniżeniu zawartości tlenu, co może sugerować częściową odwracalność tworzenia form Pd-Al [129]. Warto więc podkreślić, że zmiana składu powierzchni materiału może powodować obniżenie właściwości uwodorniających katalizatora palladowego. Natomiast niewielka różnica w składzie 1% wag. Pd/Al₂O₃(673K,3h) badanego w warunkach *in-situ* względem *ex-situ*, może potwierdzać

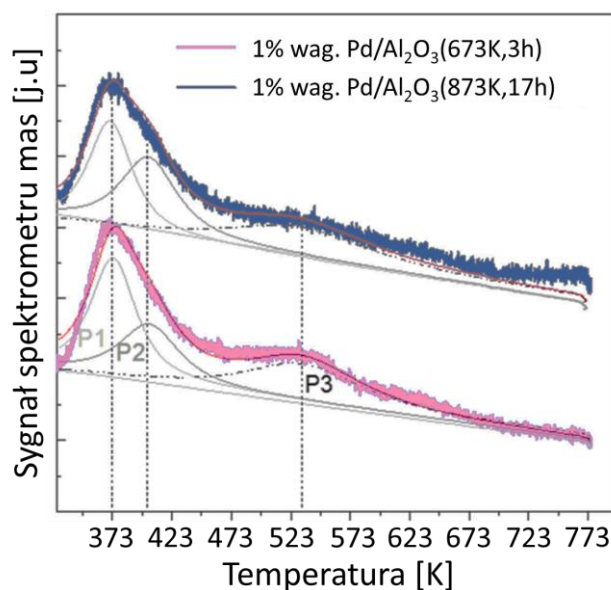
6. Wyniki badań i ich omówienie

niewielki wpływ powietrza na zmianę składu powierzchni tego katalizatora w zależności od warunków pomiaru.

Tabela 5. Stosunek atomowy zawartości Pd, Al, O i C, wyrażony w %, oszacowany na podstawie badań XPS dla 1% wag. Pd/Al₂O₃(673K,3h) i 1% wag. Pd/Al₂O₃(873K,17h) wykonanych po redukcji *in-situ* oraz po ekspozycji na powietrze (*ex-situ*).

Próbki	Pd	Al	O	C
1% wag. Pd/Al ₂ O ₃ (673K,3h), <i>ex-situ</i>	5,7	61,7	16,6	16,0
1% wag. Pd/Al ₂ O ₃ (673K,3h), <i>in-situ</i>	5,2	59,9	29,2	5,7
1% wag. Pd/Al ₂ O ₃ (873K,17h), <i>ex-situ</i>	4,5	42,4	30,1	23,0
1% wag. Pd/Al ₂ O ₃ (873K,17h), <i>in-situ</i>	7,0	67,9	19,0	6,1

Katalizatory palladowe, redukowane w różnych warunkach poddano badaniom temperaturowo-programowanej desorpcji amoniaku (TPD-NH₃). W wyniku pomiarów zarejestrowane zostały krzywe desorpcji amoniaku (Rysunek 25), na podstawie których określono dwa maksima zgodne z wcześniejszymi badaniami [142–144].



Rysunek 25. Profile desorpcji amoniaku zarejestrowane dla katalizatorów palladowych zredukowanych w temperaturze 673 K przez 3 h i 873 K przez 17 h.

Sygnały desorpcji amoniaku mogą odpowiadać trzem typom centrów kwasowych, sklasyfikowanym ze względu na siłę kwasowości jako: (I) słabe – dla maksimum sygnału w zakresie 323-473 K, (II) średnie – dla maksimum desorpcji w temperaturze pomiędzy 473-673 K oraz (III) silne – dla maximum piku powyżej 673 K. Wykonana dekonwolucja sygnałów pozwoliła na wyodrębnienie różnych typów kwasowości, zaprezentowanych na Rysunku 25 i oznaczonych symbolami kolejno: P1, P2, P3. Centra o słabej kwasowości można przypisać do

pików P1, które odpowiadają za sorpcję NH_3 na słabych centrach kwasowych Lewisa. Sygnały oznaczone jako P2 i P3 sugerują obecność centrów kwasowych o średniej mocy, które są związane z sorpcją cząsteczek amoniaku na silnych centrach kwasowych Lewisa i Brønsteda. Dla badanych katalizatorów maksima desorpcji nie uległy przesunięciu, jednakże różne warunki prowadzenia redukcji spowodowały zmiany siły centrów kwasowych, co uwidoczniło się w postaci zmiany intensywności poszczególnych sygnałów. Dla katalizatora zredukowanego w niższej temperaturze stosunek P1:P2:P3 wynosi 1:0,62:0,53, natomiast dla katalizatora zredukowanego w wyższej temperaturze 1:0,85:0,65. Może to sugerować nieznaczne zwiększenie liczby silniejszych centrów kwasowych wraz z zastosowaniem wyższej temperatury redukcji katalizatora. Jednakże dla 1% wag. $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(873\text{K},17\text{h})$ całkowita liczba centrów kwasowych uległa zmniejszeniu o 11% względem 1% wag. $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(673\text{K},3\text{h})$ [145]. Zaobserwowane właściwości kwasowe obu katalizatorów nie wykazują jednak wyraźnych różnic, które mogłyby być wytłumaczeniem różnicy w ich właściwościach katalitycznych.

6.1.1.2. Wyniki badań katalitycznego uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu dla układów 1% wag. $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Katalityczne badania dla dwóch układów palladowych przeprowadzono w reakcji uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu (MBY) w przepływowym układzie katalitycznym opisanym w Rozdziale 5.3. Każdorazowo, do reakcji użyto 0,100 g świeżo zredukowanego katalizatora umieszczonego w 30 mm CatCart'dzie. Do reakcji wykorzystano 1%-owy etanolowy roztwór MBY, przepływający przez aparat z prędkością 0,5 ml/min (0,19 mmol MBY/min). Wodór przepływał przez układ z prędkością 6 ml/min. Zbadano wpływ ciśnienia (1, 3, 5, 10 i 20 bar) oraz temperatury (283, 298, 318 i 338 K) na proces uwodornienia MBY, a wyniki zaprezentowano na Rysunkach 26-28.

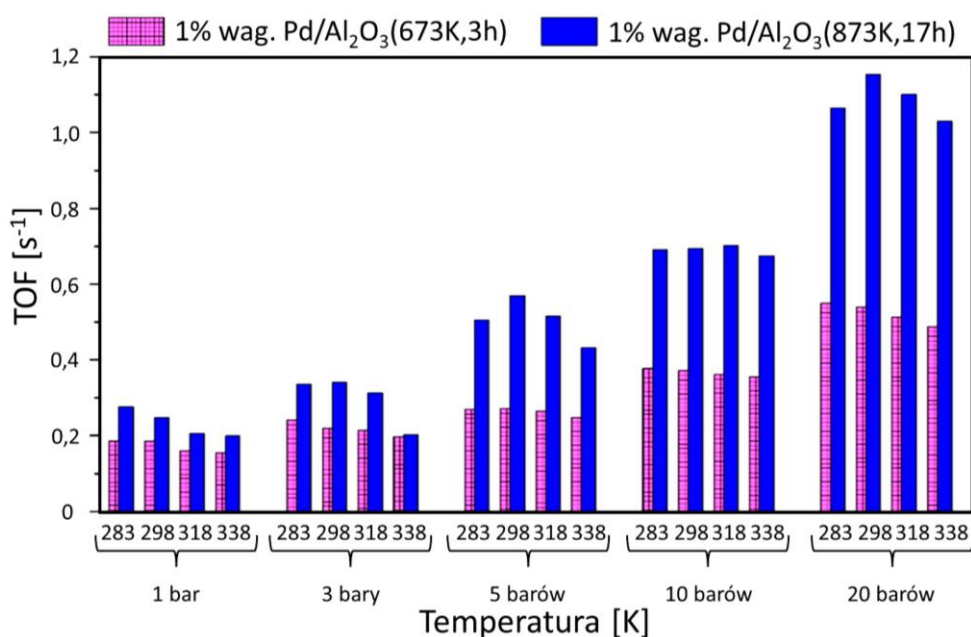
Różnice w efektywności katalitycznej układów palladowych, zredukowanych w różnych warunkach, mogą być spowodowane różnymi czynnikami. Dlatego też, uzyskane wyniki interpretowano pod kątem wpływu czułości strukturalnej obydwóch katalizatorów, konkurencyjności w powstawaniu form PdH i PdC_x podczas reakcji, a także roli oddziaływań Al-Pd, szczególnie w przypadku 1% wag. $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(873\text{K},17\text{h})$ oraz efektu spillover wodoru. Natomiast, ze względu na brak wyraźnych różnic pomiędzy wynikami uzyskanymi z pomiaru TPD- NH_3 dla obydwóch katalizatorów, wykluczono znaczący wpływ centrów kwasowych na zachowanie katalityczne tych układów.

Aktywność katalityczna wyrażona jako turnover frequency (z ang. – TOF), pozwoliła zobrazować wpływ różnego traktowania 1% wag. $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ na jego właściwości katalityczne w reakcji uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu (Rysunek 26). Wraz ze wzrostem ciśnienia

6. Wyniki badań i ich omówienie

wzrasta aktywność obu katalizatorów. Równocześnie, wzrost temperatury, w obszarze danego ciśnienia, powoduje spadek aktywności katalitycznej. Efekt ten można wytłumaczyć poprzez różne kinetyki tworzenia PdH i PdC_x dla obydwóch katalizatorów, podczas uwodorniania alkinu [14,146]. Ze względu na fakt, że tworzenie się fazy węglkowej musi być poprzedzone fragmentacją cząsteczki substratu (MBY), w niższych temperaturach istnieje wyższe prawdopodobieństwo powstawania PdH, jako rezerwuaru wodoru w procesie uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu. W konsekwencji, wyższą konwersję substratu i nieco niższą selektywność do produktu niepełnego uwodornienia (MBE) można zaobserwować w niższych temperaturach. Ponadto, dla katalizatora zredukowanego w wyższej temperaturze, zależność aktywności od temperatury ma postać wulkaniczną w obszarze danego ciśnienia (Rysunek 26). Zjawisko to znane jest w literaturze i wyjaśniane występowaniem fluktuacji pokrycia i/lub niejednorodnością czasoprzestrzenną, które są nieodłącznie związane z zależnością reakcyjno-dyfuzyjną i niekoniecznie są spowodowane jakimkolwiek efektem powierzchniowym katalizatora np. dynamiczną rekonstrukcją powierzchni [147,148].

Reasumując, wykonane pomiary pozwalają zauważyć, że ciśnienie jest kluczowym parametrem, korzystnym dla uwodornienia MBY.

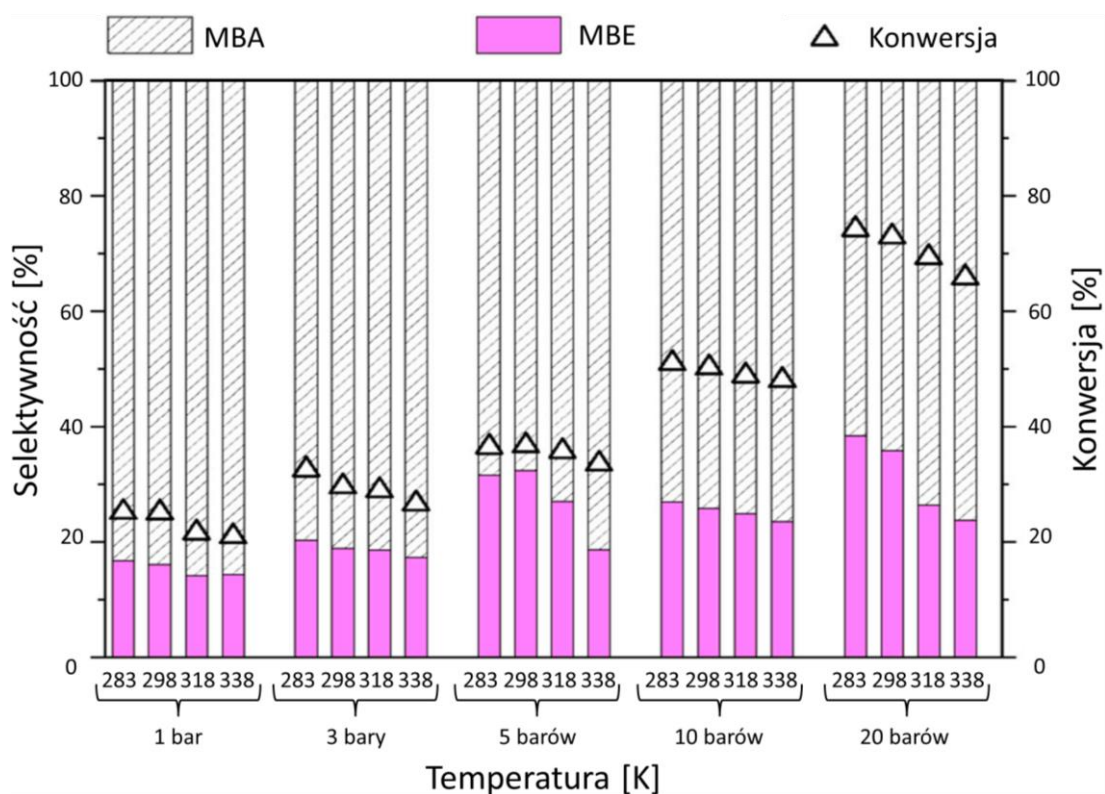


Rysunek 26. Wpływ warunków reakcji na aktywność wyrażoną jako TOF dla 1% wag. Pd/Al₂O₃(673K,3h) i 1% wag. Pd/Al₂O₃(873K,17h) w reakcji uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu w przepływie 0,5 ml/min mieszaniny reakcyjnej i 6 ml/min wodoru.

Na uwagę zasługują także różnice w dystrybucji produktów reakcji uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu na katalizatorach palladowych (Rysunki 27 i 28). Reakcja prowadzi do powstania jedynie dwóch produktów (2-metylobut-3-en-2-olu i 2-metylobutan-2-olu).

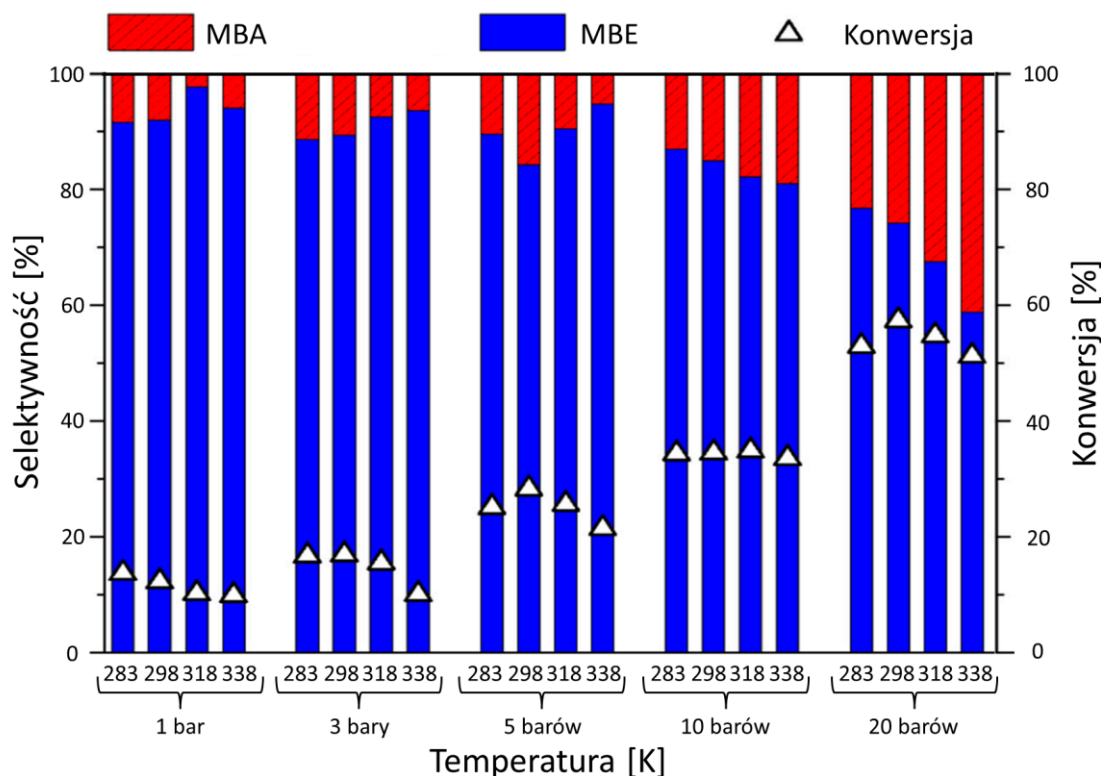
Obydwa otrzymane związki znajdują zastosowanie w przemyśle. MBE jest bowiem ważnym półproduktem w syntezie witaminy A i E, a także związkiem zapachowym wykorzystywanym w produkcji perfum [32,56,62,63]. Natomiast MBA wykorzystywany jest głównie jako związek aromatyczny w przemyśle spożywczym [63].

Ponieważ katalizatory palladowe charakteryzują się silnymi właściwościami uwodorniającymi, oczekiwanym produktem uwodornienia MBY jest 2-metylobutan-2-ol. Wysoką selektywność do produktu pełnego uwodornienia uzyskano jednak tylko dla katalizatora zredukowanego w niższej temperaturze. Z kolei głównym produktem uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu na katalizatorze 1% wag. Pd/Al₂O₃(873K,17h) był 2-metylobut-3-en-2-ol (Rysunki 27 i 28).



Rysunek 27. Wpływ warunków reakcji uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu na konwersję substratu i selektywność do 2-metylobut-3-en-2-olu (MBE) i 2-metylobutan-2-olu (MBA) przy użyciu 1% wag. Pd/Al₂O₃(673K,3h).

6. Wyniki badań i ich omówienie



Rysunek 28. Wpływ warunków reakcji uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu na konwersję substratu i selektywność do 2-metylobut-3-en-2-olu (MBE) i 2-metylobutan-2-olu (MBA) przy użyciu 1% wag. Pd/Al₂O₃(873K,17h).

W oparciu o dane literaturowe [14,146,149], zmniejszenie właściwości uwodorniających 1% wag. Pd/Al₂O₃(873K,17h) może być uwarunkowane powstawaniem form węglkowych PdC_x, które blokując centra aktywne dla sorpcji wodoru, generują jego deficyt na powierzchni katalizatora. Jego konsekwencją jest wzrost selektywności do pożądanego produktu niepełnego uwodornienia (MBE). Jednocześnie mogłoby to oznaczać, że małe cząstki palladu w 1% wag. Pd/Al₂O₃(673K,3h) wykazują niskie powinowactwo do C, a w związku z tym, niezależnie od zadanej temperatury i ciśnienia, wytwarzają 2-metylobutan-2-ol jako główny produkt (Rysunek 27), w przeciwieństwie do 1% wag. Pd/Al₂O₃(873K,17h) (Rysunek 28) charakteryzującego się większym rozmiarem cząstek Pd.

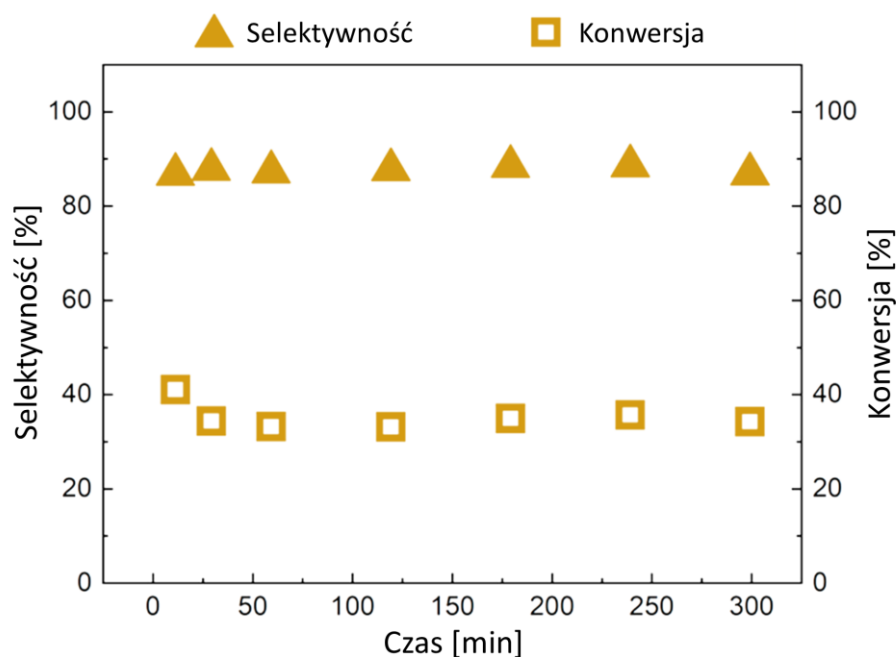
Drugim istotnym czynnikiem, który należy uwzględnić, jest efekt spillover wodoru z Pd na nośnik γ -Al₂O₃ [146]. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi [146], częściowe uwodornienie wiązania C≡C zachodzi tylko na palladowych centrach aktywnych, podczas gdy wodór zaadsorbowany na nośniku, uwodornia wiązanie C=C z utworzeniem związku nasyconego. Formy węglowe nagromadzone na nośniku działają jak mostki, które przyspieszają proces i w konsekwencji znacznie zwiększają niepożądane, z perspektywy pracy, uwodornienie wiązania C=C.

Ponadto, wysoka selektywność 1% wag. Pd/Al₂O₃(673K,3h) do MBA może sugerować, że uwodornienie MBY zachodzi głównie na krawędziach kryształów, w przeciwieństwie do częściowego uwodornienia MBY, które niezależnie od orientacji krystalograficznej, częściowo zachodzi na płaszczyznach [77]. Zjawisko to potwierdza czułość strukturalną reakcji uwodorniania MBY i jest zgodne z wynikami badań teorii funkcjonału gęstości (DFT – z ang. *Density Functional Theory*) dla tej reakcji [150]. Na ich podstawie, wiązanie potrójne pomiędzy atomami węgla w MBY jest aktywowane przez miejsca na płaszczyznach sieci krystalicznej palladu. Natomiast dalsze uwodornienie MBE do MBA wymaga obecności miejsc o niskiej koordynacji, takich jak krawędzie i naroża [150]. Może to sugerować, że miejsca aktywne na krawędziach sieci krystalicznej Pd są bardziej wrażliwe na podpowierzchniową dyfuzję i rozpuszczanie wodoru, co wpływa na wydajność uwodornienia MBY w kierunku związku w pełni nasyconego (MBA) [146,151]

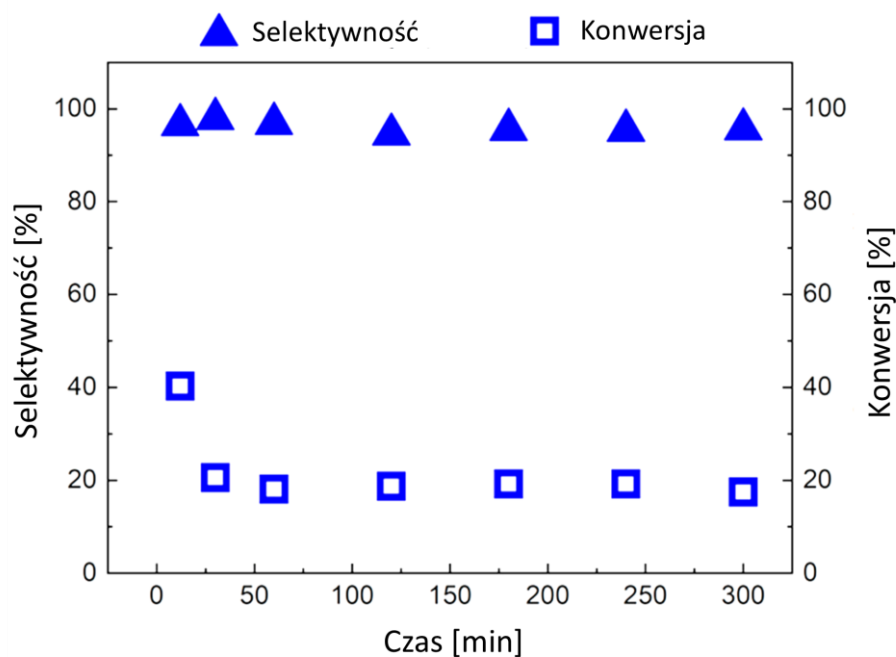
Pożądaną związek (MBE) jest głównym produktem uwodornienia MBY w szerokim zakresie ciśnień, przy wykorzystaniu katalizatora zredukowanego w wyższej temperaturze - 1% wag. Pd/Al₂O₃(873K,17h) (Rysunek 28). Może to sugerować, że oprócz powstawania PdC_x podczas reakcji, czułości strukturalnej układu i efektu spillover wodoru do γ -Al₂O₃, na wysoką selektywność do 2-metylobut-3-en-2-olu ma również wpływ oddziaływanie Pd-Al. Dzięki przeniesieniu elektronów z Pd do Al następuje zmniejszenie powierzchniowego stężenia Pd^{δ-} przy jednoczesnym zmniejszeniu ilości wodoru w głębi fazy. W konsekwencji tylko wodór zaadsorbowany na powierzchni może brać udział w częściowym uwodornieniu MBY i tworzeniu MBE [14], podobnie jak ma to miejsce dla Pd-Zn/Al₂O₃ podczas selektywnego uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu w fazie gazowej [88]. Dodatkowo, zgodnie z danymi literaturowymi [130,152], użycie układów Pd-Al o zmodyfikowanych właściwościach elektronowych w porównaniu z Pd może prowadzić do słabszego wiązania Pd-Alkil, a tym samym większego prawdopodobieństwa powstawania produktów niepełnego uwodornienia [146,153].

Dla wybranych warunków ciśnienia i temperatury: 298 K i 5 barów (Rysunek 29) oraz 318 K i 1 bar (Rysunek 30) przeprowadzono 6-godzinne pomiary mające na celu sprawdzenie stabilności katalizatora zredukowanego w wyższej temperaturze. Próbkę pobierano kolejno po 12, 30, 60, 120, 180, 240 i 300 min od rozpoczęcia reakcji.

6. Wyniki badań i ich omówienie



Rysunek 29. Analiza stabilności katalizatora 1% wag. Pd/Al₂O₃(873K,17h) w reakcji uwodornienia MBY prowadzonej w warunkach 298 K i 5 barów.



Rysunek 30. Analiza stabilności katalizatora 1% wag. Pd/ γ -Al₂O₃(873K,17h) w reakcji uwodornienia MBY prowadzonej w warunkach 318 K i 1 bar.

Na Rysunkach 29 i 30 przedstawiono zmiany konwersji substratu i selektywności do pożądanego produktu (MBE) w czasie. Na ich podstawie można stwierdzić, że niezależnie od warunków prowadzenia reakcji, wartość konwersji wyniosła początkowo ~40%, ale po upływie 30 min ulegała zmniejszeniu do 34% przy ciśnieniu 5 barów i temperaturze 298 K oraz 20% przy

ciśnieniu 1 bara i temperaturze 318 K. Zjawisko to można interpretować ustalaniem się pewnej równowagi w początkowej fazie uwodornienia. Dezaktywacja katalizatora nie wpłynęła na selektywność do 2-metylobut-3-en-2-olu, która była stabilna i wyniosła 88% dla reakcji prowadzonej pod ciśnieniem 5 barów i w temperaturze 298 K oraz 97% pod ciśnieniem 1 bara i temperaturze 318 K.

Podsumowując, otrzymane wyniki wyraźnie pokazują, że 1% wag. Pd/ γ -Al₂O₃ w reakcji uwodornienia 2-metylobut-3-en-2-olu w warunkach przepływowych wykazuje aktywność i selektywność do produktów o znaczeniu w przemyśle farmaceutycznym i spożywczym. Zachowanie katalityczne układu palladowego zależy od warunków jego redukcji. Na wydajność 1% wag. Pd/ γ -Al₂O₃(873K,17h) i 1% wag. Pd/ γ -Al₂O₃(673K,3h) ma wpływ m.in. konkurencja między powstawaniem PdH i PdC_x podczas reakcji, czułość strukturalna, spillover wodoru oraz obecność, lub brak, stopów Pd-Al. Niewątpliwie, wysokotemperaturowa redukcja znacząco promuje selektywność w kierunku pożądanego produktu (MBE), minimalizując nadmierne uwodornienie. Chociaż porównanie aktywności 1% wag. Pd/Al₂O₃(673K,3h) i 1% wag. Pd/Al₂O₃(873K,17h) z danymi literaturowymi [70,71,81,85–88,150,154,155] nie jest proste, głównie ze względu na różne warunki prowadzenia reakcji, takie jak tryb pracy, czas kontaktu, stężenie substratu, czy stosunek wodoru do substratu, to otrzymane wyniki z 97% selektywnością do prekursora witaminy A i E (MBE) w temperaturze 318 K i pod ciśnieniem 1 bara wydają się obiecujące.

6. Wyniki badań i ich omówienie

6.1.2. Zastosowanie katalizatorów opartych na żywicy polimerowej w reakcji częściowego uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu

Poszukując skutecznego katalizatora selektywnego uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu do 2-metylobut-3-en-2-olu, zsyntezowano nowy katalizator zawierający nanocząstki palladu zaszczipione na żywicy polimerowej Tentagel-S-NH₂ (TSNH₂).

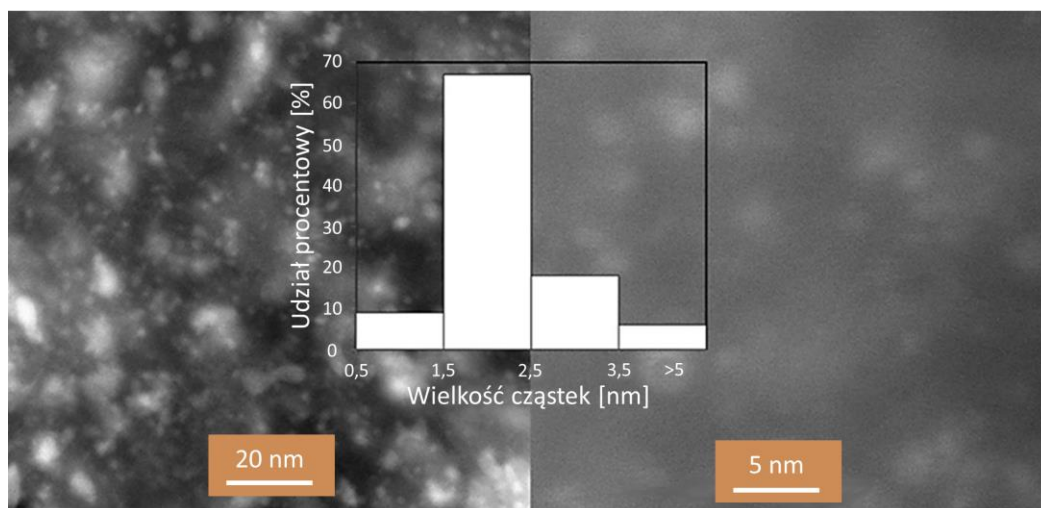
Po etapie syntezy, która została opisana w rozdziale 5.1.1. części doświadczalnej, PdTSNH₂ poddano badaniu analizy elementarnej technikami AAS i ICP-OES. Pozwoliły one na ustalenie, że w wyniku dwuetapowej syntezy katalizatora faza metaliczna stanowi 2,2% wag katalizatora.

W celu określenia stopnia utlenienia palladu w nanocząstkach przeprowadzono pomiary rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej. Wyniki XPS Pd 3d dla 2,2% wag. PdTSNH₂ przedstawiono w Tabeli 6. Dominujące sygnały Pd 3d_{5/2} zlokalizowane przy 334,38 eV i 335,56 eV świadczą o obecności Pd w próbce w postaci metalicznej [156,157]. Metalicznemu palladowi towarzyszą również formy tlenkowe (PdO i PdO₂). Całkowite stężenie atomowe Pd na powierzchni oszacowano na 1,54%.

Tabela 6. Wyniki wiązania dla katalizatora 2,2% wag. PdTSNH₂.

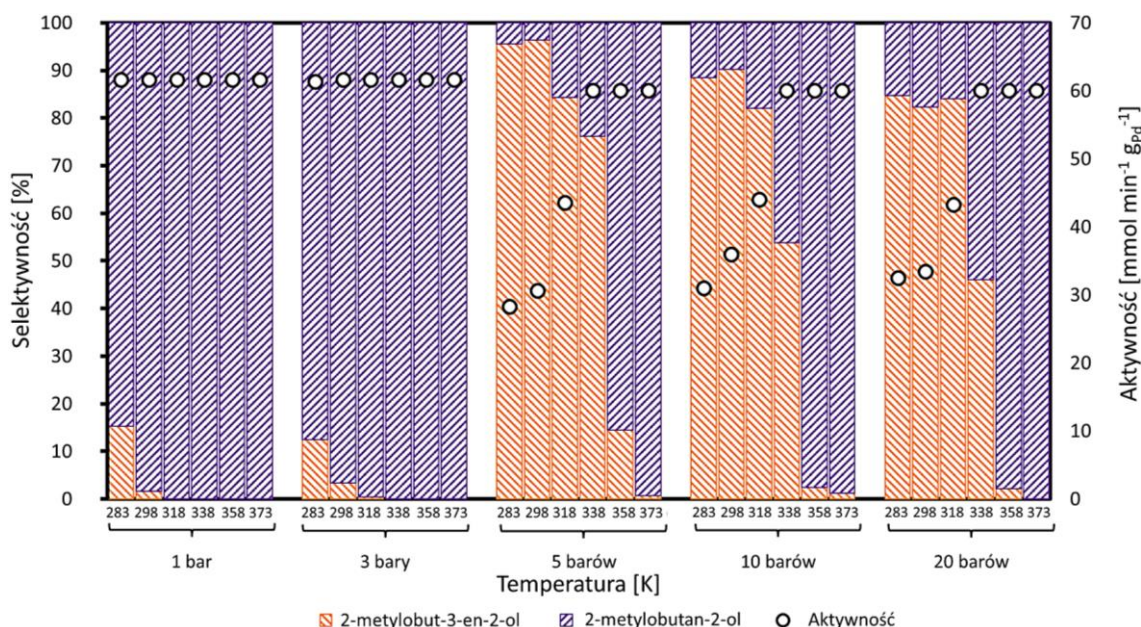
	Energia wiązania [eV]	Szerokość piksu	Powierzchnia piksu [%]
3d 5/2	334,38	1,36	48,11
3d 3/2	339,64	1,36	32,04
3d 5/2	335,65	1,36	8,29
3d 3/2	340,91	1,36	5,52
3d 5/2	336,95	1,36	3,63
3d 3/2	342,21	1,36	2,41

Badania STEM i TEM potwierdziły, że nanocząstki palladu o wąskim zakresie wielkości cząstek są dobrze rozdyspergowane na powierzchni. Średni rozmiar cząstek metalu oszacowano na około 2 nm (Rysunek 31).



Rysunek 31. Wyniki badań STEM, TEM oraz rozkład wielkości cząstek palladu dla 2,2% wag. PdTSNH₂.

Badania właściwości katalitycznych 2,2% wag. PdTSNH₂ przeprowadzono w przepływowym układzie katalitycznym H-Cube[®] Pro (ThalesNano Inc., Węgry). 1%-owy roztwór substratu (MBY) w etanolu przepływał przez wkład CatCart[®]70 napełniony 0,100 g katalizatora palladowego. Mieszanina reakcyjna płynęła przez układ z prędkością 1,5 ml/min. Wodór generowany *in-situ* poprzez elektrolizę wody, przepływał przez układ z prędkością 60 ml/min. Katalityczne uwodornienie MBY z użyciem 2,2% wag. PdTSNH₂ prowadzono w szerokim zakresie temperatur (283, 298, 318, 338, 358, 373 K) i ciśnień (1, 3, 5, 10, 20 bar). Wyniki aktywności katalitycznej zostały przedstawione na Rysunku 32 i w Tabeli 7.



Rysunek 32. Wpływ warunków reakcji na aktywność i selektywność 2,2% wag. PdTSNH₂ w reakcji uwodornienia MBY do MBE i MBA.

6. Wyniki badań i ich omówienie

Eksperyment katalityczny wykazał, że zarówno temperatura, jak i ciśnienie mają znaczący wpływ na selektywne otrzymywanie 2-metylobut-3-en-2-olu. Niezależnie od temperatury, nasycony alkohol (MBA) powstawał jako główny produkt uwodornienia MBY pod ciśnieniem 1 bara i 3 barów, podczas gdy reakcja prowadzona przy wyższych wartościach ciśnienia, w zakresie niższych temperatur, sprzyjała tworzeniu bardziej pożądanego produktu, nienasyconego alkoholu – MBE (Rysunek 32 i Tabela 7).

Tabela 7. Wyniki katalityczne dla 2,2% wag. PdTSNH₂ w reakcji uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-ol w trybie przepływowym.

Ciśnienie [bar]	Temperatura [K]	Selektywność do MBE [%]	Aktywność [$\mu\text{mol}/\text{min}$]
1	283	15	132,11
1	298	2	132,11
1	318	0	132,11
1	338	0	132,11
1	358	0	132,11
1	373	0	132,11
3	283	12	132,11
3	298	3	132,11
3	318	0,5	132,11
3	338	0	132,11
3	358	0	132,11
3	373	0	132,11
5	283	91	62,19
5	298	93	67,33
5	318	73	95,79
5	338	61	132,11
5	358	7	132,11
5	373	0,3	132,11
10	283	79	68,13
10	298	82	79,19
10	318	70	96,93
10	338	37	132,11
10	358	1,2	132,11
10	373	0,6	132,11
20	283	73	71,48
20	298	72	73,63
20	318	69	95,22
20	338	29	132,11
20	358	1	132,11
20	373	0	132,11

Pallad zaszczipiony na TSNH₂ wykazywał 100% selektywności względem nasyconego alkoholu (MBA) w dość szerokim zakresie temperatur i ciśnień. Z drugiej strony uzyskanie wysokiej selektywności do częściowo uwodornionego produktu (MBE) było możliwe tylko w określonych warunkach reakcji. Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń wyznaczono optymalne warunki syntezy MBE przy użyciu 2,2% wag. PdTSNH₂. W temperaturze 298 K i pod ciśnieniem 5 barów, otrzymano 93% selektywności do nienasyconego alkoholu przy zachowaniu wysokiej aktywności katalizatora (67 μmol/min).

Ze względu na odmienne warunki reakcji, jak czas kontaktu, stężenie substratu, czy stosunek H₂/substrat, bezpośrednie porównanie otrzymanych wyników z danymi literaturowymi dotyczącymi zastosowania katalizatorów palladowych w reakcji uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu nie jest łatwe [81,158]. Nie mniej jednak uzyskane wyniki wydają się atrakcyjne na tle doniesień literaturowych [81]. Zwiększenie parametrów temperatury i ciśnienia sprzyja konwersji 2-metylobut-3-yn-2-olu kosztem selektywności w kierunku produktu nienasyconego. Dodatkowo pomiary wykazały, że wzrost ciśnienia wydaje się minimalnie wpływać na wzrost aktywności katalizatora w zakresie temperatur 283-318 K, ale powoduje spadek selektywności do MBE (Tabela 7). Ponadto, niezależnie od warunków ciśnienia, wzrost temperatury reakcji do 338 K nie wpływa na i tak bardzo wysoką aktywność katalizatora palladowego (100% konwersji substratu), ale mocno obniża selektywność do pożądanego produktu: 61% selektywności do MBE w temperaturze 338 K i tylko 7% dla 358 K przy tych samych warunkach ciśnienia (5 bar).

Wykazano, że 2,2% wag. Pd/TSNH₂ jest skutecznym katalizatorem w procesie selektywnego uwodorniania 2-metylobut-3-yn-2-olu w warunkach przepływowych. Wysoka aktywność i >90% selektywności w kierunku pożądanego produktu uwodornienia MBY, silnie zależy od warunków reakcji i obecności bardzo małych (około 2 nm) nanocząstek palladu zaszczipionych na żywicy polimerowej. Optymalne warunki reakcji dla tworzenia 2-metylobut-3-en-2-olu ustalono na 298 K i 5 barów. Wzrost konwersji prowadzi do zmniejszenia selektywności do MBE, kosztem zwiększenia selektywności do MBA.

6. Wyniki badań i ich omówienie

6.1.3. Wpływ nośnika w katalizatorach palladowych na przebieg reakcji selektywnego uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu

Podsumowując etap prac związanych z zastosowaniem katalizatorów palladowych w reakcji selektywnego uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu w trybie przepływowym:

- ustalono optymalne warunki dla selektywnego uwodornienia MBY do MBE na katalizatorach palladowych: 298 K i 5 barów,
- katalizatory oparte na γ -Al₂O₃ wykazywały porównywalną aktywność w przeliczeniu na gram palladu, do katalizatora opartego na żywicy polimerowej PdTSNH₂, jednakże znacznie niższą selektywność do pożądanego produktu reakcji – nienasyconego alkoholu (MBE) (Tabela 8), co potwierdza znaczenie doboru nośnika fazy aktywnej w reakcji selektywnego uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu.

Tabela 8. Porównanie efektywności uwodornienia MBY w optymalnych warunkach, dla badanych katalizatorów palladowych.

Próbka	Selektywność do MBE* [%]	Aktywność* [mmol min ⁻¹ g _{Pd} ⁻¹]
1% wag. Pd/Al ₂ O ₃ (673K,3h)	32	33
1% wag. Pd/Al ₂ O ₃ (873K,17h)	88	35
2,2% wag. Pd/TSNH ₂	93	31

*selektywność do MBE i aktywność katalizatorów palladowych w temperaturze 298 K i pod ciśnieniem 5 barów

6.2. Selektywne uwodornienie przy użyciu układów katalitycznych opartych na metalach przejściowych osadzonych na nośniku węglowym

Reakcje katalitycznego uwodornienia są zwykle prowadzone z wykorzystaniem metali szlachetnych, jak Pd lub Pt. Jednakże ich silne właściwości hydrogenolityczne, często prowadzą do utraty ich skuteczności w reakcjach częściowego lub chemoselektywnego uwodornienia, co wraz z wysokimi kosztami metali szlachetnych, sprawia, że znalezienie odpowiednich alternatyw staje się niezbędne dla zapewnienia zrównoważonego rozwoju [52]. Atrakcyjną alternatywą dla metali szlachetnych są metale przejściowe jak Ni, Cu, Co, czy Fe [159–163]. Chociaż zwykle ich użycie wymaga wyższego ciśnienia i temperatury, aby uzyskać zadowalające wyniki, to zastosowanie metody ciągłego przepływu poprawia ich właściwości katalityczne, w łagodniejszych warunkach reakcji [164]. Niniejszy rozdział jest poświęcony zastosowaniu metali przejściowych, jako katalizatorów selektywnego uwodornienia w warunkach przepływowych.

6.2.1. Selektywne uwodornienie 2-metylopent-2-enalu, 2-metylobut-3-yn-2-olu oraz but-2-yno-1,4-diolu przy użyciu układów Co/CNR115

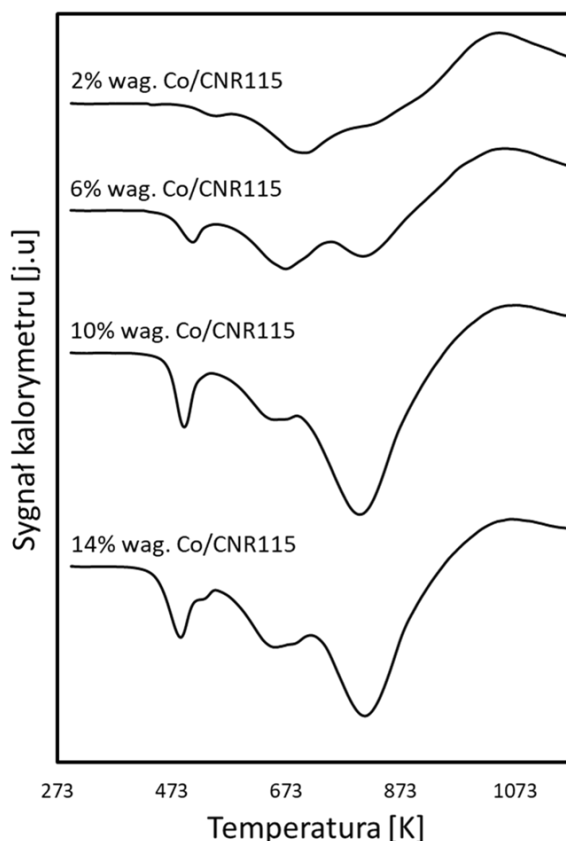
Z doniesień literaturowych wynika, że katalizator kobaltowy nie był dotąd badany pod kątem jego skuteczności w reakcji chemoselektywnego uwodornienia 2-metylopent-2-enalu (MPEA) oraz częściowego uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu i but-2-yno-1,4-diolu w fazie ciekłej, w warunkach ciągłego przepływu. Dlatego też, poszukując katalizatora wykazującego korzystny stosunek pomiędzy wysoką aktywnością a selektywnością do pożądanego produktu, we wcześniej wymienionych reakcjach, skoncentrowano się na przeanalizowaniu wpływu różnych zawartości procentowych Co na chemoselektywne uwodornianie wiązania C=C w cząsteczce MPEA w celu wytworzenia pożądanego produktu: 2-metylopentanal (MPAA) oraz na częściowe uwodornienie wiązania C≡C w cząsteczkach MBY i BYD dążące do otrzymania 2-metylobut-3-en-2-olu oraz but-2-eno-1,4-diolu.

W tym celu, metodą impregnacji kapilarnej, zsyntezowano 4 katalizatory o różnych napełnieniu metalem: 2, 6, 10, 14% wag. Co, osadzone na węglu aktywnym NORIT® CNR115, opisane w Rozdziale 5.1.3. Następnie katalizatory poddano badaniom różnymi metodami fizykochemicznymi TPR, BET, XRD, TPD-H₂ oraz TEM.

6. Wyniki badań i ich omówienie

6.2.1.1. Charakterystyka fizykochemiczna katalizatorów Co/CNR115

W celu określenia optymalnych warunków redukcji serii katalizatorów kobaltowych, przeprowadzono badania temperaturo-programowanej redukcji, a ich wyniki przedstawiono na Rysunku 33.



Rysunek 33. Przebieg temperaturo-programowanej redukcji dla katalizatorów: 2, 6, 10 i 14% wag. Co/CNR115.

Otrzymane profile, szczególnie dla katalizatorów z największą zawartością metalu, przypominają ten uzyskany dla katalizatora 20% wag. Co osadzonego na komercyjnie dostępnym węglu aktywnym i zsyntezowanego metodą impregnacji kapilarnej, przy wykorzystaniu azotanu(V) kobaltu jako prekursora [165].

Na Rysunku 33, dla całej serii katalizatorów kobaltowych, można zaobserwować trzy piki redukcji. Pierwszy pik dla wszystkich próbek, pojawia się w zakresie temperatur 473 a 573 K, i można go przypisać rozkładowi soli (azotanu(V) kobaltu) pod wpływem mieszaniny redukującej 10% H_2 /Ar [166]. Rozkład ten prowadzi do powstania CoO_x i NO, a następnie Co_3O_4 [166]. Nie można także wykluczyć, że podczas etapu suszenia katalizatora znaczna ilość soli prekursora azotanowego mogła zostać przekształcona w mieszaninę tlenków [167,168]. W związku z tym, szeroka zmiana sygnału, obserwowana w zakresie temperatur od 573 do 973 K, przypuszczalnie może być efektem dwóch częściowo nakładających się procesów. Pierwszego, w zakresie

niższych temperatur, związanego z redukcją Co_3O_4 do CoO , a w wyższej temperaturze CoO do Co^0 [169,170].

Dla próbek zawierających 2 i 6% wag. Co obserwowana jest mniejsza intensywność pików wysokotemperaturowego, odpowiadającego redukcji CoO do Co^0 , w porównaniu z powierzchnią pików odpowiadających redukcji Co_3O_4 do CoO . Na tej podstawie można wnioskować, że wielkość cząstek nie ma wpływu na redukcję Co_3O_4 do CoO [171,172], w przeciwieństwie do redukcji CoO do Co^0 , która dla małych cząstek CoO jest znacznie utrudniona, a pik redukcji charakteryzuje się obniżoną intensywnością [173]. Ponadto, powstająca w wyniku redukcji CoO woda zapobiega tworzeniu się superparamagnetycznych cząstek kobaltu zlokalizowanych głównie w wąskich porach nośnika. Ze względu na wysokie ciśnienie cząstkowe wody w porach nośnika równowaga w reakcji $\text{CoO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Co} + \text{H}_2\text{O}$ przesunęła się w kierunku tlenku kobaltu i wodoru [174]. Dodatkowo, dla wszystkich katalizatorów obserwowane jest wysokotemperaturowe zakrzywienie linii bazowej, które jest związane z częściową metanizacją nośnika węglowego, [175,176]. Na podstawie temperaturowo-programowanej redukcji ustalono, że optymalna temperatura redukcji układów Co/CNR115, pozwalająca na jak najlepszą redukcję fazy metalicznej, minimalizując efekt zgazowania nośnika, to 800 K. Dlatego układy kobaltowe redukowano w tej temperaturze przez 3 h w przepływie mieszanki 10% H_2/Ar .

W celu zbadania różnic we właściwościach teksturalnych zredukowanych katalizatorów z różnymi zawartościami Co, przeprowadzono badania niskotemperaturowej adsorpcji azotu, a uzyskane wyniki zostały przedstawione w Tabeli 9.

Tabela 9. Parametry teksturalne układów Co/CNR115.

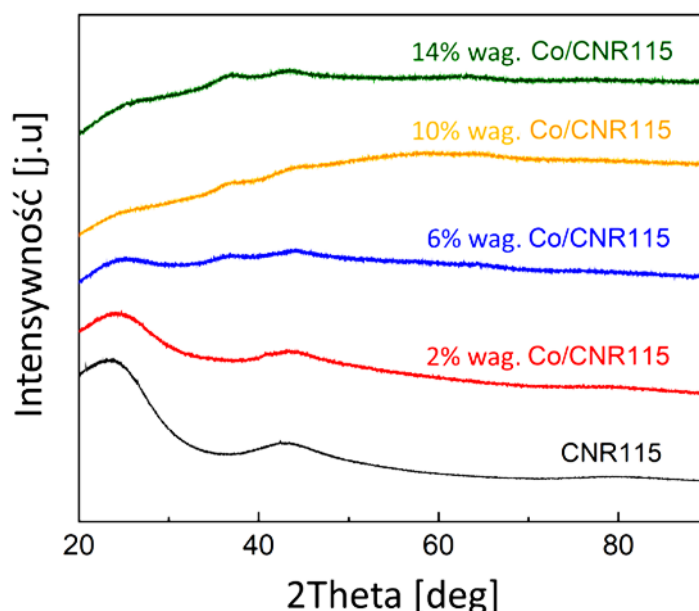
Próbki	Powierzchnia właściwa [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	Całkowita objętość porów [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	Wielkość porów [Å]
2% wag. Co/CNR115	1600	0,34	27,8
6% wag. Co/CNR115	1400	0,32	28,2
10% wag. Co/CNR115	1350	0,31	28,4
14% wag. Co/CNR115	1100	0,31	24,9

Na podstawie otrzymanych wyników można zauważyć zmniejszenie powierzchni właściwej, przy równoczesnym zwiększeniu zawartości metalu w katalizatorze. Natomiast, wraz ze wzrostem zawartości kobaltu w próbce do 10% wag. uległa zmniejszeniu całkowita objętość porów nośnika. Równocześnie materiał zawierający 10 i 14% wag. kobaltu posiadał zbliżone

6. Wyniki badań i ich omówienie

wartości całkowitej obojętności porów. Średni rozmiar porów nieznacznie wzrósł wraz ze wzrostem zawartości kobaltu od 2 do 10% wag., ze względu na blokowanie najmniejszych porów nośnika. Dla 14% wag. Co/CNR115 wielkość porów jest o 3 Å mniejsza niż w przypadku innych katalizatorów, co oznacza, że w większych porach zaczął gromadzić się metal. W konsekwencji, zwiększenie zawartości Co prowadzi do zablokowania porów i stopniowej aglomeracji nanocząstek Co, co ostatecznie skutkuje zmniejszeniem powierzchni właściwej oraz całkowitej objętości porów [177].

Główny sygnał obserwowany na dyfraktogramach rentgenowskich czterech katalizatorów odpowiada sygnałowi węgla CNR115 (Rysunek 34). Dla 6, 10 i 14% wag. Co/CNR115 pojawiają się dwa szerokie piki przy 2θ około $36,8$ i $43,6^\circ$, co sugeruje obecność krystalicznych form CoO i Co. Na podstawie uzyskanych wyników nie można określić współistnienia Co_{fcc} i Co_{hcp} .

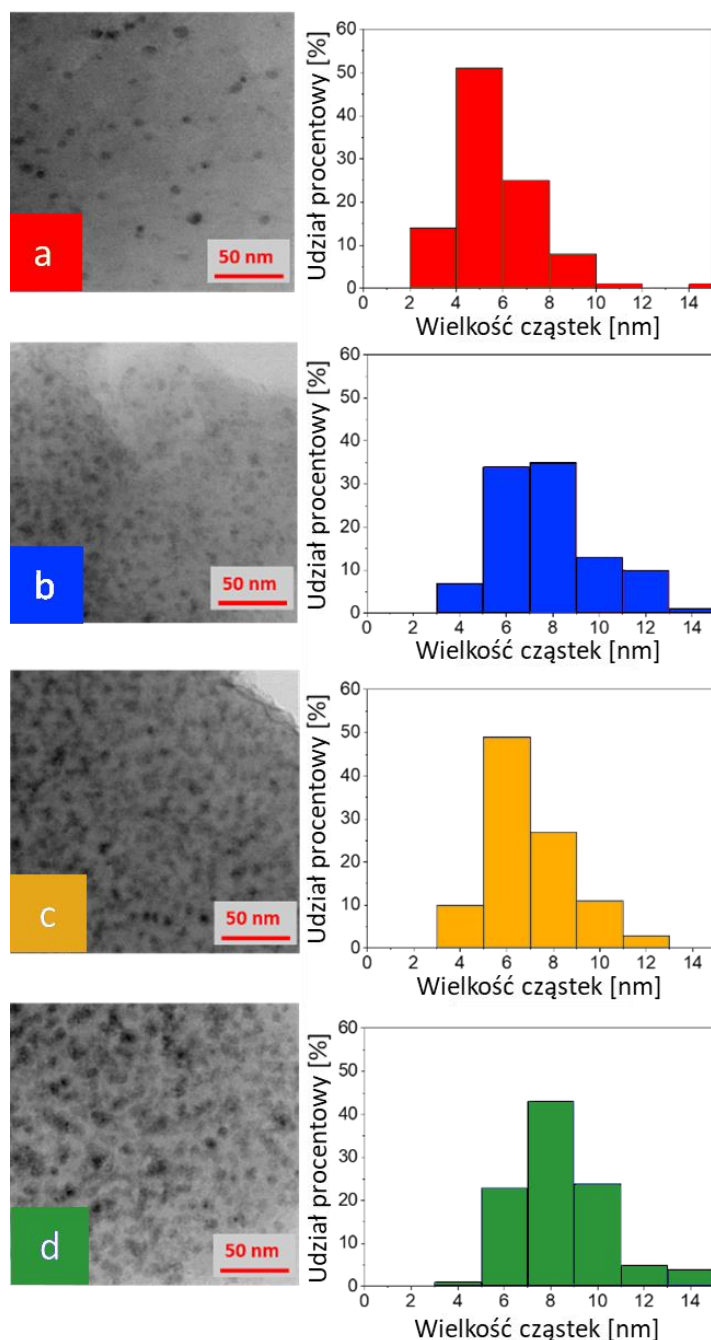


Rysunek 34. Profile dyfrakcyjne dla nośnika CNR115 i czterech katalizatorów: 2, 6, 10 i 14% wag. Co/CNR115 po etapie redukcji.

W przypadku profilu dyfrakcyjnego dla katalizatora 2% wag. Co/CNR115 obserwuje się tylko sygnał odpowiadający nośnikowi. Niewykrywalność metalu w badanej próbce, można wyjaśnić małą zawartością procentową metalu w katalizatorze oraz wysoką dyspersją fazy metalicznej na powierzchni nośnika [178].

Różnice w morfologii pomiędzy 2% wag. Co/CNR115, a pozostałymi katalizatorami najlepiej obrazują eksperymenty TEM i TPD-H₂.

Obrazy TEM otrzymane dla każdego katalizatora i odpowiadający im rozkład wielkości cząstek zostały przedstawione na Rysunku 35. Jedynie dla katalizatora 2% wag. Co/CNR115 można zaobserwować powstawanie dobrze odseparowanych, kulistych nanocząstek. Natomiast w miarę zwiększania się zawartości procentowej kobaltu w próbce, niewielkiemu zwiększeniu ulega średnia wielkość cząstek. Wynosi ona odpowiednio 6, 8, 7 i 9 nm, dla 2, 6, 10 i 14% wag. Co/CNR115. Otrzymane wartości są zbliżone do wyników badań uzyskanych dla katalizatorów kobaltowych osadzonych na nanorurkach węglowych [177].



Rysunek 35. Obrazy z transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) i rozkład wielkości cząstek Co dla: (a) 2% wag. Co/CNR115, (b) 6% wag. Co/CNR115, (c) 10% wag. Co/CNR115 i (d) 14% wag. Co/CNR115.

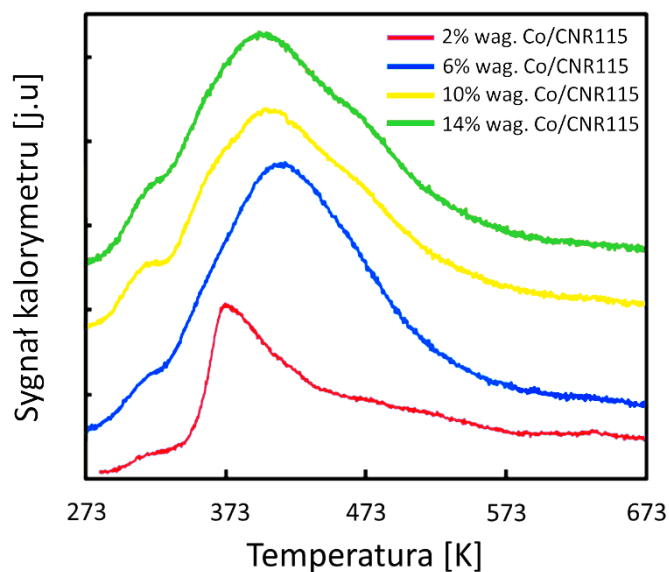
6. Wyniki badań i ich omówienie

W celu oszacowania dyspersji fazy aktywnej, średniej wielkości cząstek kobaltu i oceny miejsc aktywnych pozwalających na wiązanie wodoru z powierzchnią katalizatora, przeprowadzono pomiary temperaturowo-programowanej desorpcji wodoru (TPD-H₂).

Tabela 10. Parametry fazy aktywnej układów Co/CNR115 oszacowane na podstawie pomiarów temperaturowo-programowanej desorpcji wodoru.

Katalizator	Dyspersja Co [%]	d _{Co} [nm]	S _{H₂} [m ² g _{Co} ⁻¹]
2% wag. Co/CNR115	13,7	9	73
6% wag. Co/CNR115	8,4	15	45
10% wag. Co/CNR115	4,3	25	23
14% wag. Co/CNR115	3,2	40	17

Tabela 10 przedstawia powierzchnię adsorpcji wodoru, dyspersję Co i wielkość cząstek Co obliczone na podstawie temperaturowo-programowanej desorpcji wodoru. Wraz ze wzrostem zawartości metalu w katalizatorze, dyspersja Co liniowo maleje. Wynikający z tego wzrost wielkości cząstek i zmniejszenie powierzchni adsorpcji są zgodne z oczekiwaniami, ponieważ wartości te są oparte na dyspersji i wynikają z założeń dotyczących geometrii cząstek. Równocześnie średni rozmiar cząstek kobaltu, oszacowany na podstawie TPD-H₂ jest większy niż wyznaczony z pomiarów TEM, aczkolwiek ogólna tendencja została zachowana. Zjawisko rozbieżności średniej wielkości Co, wyznaczonej przez chemisorpcję wodoru i TEM, było już obserwowane w literaturze [179], gdzie wykazano, że jest ono zdecydowanie większe w przypadku małych nanocząstek kobaltu (np. 4-5 nm) niż w przypadku większych nanocząstek (≥12 nm). Jednak na podstawie otrzymanych wyników, można zauważyć zależność odwrotną, to znaczy, wielkość małych cząstek została oszacowana dość dokładnie, podczas gdy dla większych cząstek rozbieżność między wynikiem uzyskanym z pomiarów TEM, a wielkością na podstawie TPD-H₂ rośnie. Różnice te mogą wynikać z niedoszacowania objętości adsorbentu, spowodowanego kilkoma przyczynami. Po pierwsze, powierzchnia cząstek kobaltu może być ekranowana przez nośnik, częściowo hamujący adsorpcję H₂ [173,178]. Po drugie, miejsca adsorpcji mogą być blokowane przez powstałe podczas redukcji CH_x, co zaobserwowano wcześniej w przypadku katalizatorów rutenowych na nośniku węglowym [180]. Po trzecie, oszacowanie ilości adsorbentu może być zaniżone w wyniku braku możliwości włączenia do obliczeń wodoru silnie zaadsorbowanego na powierzchni kobaltu, desorbującego w wysokich temperaturach (powyżej 673 K). Ilość takich silnie wiążących miejsc na powierzchni kobaltu może się różnić w zależności od struktury cząstek kobaltu (np. stosunku Co_{fcc} do Co_{hcp}) i ich wielkości.



Rysunek 36. Profile temperaturowo-programowanej desorpcji wodoru (TPD-H₂) dla katalizatorów o różnej zawartości kobaltu.

Analiza profili TPD-H₂ (Rysunek 36) wykazała podobieństwa dla wszystkich próbek Co, przy założeniu, że następuje wzrost intensywności sygnału wraz ze wzrostem ilości metalu w próbce (większa ilość zaadsorbowanego wodoru) i niewielkie przesunięcie maksimum pików w kierunku wyższych temperatur. Na wszystkich profilach, z wyjątkiem głównego maksimum, pewne lokalne maksimum można zaobserwować przy około 323 K (lewe ramię pików głównych), co może być związane z obecnością niewielkiej liczby miejsc o bardzo niskiej sile wiązania wodoru i/lub desorpcji fizycznie zaabsorbowanego wodoru. Nieco inny kształt pików zarejestrowany dla 2% wag. Co/CNR115 może sugerować, że struktura miejsc aktywnych na powierzchni tego katalizatora jest inna niż w przypadku pozostałych próbek, na przykład ze względu na najwyższą dyspersję metalu (Tabela 10).

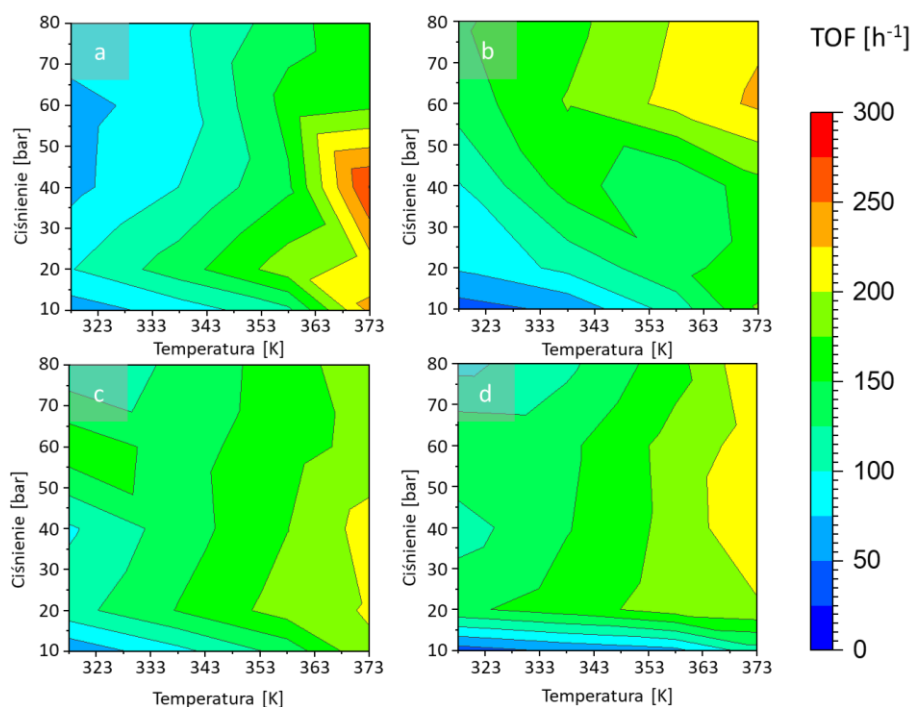
6.2.1.2. Wyniki badań katalitycznego uwodornienia 2-metylopent-2-enalu dla układów Co/CNR115

Cztery katalizatory o różnym napełnieniu kobaltem badano w reakcji katalitycznego uwodornienia 2-metylopent-2-enalu w fazie ciekłej w warunkach przepływowych. W przypadku każdego eksperymentu, naważka katalizatora wynosiła 0,100 g. Rysunki 37 i 38 przedstawiają kolejno wartości TOF i selektywności do MPAA dla 2, 6, 10 i 14% wag. Co/CNR115 w różnych warunkach ciśnienia i temperatury. W tym samym zakresie ciśnienia, wzrost temperatury skutkuje wyższą aktywnością. Występuje również nieliniowa zależność między ciśnieniem, a aktywnością katalizatorów. Jedynie w przypadku 6% wag. Co wraz ze wzrostem ciśnienia następuje wzrost wartości TOF.

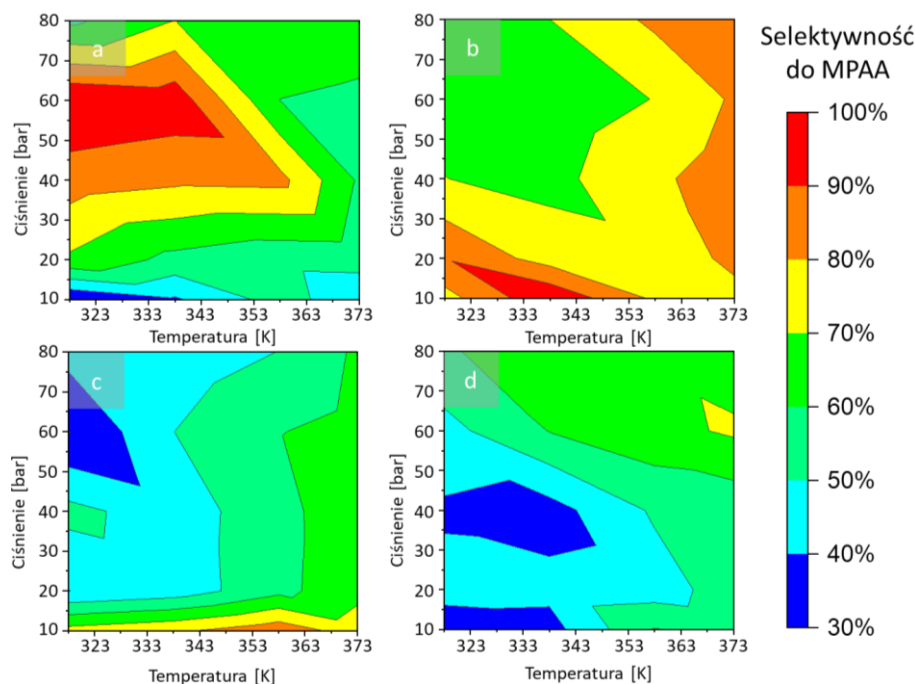
6. Wyniki badań i ich omówienie

Najwyższe wartości TOF są osiągnięte dla katalizatorów o najmniejszym napełnieniu metalem (2 i 6% wag.) (Rysunek 37). Dalszy wzrost zawartości Co w próbce nie przynosi korzyści dla prowadzonej reakcji. Może to być związane z aglomeracją cząstek metalu i zmniejszeniem dyspersji fazy metalicznej (Tabela 10), a tym samym zmniejszeniem ilości dostępnych miejsc aktywnych. Podobne zjawisko zaobserwowano dla reakcji Fishera-Tropscha, gdzie początkowo zwiększanie wielkości cząstek poprawiało aktywność, ale po przekroczeniu określonej wielkości cząstek dawało niekorzystny efekt [173,177].

Zdecydowanie najwyższą selektywność do pożądanego produktu (MPAA), większą lub równą 99%, obserwuje się dla katalizatorów o niższej zawartości kobaltu i o najwyższej dyspersji fazy metalicznej 2 i 6% wag. Co/CNR115 (Rysunek 38), odpowiednio w temperaturze 318 K i pod ciśnieniem 60 barów oraz w temperaturze 338 K i pod ciśnieniem 10 barach. Podczas gdy dla katalizatora 10% wag. Co maksymalna osiągnięta selektywność do pożądanego produktu wynosi 90% przy ciśnieniu 10 barów i w temperaturze 358 K, a dla 14% wag. Co/CNR115 tylko 75% przy ciśnieniu 60 barów i temperaturze 373 K.



Rysunek 37. Aktywność układów Co/CNR115 wyrażona jako TOF w reakcji katalitycznego uwodornienia MPEA dla: (a) 2% wag. Co/CNR115, (b) 6% wag. Co/CNR115, (c) 10% wag. Co/CNR115 i (d) 14% wag. Co/CNR115, w różnych warunkach ciśnienia i temperatury.



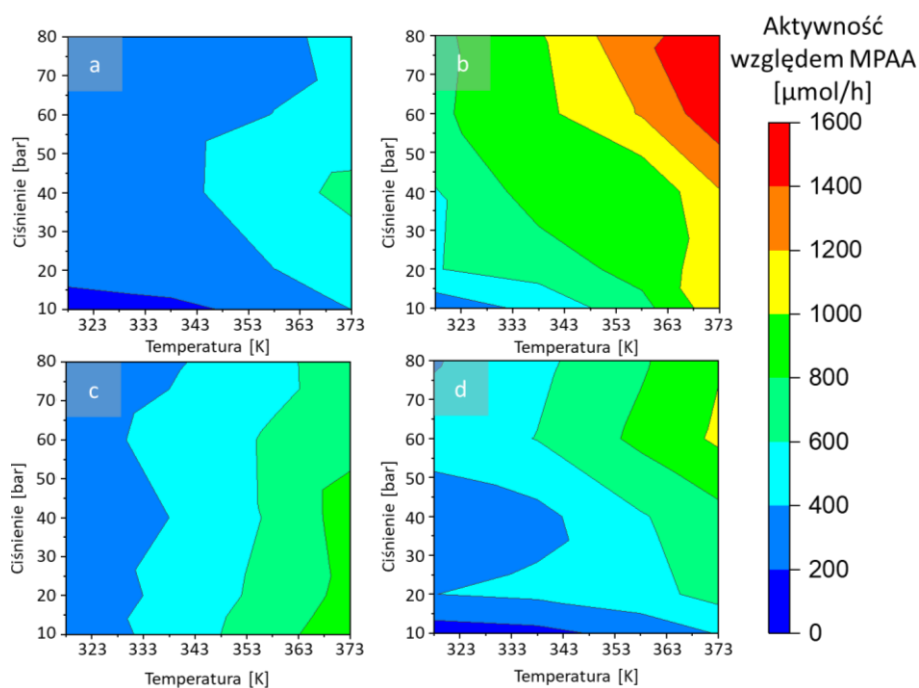
Rysunek 38. Wpływ warunków reakcji na selektywność do 2-metylopentanal (MPAA) dla: (a) 2% wag. Co/CNR115, (b) 6% wag. Co/CNR115, (c) 10% wag. Co/CNR115 i (d) 14% wag. Co/CNR115.

Oprócz 2-metylopentanal, produktami reakcji uwodornienia 2-metylopent-2-enalu były także 2-metylopent-2-en-1-ol (MPEO) i 2-metylopent-1-ol (MPAO). W przypadku 2% wag. Co/CNR115, ze średnią wielkością nanocząstek Co wynoszącą 9 nm, wzrost temperatury przy danym ciśnieniu (20, 40 i 60 bar) prowadził do wzrostu aktywności i selektywności względem nienasyconego alkoholu (2-metylopent-2-en-1-olu) kosztem selektywności do nasyconego aldehydu (MPAA). Jedynie przy ciśnieniu 10 barów, w zakresie temperatur 318–358 K, wraz ze wzrostem temperatury rosta zarówno aktywność, jak i selektywność do MPAA.

Nienasycony alkohol (MPEO) powstawał jako drugi pożądany produkt również dla 6, 10 i 14% wag. Co, w temperaturze 318 i 338 K. Dodatkowo, dla tych trzech katalizatorów, w temperaturze 358 i 373 K, pojawiały się także niewielkie ilości nasyconego alkoholu (MPAO). Podobnie jak w przypadku katalizatora 2% wag. Co/CNR115, wzrost selektywności do nienasyconego alkoholu (MPEO), dla katalizatorów zawierających 10 i 14% wag. Co, odbywał się kosztem tworzenia nasyconego aldehydu (MPAA). Zaobserwowana zależność ma ścisły związek z rozmiarem wielkości cząstek dla serii katalizatorów kobaltowych o różnym natężeniu metalem (Tabela 10). Katalizatory charakteryzujące się większym rozmiarem nanocząstek kobaltu wykazywały wyższą selektywność do produktu uwodornienia wiązania C=O, niż C=C. Zjawisko to jest zgodne z wcześniejszymi badaniami, w których wzrost wielkości nanocząstek metalu oraz ciśnienia, pod którym prowadzony jest proces, sprzyjały uwodornieniu wiązania C=O względem wiązania C=C w cząsteczce nienasyconego aldehydu [181].

6. Wyniki badań i ich omówienie

Zmiana chemoselektywności katalizatorów, wraz ze wzrostem zawartości kobaltu, może wynikać ze zmiany morfologii miejsc aktywnych. W przypadku katalizatorów z mniejszymi nanocząstkami metalu i większą liczbą otwartych płaszczyzn, krawędzi, czy defektów zawierających koordynacyjnie nienasycone atomy, można zauważyć większą zdolność uwodornienia wiązania C=C niż wiązania C=O [182]. Z drugiej strony, większe nanocząstki odsłaniają przede wszystkim płaszczyzny o niskim indeksowaniu, z mniejszą liczbą krawędzi lub defektów i wykazują silniejszą preferencję do uwodornienia wiązania C=O [183]. Ponadto nie można wykluczyć, że różnice w chemoselektywności katalizatorów kobaltowych mogą być spowodowane zawadą przestrzenną powodowaną przez wielkość nanocząsteczek [184], czy też oddziaływaniem typu metal-nośnik [185,186]. Oddziaływanie metalu z nośnikiem może powodować niedobór elektronów na powierzchni cząstek metalu, sprzyjając adsorpcji wiązania C=C i jego późniejszemu uwodornieniu [186]. Wpływ nośnika z reguły jest bardziej widoczny dla mniejszych cząstek niż dużych aglomeratów.

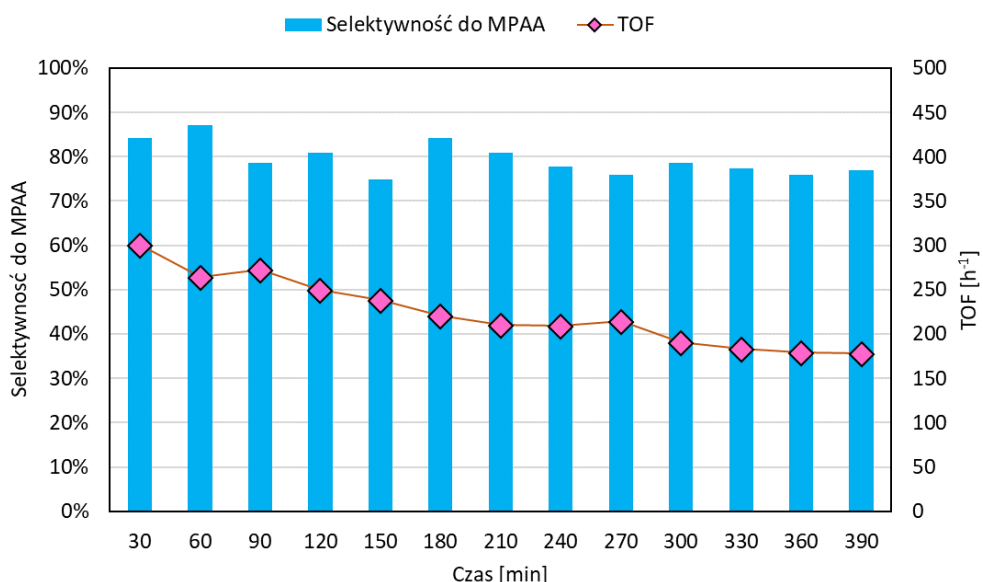


Rysunek 39. Aktywność uwodornienia 2-metylopent-2-enalu do 2-metylopentanal przy użyciu (a) 2% wag. Co/CNR115, (b) 6% wag. Co/CNR115, (c) 10% wag. Co/CNR115 i (d) 14% wag. Co/CNR115, w różnych warunkach ciśnienia i temperatury.

Mimo, że niższe napełnienie metalem w przypadku 2% wag. oraz 6% wag. zapewniało satysfakcjonującą selektywność do pożądanego produktu, to aktywność w warunkach wysokiej selektywności nie była zadowalająca. Z kolei wyższe zawartości procentowe Co w próbkach nie poprawiały aktywności. Ponadto, zwiększenie wielkości cząstek wydaje się modyfikować miejsca aktywne, zmniejszając selektywność w kierunku pożądanego produktu (MPAA). W celu wyznaczenia optymalnych warunków prowadzenia reakcji uwodornienia 2-metylopent-2-enalu,

wyznaczono aktywność w kierunku pożądanego produktu (MPAA), jako parametr wiążący aktywność katalizatora z selektywnością do pożądanego produktu (Rysunek 39).

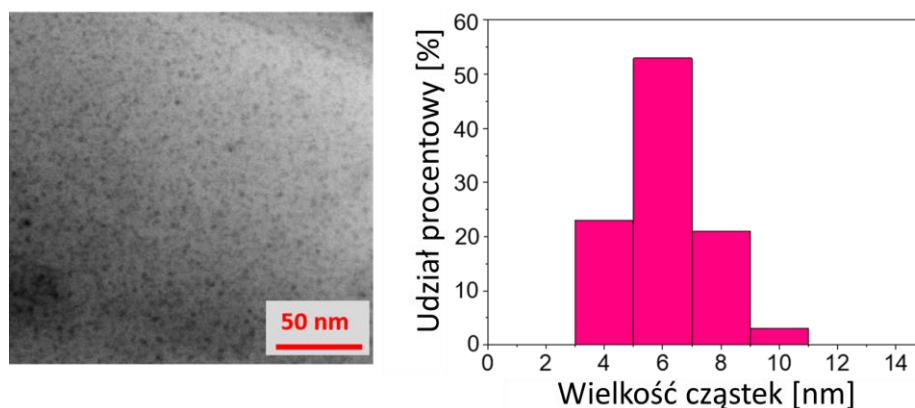
Kompromis pomiędzy aktywnością i selektywnością osiągnięto dla katalizatora 6% wag. Co/CNR115, uzyskując najwyższą wartość aktywności w kierunku MPAA przy 60 barach i 373 K, w konsekwencji wybierając te warunki do przeprowadzenia testów stabilności (Rysunek 40). Stopniowa dezaktywacja katalizatora w czasie nie wpłynęła na wysoką selektywność katalizatora względem pożądanego produktu. Ponieważ analiza XRF nie wykazała obecności Co w mieszaninie poreakcyjnej, zjawisko to mogło być związane z powstawaniem depozytu węglowego na powierzchni katalizatora i tym samym z częściowym zablokowaniem fazy aktywnej w katalizatorach kobaltowych, lub zmianą wielkości cząstek kobaltu pod wpływem mieszaniny reakcyjnej.



Rysunek 40. Zmiana aktywności wyrażonej jako TOF i selektywności do 2-metylopentanal w czasie uwodornienia MPEA na katalizatorze 6% wag. Co/CNR115 w warunkach 60 barów i 373 K.

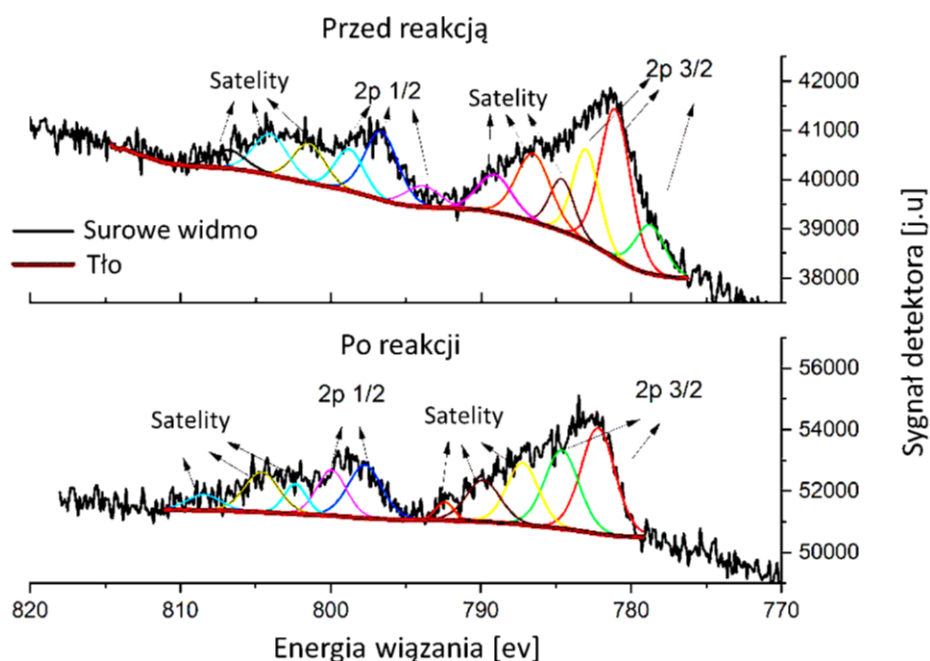
W celu ustalenia przyczyn dezaktywacji wykonano pomiary TEM dla katalizatora po reakcji. Uzyskane wyniki dla próbki 6% wag. Co po reakcji katalitycznej (Rysunek 41) pokazują zmiany w rozkładzie wielkości nanocząstek oraz spadek średniej wielkości cząstek w porównaniu ze świeżą próbką (Rysunek 35). Wahania wartości zarówno TOF, jak i selektywności mogą być związane ze zmiennością pokrycia i/lub niejednorodnością czasoprzestrzenną występującą w katalizie heterogenicznej [147,148]. Ponadto nie można całkowicie wykluczyć również błędu pomiarowego związanego z analizą chromatograficzną mieszaniny poreakcyjnej, a także tworzenia depozytu węglowego na powierzchni katalizatora, blokującego centra aktywne.

6. Wyniki badań i ich omówienie



Rysunek 41. Obraz z transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) i rozkład wielkości cząsteczek dla katalizatora 6% wag. Co/CNR115 po reakcji uwodornienia 2-metylopent-2-enalu.

Z kolei, przeprowadzone dla katalizatora 2% wag. Co/CNR115 przed i po reakcji pomiary XPS wykazały różnice w składzie powierzchniowym próbki na różnych etapach jej biografii. Powierzchnia katalizatora przed reakcją zawierała 0,2 % atomowe kobaltu, 4,8 tlenu i 95 węgla, a po reakcji 0,3% atomowe kobaltu, 13,9 tlenu i 85,9 węgla. Badanie i interpretacja wyników XPS były zgodne z danymi literaturowymi i elektronicznymi bazami danych XPS [139–141].



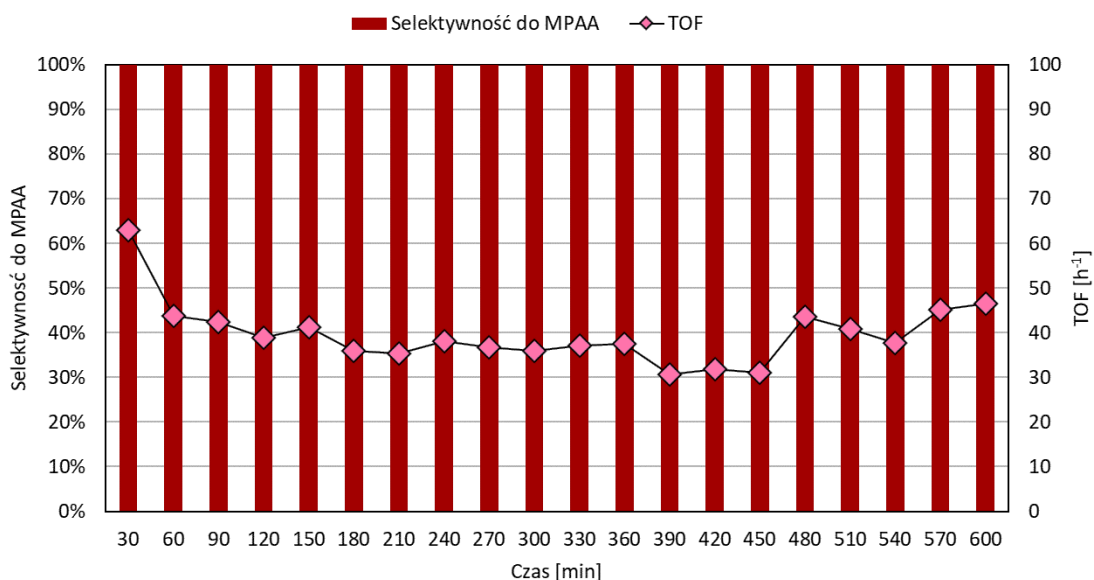
Rysunek 42. Co 2p XPS dla 6% wag. Co/CNR115 przed i po reakcji.

Porównując uzyskane wyniki można stwierdzić, że powierzchnia katalizatora przed i po reakcji zawierała podobne ilości Co, co jest w zgodzie z wynikami XRF, które wykluczają wypłukiwanie metalu. Jednak przed reakcją, zgodnie z analizą Co 2p, na powierzchni współistnieją dwa rodzaje Co^{2+} (Rysunek 42): w postaci tlenków kobaltu, o czym świadczą sygnały 2p3/2 przy 778,6 i 781,1 eV i satelita przy 789,1 eV) oraz w postaci $\text{Co}(\text{OH})_2$, co potwierdza typowy sygnał 2p 3/2 przy 783 eV). Z kolei dla katalizatora po reakcji wykryto dwa

sygnały 2p_{3/2} przy 782 i 784 eV odpowiadające jednoznacznie obecności Co(OH)₂ - również potwierdzone przez satelitę 2p_{1/2} przy 804,6 eV.

Ponadto dla katalizatora po reakcji zaobserwowano trzykrotny wzrost powierzchniowej zawartości tlenu i towarzyszący mu spadek o około 10% at. powierzchniowej zawartości węgla. Może to być związane z rozkładem rozpuszczalnika użytego do reakcji i/lub substratu na powierzchni katalizatora. Powstawanie powierzchniowego Co(OH)₂ może być odpowiedzialne za, zdiagnozowane za pomocą TEM, zmniejszenie wielkości cząstek dla katalizatora po reakcji, (Rysunek 41). Ostatecznie, to właśnie ta modyfikacja powierzchni może być przyczyną utraty aktywności katalitycznej układu kobaltowego podczas reakcji (Rysunek 40).

W celu zbadania, czy częściowa dezaktywacja katalizatora po kilkugodzinnej reakcji była spowodowana działaniem reagentów, czy warunkami reakcji – wysoką temperaturą i ciśnieniem (373 K i 60 barów) przeprowadzono powtórnie test stabilnościowy w łagodniejszych warunkach (338 K i 10 barów). Uzyskano 100% selektywności do MPAA przy niższej konwersji substratu (Rysunek 43). Poza wahaniem wynikającym najprawdopodobniej z błędu pomiarowego aparatu, katalizator wykazał dużą stabilność aktywności i selektywności do nasyconego aldehydu (~100%) w przeciągu całych 10 h pomiaru. Ponadto, analiza XRF nie wykazała obecności Co w mieszaninie poreakcyjnej, co potwierdziło silne oddziaływanie fazy aktywnej z nośnikiem.

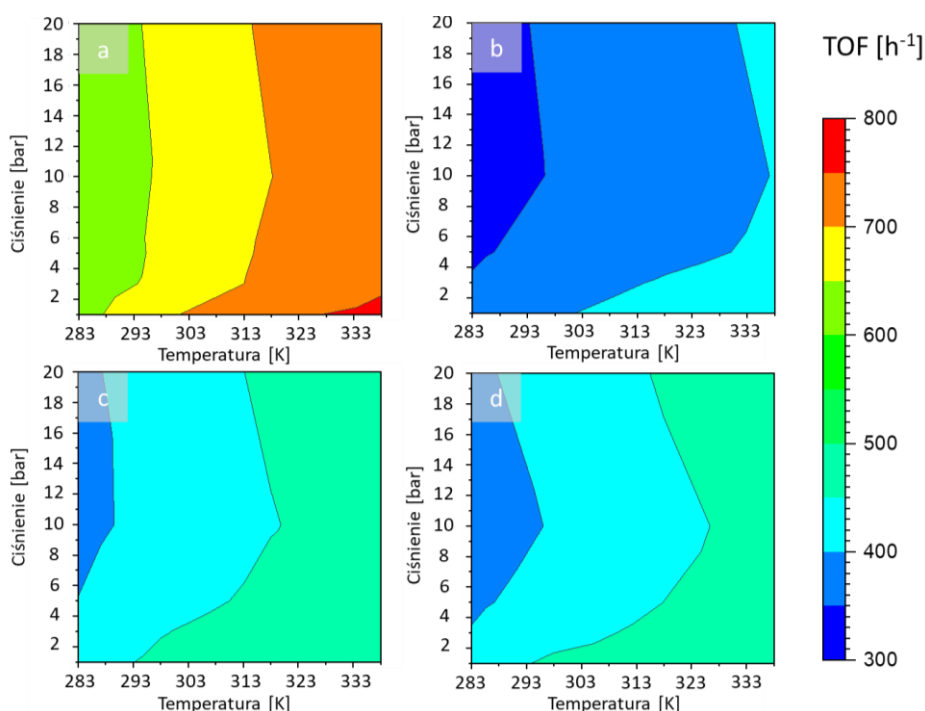


Rysunek 43. Zmiana aktywności wyrażonej jako TOF i selektywności do 2-metylopentanal w czasie uwodornienia MPEA na katalizatorze 6% wag. Co/CNR115 w warunkach 10 bar i 338 K.

6. Wyniki badań i ich omówienie

6.2.1.3. Wyniki badań katalitycznego uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu i but-2-yno-1,4-diolu dla układów Co/CNR115

Testy katalityczne w reakcji chemoselektywnego uwodornienia MPEA wykazały aktywność katalityczną układów opartych na kobaltie oraz 100% selektywność do pożądanego produktu, szczególnie w warunkach niskich ciśnień i temperatur. Stało się to motywacją do zbadania efektywności katalizatorów w innych reakcjach uwodornienia. W tym celu przeprowadzono testy katalityczne tej serii katalizatorów Co/CNR115 w reakcji częściowego uwodornienia MBY i BYD (Rysunki 44-47) w szerokim zakresie temperatur (283-338 K) i ciśnień (1-20 barów). Procesy prowadzono zależnie od substratu w bezwodnym roztworze etanolu (MBY) lub propan-2-olu (BYD).

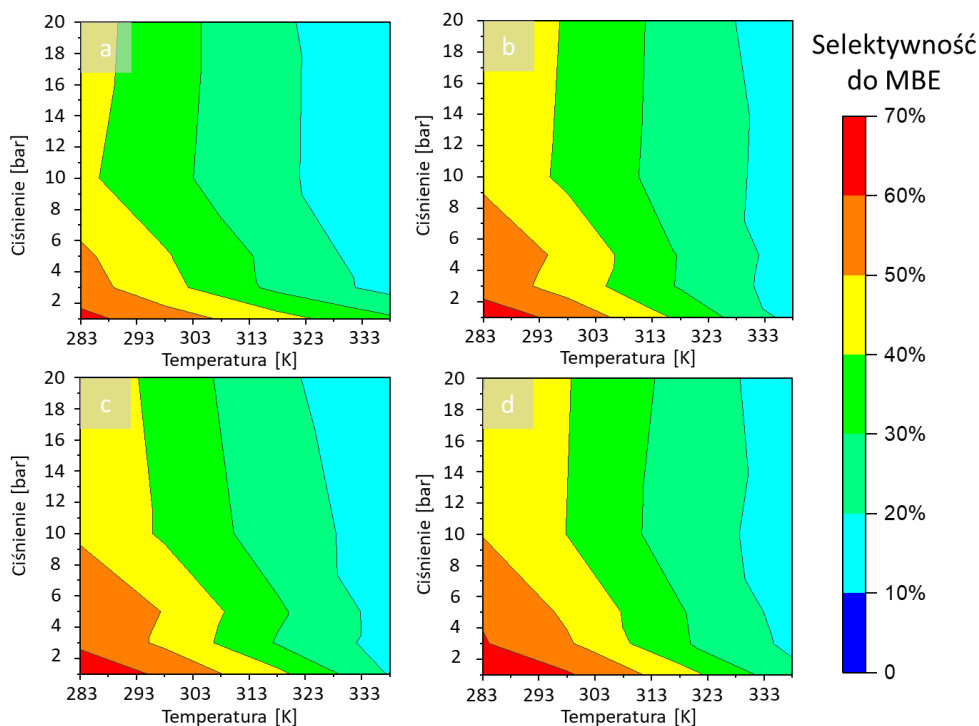


Rysunek 44. Wpływ warunków reakcji uwodornienia MBY na aktywność wyrażoną jako TOF dla (a) 2% wag. Co/CNR115, (b) 6% wag. Co/CNR115, (c) 10% wag. Co/CNR115 i (d) 14% wag. Co/CNR115.

Rysunki 44 i 45 przedstawiają wartości TOF i selektywności do MBE dla 2, 6, 10 i 14% wag. Co/CNR115 w różnych warunkach ciśnienia i temperatury. Natomiast aktywność katalityczna wyrażona jako TOF oraz selektywność do BED prowadzona w analogicznych warunkach ciśnienia i temperatury z wykorzystaniem serii katalizatorów Co/CNR115, została zaprezentowana na Rysunkach 46 i 47.

Temperatura jest dominującym parametrem mającym wpływ na aktywność katalityczną w obu reakcjach. Wraz ze wzrostem temperatury dochodzi do wzrostu przereagowania substratu. W wyniku wysokiej dyspersji kobaltu, próbka 2% wag. Co/CNR115 wykazuje również

najwyższą wartość TOF w całym zakresie ciśnienia i temperatury dla obu reakcji (Rysunki 46 i 47). Wysokie przereagowanie obu substratów prowadzące do otrzymania produktów pełnego uwodornienia MBY i BYD, kolejno: 2-metylobutan-2-olu i butano-1,4-diolu. Konsekwencją tego zjawiska jest znacząco mniejsza selektywność katalizatorów kobaltowych do produktów częściowego uwodornienia (MBE i BED), osiągająca w obu przypadkach maksymalnie 69%.



Rysunek 45. Wpływ warunków reakcji uwodornienia MBY na selektywność do MBE dla (a) 2% wag. Co/CNR115, (b) 6% wag. Co/CNR115, (c) 10% wag. Co/CNR115 i (d) 14% wag. Co/CNR115.

Zwiększanie zawartości kobaltu w katalizatorze prowadzi do pogorszenia TOF (Rysunek 44 i 46). Może być to skorelowane ze zmniejszeniem ilości miejsc aktywnych dla sorpcji substratu wynikającym ze zmniejszenia dyspersji fazy metalicznej na powierzchni nośnika i tym samym zwiększenia średniej wielkości cząstek metalu (Tabela 10).

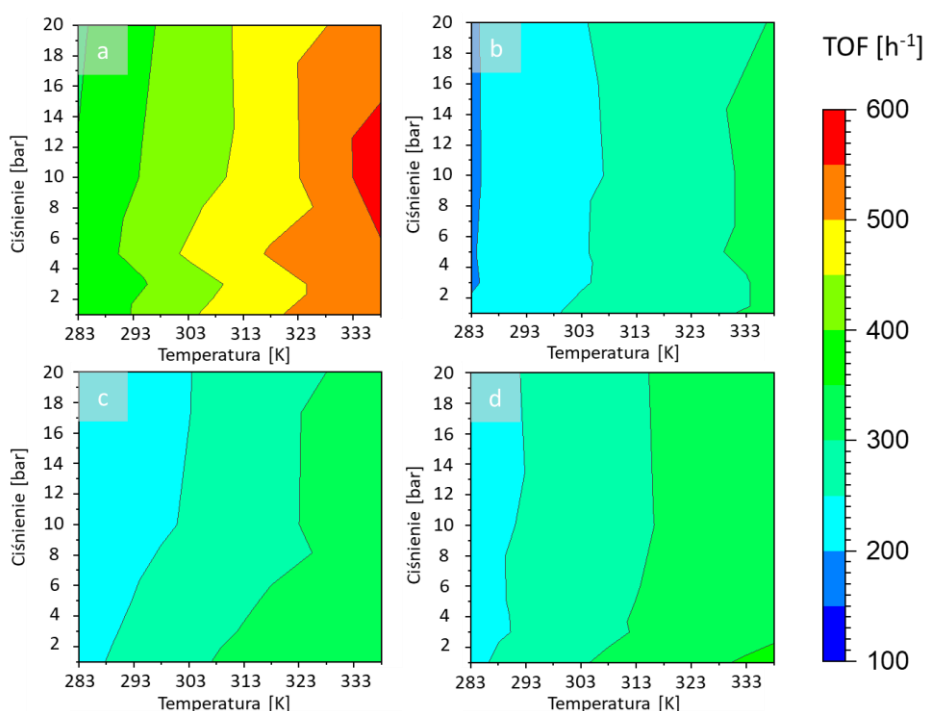
Selektywność do MBE i BED (Rysunek 45 i 47) zmniejsza się w znaczącym stopniu pod wpływem ciśnienia i temperatury. Kluczowe w selektywnym częściowym uwodornieniu MBY i BYD, na katalizatorach Co/CNR115 jest niskie ciśnienie i niska temperatura. Dla obu reakcji najkorzystniejszymi warunkami do prowadzenia procesu częściowego uwodornienia jest 283 K i 1 bar. Prowadzi to do wniosku, że katalizatory kobaltowe cechują się silnymi właściwościami uwodorniającymi.

Ponadto w reakcji uwodornienia MBY, zmniejszenie aktywności katalitycznej związanej ze zwiększeniem zawartości kobaltu w próbce, miało słaby, ale zauważalny wpływ na poprawę

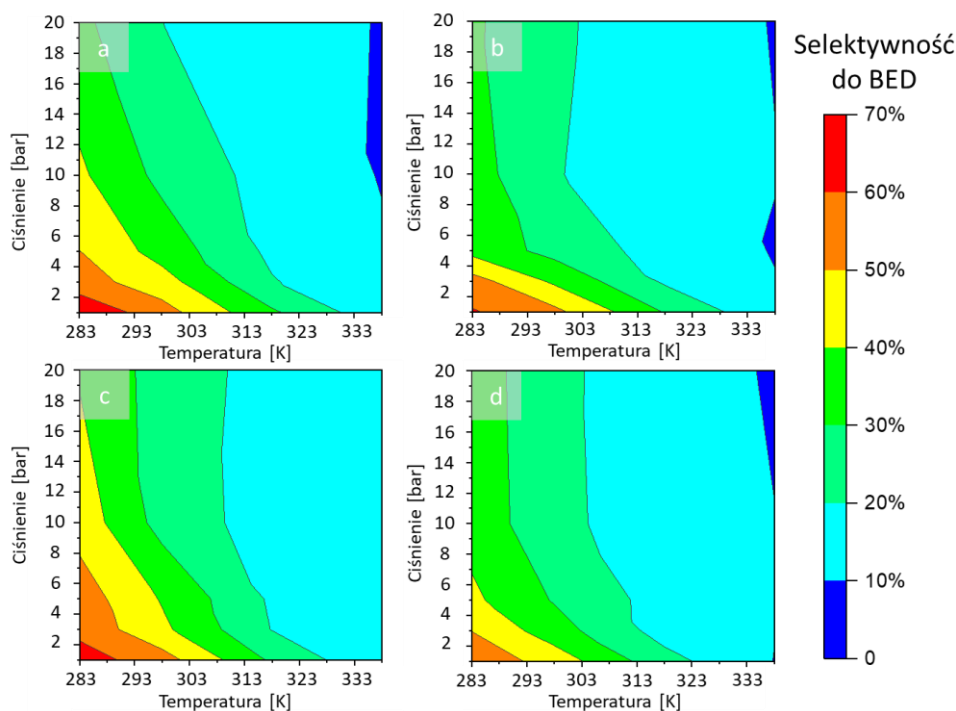
6. Wyniki badań i ich omówienie

selektywności do MBE (Rysunek 45). Natomiast w reakcji uwodornienia BYD, wraz ze wzrostem zawartości kobaltu w katalizatorze selektywność do BED nieznacznie maleje (Rysunek 47). Może to wynikać z różnicy struktury cząsteczek biorących udział w obu reakcjach. Cząsteczki substratu - MBY i produktu - MBE mogą być zaadsorbowane na powierzchni katalizatora zarówno przez pojedynczy atom węgla (tryb etylidyny) (Rysunek 2) jak i przez wiązanie π . W związku z tym, można przypuszczać, że większe nanocząstki kobaltu wykazują mniejsze powinowactwo do sorpcji MBE poprzez pojedynczy atom węgla w cząsteczce, co wpływa na skrócenie czasu przebywania tego związku na powierzchni i dzięki temu ograniczenie prawdopodobieństwa następnego uwodornienia. W konsekwencji zwiększa się selektywność w reakcji częściowego uwodornienia MBY do MBE.

Natomiast w przypadku drugiego substratu - BYD i produktu częściowego uwodornienia – BED, adsorpcja cząsteczek może odbyć się jedynie poprzez wiązanie π . Wraz ze wzrostem zawartości kobaltu w katalizatorze, a tym samym wraz ze wzrostem wielkości cząstek Co rośnie siła wiązania BED z powierzchnią, potęgowana dodatkowo wzrostem ciśnienia i temperatury. W konsekwencji następuje rozerwanie wiązania podwójnego, uwodornienie i desorpcja produktu pełnego uwodornienia (BAD) z powierzchni katalizatora.



Rysunek 46. Wpływ warunków reakcji uwodornienia BYD na aktywność wyrażoną jako TOF (a) 2% wag. Co/CNR115, (b) 6% wag. Co/CNR115, (c) 10% wag. Co/CNR115 i (d) 14% wag. Co/CNR115.



Rysunek 47. Wpływ warunków reakcji uwodornienia BYD na selektywność do BED dla (a) 2% wag. Co/CNR115, (b) 6% wag. Co/CNR115, (c) 10% wag. Co/CNR115 i (d) 14% wag. Co/CNR115.

Ponieważ dla serii katalizatorów kobaltowych o różnym napełnieniu metalem, uzyskano maksymalnie 70% selektywności do pożądanych produktów selektywnego uwodornienia MBY i BYD, zrezygnowano z testów stabilizacyjnych dla tych układów.

6.2.1.4. Aktywność układów Co/CNR115 w badanych reakcjach uwodornienia

Selektywne uwodornienie 2-metylopent-2-enalu do 2-metylopentanal, 2-metylobut-3-yn-2-olu do 2-metylobut-3-en-2-olu oraz but-2-yno-1,4-diolu do but-2-eno-1,4-diolu na nanocząstkach Co osadzonych na nośniku węglowym, prowadzone w fazie ciekłej, w trybie przepływowym, silnie zależy od właściwości fizykochemicznych katalizatorów i warunków reakcji.

W przypadku uwodornienia nienasyconego aldehydu, wysoka selektywność w kierunku pożądanego produktu — nasyconego aldehydu (MPAA) — jest uwarunkowana obecnością mniejszych nanocząstek kobaltu, wykazujących większe predyspozycje do uwodornienia wiązania C=C w porównaniu z C=O. Stwierdzono, że katalizatory o zawartości fazy metalicznej 2 i 6% wag. Co/CNR115 wykazują najwyższe wartości chemoselektywności w kierunku uwodornienia wiązania C=C, prowadząc do powstania ~100% MPAA. Jednak najwyższym wartościom selektywności towarzyszą niższe wartości TOF. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że optymalne napełnienie próbki Co wynosi 6% wag. (przy średniej wielkości cząstek 15 nm). Katalizatory zawierające 10 i 14% wag. Co, charakteryzują się znacznie

6. Wyniki badań i ich omówienie

zmniejszoną powierzchnią dostępną dla adsorpcji wodoru. W związku z tym, w miarę wzrostu zawartości kobaltu w katalizatorze nie obserwuje się wzrostu konwersji. Dodatkowo, większe cząstki kobaltu wykazują niższą selektywność względem produktu uwodornienia wiązania C=C i wyższą selektywność względem produktu uwodornienia wiązania C=O. Aktywność w kierunku MPAA wzrasta z temperaturą, przy czym najlepszy wynik uzyskuje się dla katalizatora 6% wag. Co/CNR115 w temperaturze 338 K i pod ciśnieniem 10 barów (Rysunek 43). Z kolei selektywne uwodornienie nienasyconych alkoholi prowadzi głównie do powstawania niepożądanych produktów uwodornienia - nasyconych alkoholi. Najwyższe wartości selektywności (prawie 70%) do pożądaných produktów reakcji (MBE i BED) uzyskano dla katalizatora o najwyższym stopniu dyspersji fazy metalicznej i najniższym napełnieniu metalem (2% wag.). Dla tego katalizatora uzyskano także najwyższe wartości aktywności wyrażonej jako TOF w reakcjach selektywnego uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu i but-2-yno-1,4-diolu.

6.2.2. Katalityczne uwodornienie 2-metylobut-3-yn-2-olu, but-2-yno-1,4-diolu i 2-metylopent-2-enalu przy użyciu układów Fe/CNR115

Opracowanie opłacalnych ekonomicznie, dobrze zdefiniowanych, wydajnych i przyjaznych dla środowiska katalizatorów reakcji uwodornienia jest jednym z kluczowych wyzwań dla katalizy. W związku z tym, zastosowanie jako fazy aktywnej katalizatorów szeroko dostępnego i taniego czynnika redukującego, jakim jest żelazo, a wydaje się być w pełni uzasadnione [187].

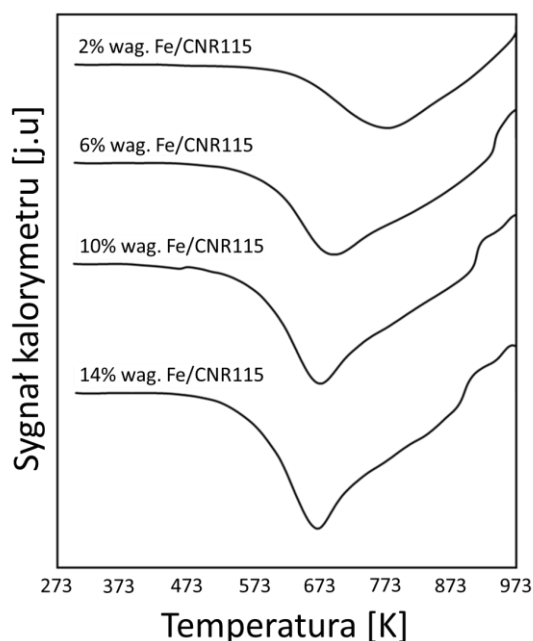
Katalityczne uwodornienie w przepływie z wykorzystaniem katalizatorów opartych na bazie żelaza było badane dotychczas w niewielkim stopniu. Dlatego też poszukując obiecującego katalizatora w reakcjach uwodornienia 2-metylopent-2-enalu (MPEA), 2-metylobut-3-yn-2-olu (MBY) i but-2-yno-1,4-diolu (BYD), przeanalizowano efektywność katalityczną monometalicznych materiałów żelazowych osadzonych na węglu aktywnym typu Norit CNR115.

W tym celu zsyntetyzowano serię katalizatorów żelazowych o różnym napełnieniu metalem. Szczegóły dotyczące syntezy katalizatorów Fe/CNR115 zostały opisane w Rozdziale 5.1.3. niniejszej rozprawy. Otrzymane materiały poddane zostały badaniom TPR, BET, XRD, TPD-H₂, spektroskopii Mössbauera oraz TEM.

6.2.2.1. Charakterystyka fizykochemiczna katalizatorów Fe/CNR115

Profile TPR dla materiałów Fe/CNR115 przedstawiono na Rysunku 48. Intensywny pik obserwowany między 784 K, dla próbki 2% wag. Fe/CNR115, a 669 K, dla próbki 14% wag. Fe/CNR115, odpowiada redukcji hematytu do magnetytu ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$) [187,188]. Wraz ze wzrostem zawartości żelaza w próbce, maksimum piku przesuwają się w kierunku niższych temperatur. Może to wynikać z migracji, agregacji i wzrostu metalicznych cząstek Fe, które zmniejszają jego dyspersję [189]. Drugi pik nałożony w znacznym stopniu na poprzedni, obserwowany jest w temperaturze powyżej 823 K. Najprawdopodobniej jest on związany z redukcją magnetytu do wüstytu ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$) [187,188,190]. Dodatkowo, dla wszystkich katalizatorów obserwowane jest wysokotemperaturowe zakrzywienie linii bazowej w obszarze wysokich temperatur, które jest związane są z częściową metanizacją nośnika węglowego [175,176]. Rezultaty temperaturowo-programowanej redukcji pozwoliły określić optymalną temperaturę redukcji układów Fe/CNR115 minimalizującą efekt zgazowania nośnika. Na ich podstawie ustalono, że 3-godzinne traktowanie materiałów żelazowych w temperaturze 800 K w przepływie mieszanki 10%H₂/Ar jest wystarczające do zredukowania katalizatorów żelazowych do fazy metalicznej.

6. Wyniki badań i ich omówienie



Rysunek 48. Profile temperaturowo-programowanej redukcji dla serii katalizatorów zawierających Fe.

W celu zbadania powierzchni właściwej, całkowitej objętości porów i ich wielkości, wykonano pomiar niskotemperaturowej adsorpcji azotu, a uzyskane rezultaty zestawiono w Tabeli 11. Wraz ze wzrostem zawartości żelaza powierzchnia właściwa staje się mniej rozwinięta i obserwowany jest także spadek całkowitej objętości porów, co jest zjawiskiem zgodnym z doniesieniami literaturowymi [189]. Wraz ze wzrostem napełnienia metalem, objętość porów wykazuje tendencję spadkową, co pozwala wnioskować, że metal wnika w pory w nośnika [177].

Tabela 11. Parametry teksturalne układów Fe/CNR115.

Próbki	Powierzchnia właściwa [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	Całkowita objętość porów [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	Wielość porów [Å]
2% wag. Fe/CNR115	1600	0,34	28
6% wag. Fe/CNR115	1200	0,33	24
10% wag. Fe/CNR115	900	0,18	25
14% wag. Fe/CNR115	800	0,10	23

Zredukowane próbki zostały przeanalizowane przy użyciu techniki TPD- H_2 pod kątem oszacowania dyspersji fazy aktywnej, wyznaczenia średniej wielkości cząstek żelaza i oceny powierzchni miejsc aktywnych zdolnych do sorpcji wodoru. Wyniki wpływu różnej zawartości

żelaza w próbkach na pomiary temperaturowo-programowanej desorpcji wodoru zostały przedstawione w Tabeli 12.

Tabela 12. Właściwości fazy aktywnej układów Fe/CNR115 oszacowane na podstawie pomiarów temperaturowo-programowanej desorpcji wodoru.

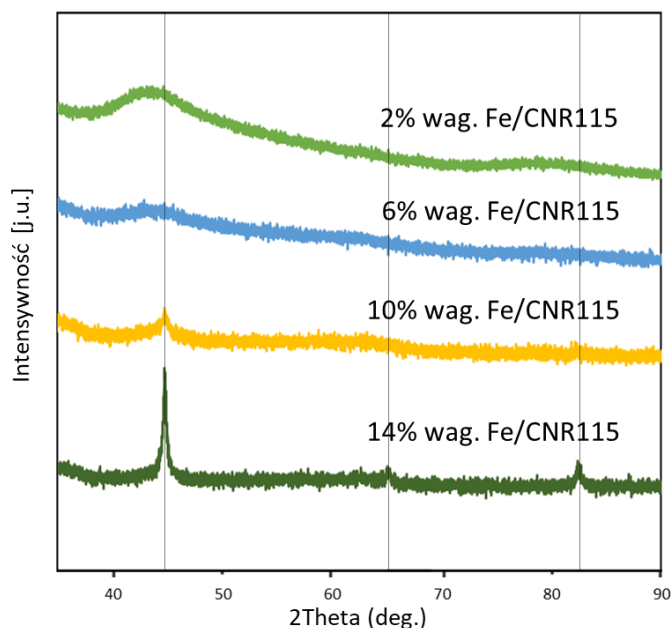
Próbka	Dyspersja Fe [%]	d_{Fe} [nm]	S_{H_2} [m ² g _{Fe} ⁻¹]
2% wag. Fe/CNR115	8,9	15	443
6% wag. Fe/CNR115	6,3	21	124
10% wag. Fe/CNR115	3,9	34	64
14% wag. Fe/CNR115	3,0	45	43

Wraz ze wzrostem zawartości metalu w katalizatorze można zaobserwować niemal liniowy spadek dyspersji i wyliczony na jego podstawie wzrost średniej wielkości cząstek żelaza. Porównując średni rozmiar cząstek metalu oszacowany przez TPD-H₂, a ten wyznaczony z pomiarów TEM, wykazano, że ten wyznaczony z temperaturowo-programowanej desorpcji wodoru jest dużo większy. Jednak, co warto podkreślić, ogólna tendencja została zachowana. Zjawisko rozbieżności średniej wielkości cząstek metalu wyznaczonej tymi dwiema metodami było już obserwowane w literaturze [179]. Podobnie jak w przypadku katalizatorów kobaltowych, rozbieżności pomiędzy wartościami były zdecydowanie większe dla małych nanocząstek żelaza.

Wyniki badań XRD (Rysunek 49) dla próbek 2% i 6% wag. Fe wskazują, że te materiały charakteryzują się niską krystalicznością, uniemożliwiającą ich identyfikację na widmie i w konsekwencji oszacowanie wielkości kryształitów. Niewykrywalność metalu w badanej próbce, można wyjaśnić małą zawartością procentową metalu w katalizatorze oraz ich dużą dyspersją na powierzchni nośnika [178]. Równocześnie w obrazie dyfrakcyjnym nie są obserwowane refleksy charakterystyczne dla azotanu żelaza, co sugeruje, że został on całkowicie przekształcony w tlenki żelaza, w procesie redukcji w przepływie H₂/Ar. Natomiast dla 10% i 14% wag. Fe/CNR115 pojawia się szeroki pik przy około 44,8°, świadczący o obecności żelaza w próbce. Ponadto dla katalizatora o najwyższej zawartości metalu (14% wag.) obecne są dodatkowe piki pochodzące od żelaza, pojawiające się przy około 65,3 i 82,4°. Średnie rozmiary cząstek oszacowane za pomocą równania Scherrera dla dwóch katalizatorów o najwyższym

6. Wyniki badań i ich omówienie

napętnieniu metalem, wynosiły odpowiednio 6,3 i 12,4 nm dla katalizatorów 10% wag. Fe/CNR115 i 14% wag. Fe/CNR115 (Tabela 13).



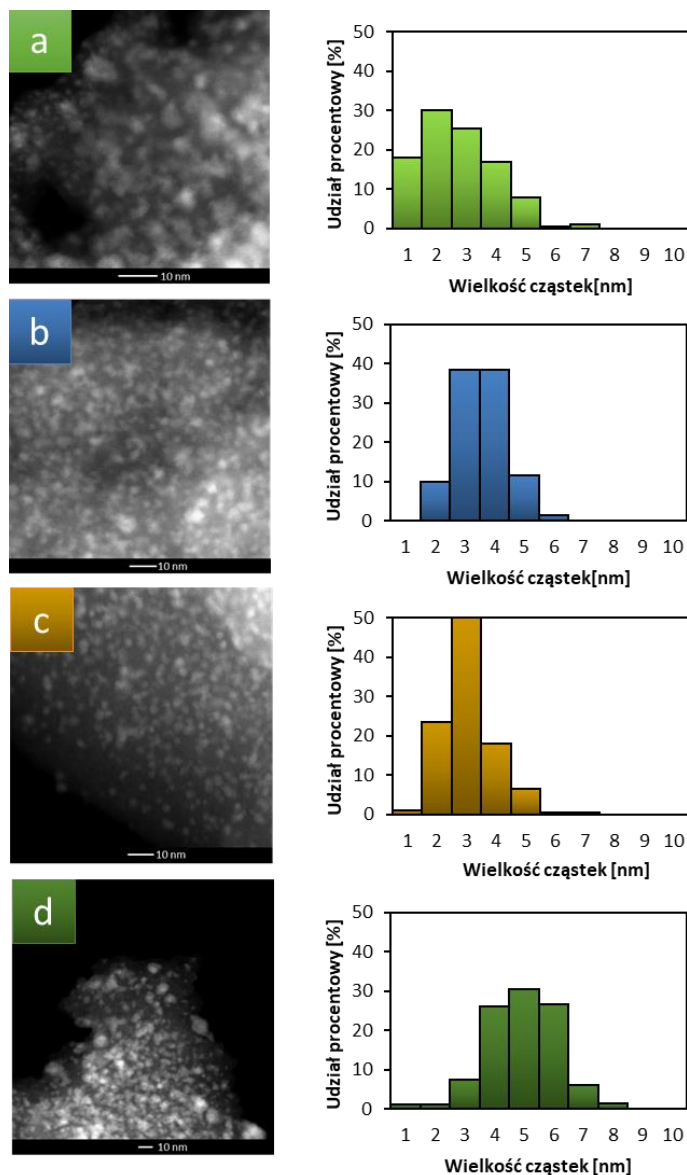
Rysunek 49. Dyfraktogram rentgenowski (XRD) dla serii katalizatorów 2, 6, 10 i 14% wag. Fe/CNR115.

Tabela 13. Rozmiary cząstek i krystalitów żelaza oszacowane na podstawie transmisyjnej mikroskopii elektronowej i dyfrakcji rentgenowskiej.

Próbka	Średnia wielkość cząstek Fe na podstawie wyników TEM [nm]	Średnia wielkość krystalitów Fe na podstawie wyników XRD [nm]
2% wag. Fe/CNR115	2,7	-
6% wag. Fe/CNR115	3,6	-
10% wag. Fe/CNR115	3,1	6,3
14% wag. Fe/CNR115	5,0	12,4

Obrazy TEM otrzymane dla każdego z serii katalizatorów Fe/CNR115 i odpowiadające im rozkłady średniej wielkości cząstek zostały zaprezentowane na Rysunku 50. Niezależnie od zawartości metalu w katalizatorze, wyniki wskazują na taką samą morfologię kryształów. Jedynie wraz ze wzrostem fazy aktywnej nieznacznie wzrasta średnia wielkość cząstek. Na podstawie otrzymanych wyników można wyciągnąć wniosek, że wykorzystana metoda syntezy pozwoliła na uzyskanie jednorodnych katalizatorów o niewielkiej średniej wielkości cząstek. Średnia wielkość cząstek dla katalizatorów Fe/CNR115 rośnie od ~3 nm dla 2% wag. Fe do ~5 nm

dla 14% wag. Fe, co jest zbliżone do wyników badań opublikowanych dla innego katalizatora żelazowego osadzonego na węglu aktywnym o zawartości fazy aktywnej 2% wag (2,5 nm) czy [191] 10% wag. (3,2 nm) [188]. Wyniki te zestawiono z wielkością krystalitów oszacowaną przy pomocy XRD w Tabeli 13.



Rysunek 50. Wyniki badań TEM oraz rozkład wielkości cząstek metalu dla katalizatorów (a) 2% wag. Fe/CNR115, (b) 6% wag. Fe/CNR115, (c) 10% wag. Fe/CNR115 i (d) 14% wag. Fe/CNR115.

Danych dotyczących składu powierzchni układów Fe/CNR115 dostarczyły pomiary XPS, których rezultaty zaprezentowano w Tabeli 14. Materiały te zostały przeanalizowane na dwa sposoby: ex-situ, jako zredukowane katalizatory mające kontakt z powietrzem; oraz in-situ, w formie katalizatorów zredukowanych ponownie w przepływie wodoru ($p = 1,3 \cdot 10^{-5}$ Tr, przez 30 min, $T = 673$ K) bezpośrednio przed pomiarem. Poza identyfikacją stanu chemicznego Fe na

6. Wyniki badań i ich omówienie

podstawie sygnałów fotoelektronów Fe 2p, przeanalizowano również sygnały fotoelektronowe C 1s i O 1s dla określenia stanu chemicznego kolejno węgla i tlenu. Badanie i interpretacja wyników XPS były prowadzone w oparciu o dane literaturowe i elektroniczne bazy danych XPS [139–141,192–196].

Tabela 14. Skład powierzchniowy dla układów Fe/CNR115 uzyskany na podstawie pomiarów XPS *ex-situ* i *in-situ*.

Katalizator	Skład powierzchni (% at.) <i>ex-situ</i> [%]			Skład powierzchni (% at.) <i>in-situ</i> [%]		
	Fe	C	O	Fe	C	O
2% wag. Fe/CNR115	0,9	91,4	7,7	1,7	90,6	7,7
6% wag. Fe/CNR115	0,2	92,4	7,4	0,4	92,1	7,5
10% wag. Fe/CNR115	0,2	94,1	5,7	0,2	94,8	5,0
14% wag. Fe/CNR115	4,7	73,1	22,2	2,8	83,7	13,5

Można zauważyć, że skład powierzchniowy katalizatorów znacząco odbiega od zawartości metalu w poszczególnych materiałach. Może to być spowodowane nierównomierną dystrybucją metalu na powierzchni i ilością w głębi fazy. Różnice składu powierzchni *ex-situ* oraz *in-situ* są nieznaczne dla tego samego katalizatora (Tabela 14), co oznacza, że skład powierzchniowy jest stabilny i nie obserwowana jest redystrybucja metalu z powierzchni. Wyjątek stanowi katalizator 14% wag. Fe/CNR115, który pod wpływem powierzchniowej redukcji zmniejsza zauważalnie ilość tlenu i metalu na rzecz węgla. Może to być powiązane z migracją tlenków żelaza z powierzchni katalizatora w głąb struktury porów [197]. Drugą potencjalną teorią mogącą wytłumaczyć to zjawisko jest tworzenie się węglików żelaza. Jednakże prawdopodobieństwo ich powstawania w tej temperaturze jest znikome [197,198].

Zgodnie z analizą Fe 2p, na powierzchni współistnieją od jednego do dwóch rodzajów Fe (Fe^{2+} , Fe^{3+}), w różnych postaciach, zależnie od sposobu prowadzenia pomiaru jak i zawartości żelaza w próbce. Na powierzchni katalizatorów: 2 i 6% wag. Fe/CNR115, zidentyfikowano obecność jonów Fe^{3+} , które można przypisać pikom ok. 710,7 i 715,0 eV. Katalizator 10% wag. Fe/CNR115 miał inne otoczenie chemiczne. Zależnie od sposobu prowadzenia pomiaru, powierzchniowa redukcja przekształciła żelazo ze stanu Fe^{3+} do Fe^{2+} , o czym świadczą sygnały przy 709,9 i 711,7 eV oraz satelita 716,0 eV, odpowiadające zarówno obecności FeO oraz FeOOH. Natomiast na powierzchni katalizatora 14% wag. Fe/CNR115 Fe^{3+} ulegały częściowemu utlenieniu tworząc mieszaninę Fe^{2+} i Fe^{3+} o czym świadczą sygnały 2p_{3/2} przy 709,9 (FeO) i 711,9 eV (FeOOH) i satelita przy 715,7 eV dla Fe^{2+} oraz satelita 718,7 eV dla Fe^{3+} .

Podsumowując wraz ze wzrostem zawartości żelaza w próbkach zauważono zmianę stanów utlenienia żelaza. Stan chemiczny i otoczenie chemiczne żelaza są podobne dla katalizatorów 2 i 6 % wag. Fe/CNR115, a różne zarówno dla 10 jak i 14% wag. Fe/CNR115, co może być odpowiedzialne za różną aktywność katalityczną tych układów.

Spektroskopia Mössbauera określiła ilościowo obecność różnych form Fe w zredukowanych próbkach i pozwoliła precyzyjniej określić formy żelaza wchodzącego w skład każdego z materiałów z serii Fe/CNR115, których rodzaje i udziały procentowe zostały przedstawione w Tabeli 15. Wyniki potwierdziły brak obecności węglików żelaza w próbkach, co stanowi ważny element w właściwościach katalitycznych układów Fe/CNR115. Te formy żelaza przekładają się na mniejszą energię adsorpcji C=O, co w konsekwencji mogłoby obniżyć selektywność do MPAA w reakcji uwodornienia MPEA [199–201].

Tabela 15. Stosunek ilościowy form żelaza w układach Fe/CNR115 uzyskany na podstawie pomiarów spektroskopii Mössbauera ^{57}Fe .

Katalizator	Udział Fe^{3+} [%]	Udział n- Fe_2O_3 [%]	Udział $\alpha\text{-Fe}$ [%]
2% wag. Fe/CNR115	100	0	0
6% wag. Fe/CNR115	100	0	0
10% wag. Fe/CNR115	77	23	0
14% wag. Fe/CNR115	59	32	9

Wzrost stężenia żelaza w próbce doprowadził do powstania kilku rodzajów form żelaza, co jest zjawiskiem znanym w literaturze [202]. W katalizatorach o najniższym napełnieniu żelazem, 2 i 6% wag. Fe/CNR115, obserwuje się pełen udział fazy Fe^{3+} , który również koreluje z pracami [203,204], gdzie forma jonowa stanowi jedyny udział fazy żelaza. Różnice między formami żelaza zmierzonymi w pomiarze *in-situ* XPS a w spektroskopii Mössbauera, można wytłumaczyć poprzez obróbkę wstępną w pierwszej analizie. Powierzchniowa forma Fe^{3+} , w wyniku redukcji przechodzi w formę Fe^{2+} , mimo że w głębi fazy żelazo nadal występuje na wyższym stopniu utlenienia [204]. Wzrost zawartości żelaza w materiale do 10% wag. Fe prowadzi do powstawania drugiej formy żelaza (prawdopodobnie maghemitu, oznaczonego jako n- Fe_2O_3), która stanowi niemal ćwierć całkowitego udziału, zmniejszając w ten sposób ilość formy Fe^{3+} wewnątrz katalizatora. W próbce z największym udziałem metalu (14% wag. Fe/CNR115) zawartość formy jonowej ulega dalszemu zmniejszeniu na rzecz n- Fe_2O_3 oraz wykrytej fazy $\alpha\text{-Fe}$, żelaza o strukturze regularnej przestrzennie centrowanej (BCC). Faza $\alpha\text{-Fe}$

6. Wyniki badań i ich omówienie

może być odpowiedzialna za silny refleks w pomiarze XRD próbki 14% wag. Fe/CNR115, który nie pojawiał się w przypadku pozostałych katalizatorów w serii.

Wyniki XPS i spektroskopii Mössbauera (Tabela 14 i 15) są ze sobą zgodne, pokazując podobieństwo otoczenia chemicznego pomiędzy 2 i 6% wag. Fe/CNR115 jak i stopniową jego zmianę wraz ze wzrostem ilości metalu w próbkach zarówno dla 10% wag. Fe/CNR115 jak i 14% wag. Fe/CNR115. Ponadto obecność zarówno fazy $n\text{-Fe}_2\text{O}_3$ jak i $\alpha\text{-Fe}$ potwierdzają, że warunki prowadzenia redukcji serii katalizatorów opartych na żelazie, zostały dobrze dobrane. Dostatecznie wysoka temperatura umożliwiła redukcję żelaza, jednak nie była ona za wysoka, co uniemożliwiło powstanie węglików żelaza.

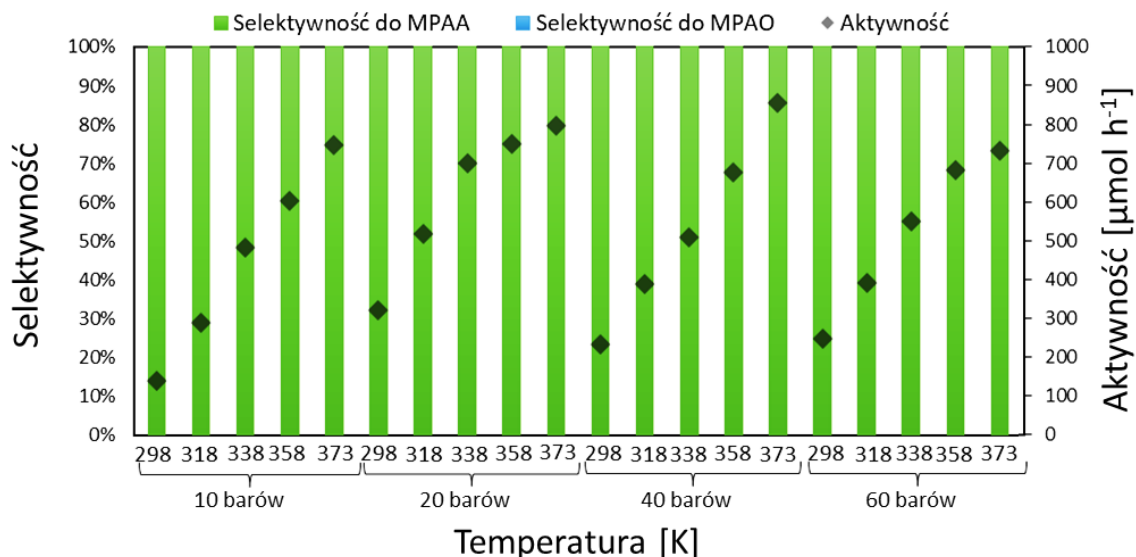
6.2.2.2. Wyniki badań katalitycznego uwodornienia 2-metylopent-2-enalu dla układów Fe/CNR115

W pierwszym etapie badań katalitycznych 2, 6, 10 i 14% wag. Fe/CNR115 zbadano w reakcji uwodornienia MPEA (Rysunki 51-55). W tym celu katalizatory o różnej zawartości metalu przebadano w szerokich zakresach ciśnienia (10-60 bar) i temperatury (298-373 K). Proces ten został przeprowadzony w etanolu jako rozpuszczalniku [205]. Ponadto ze względu na dużo niższą aktywność katalityczną w reakcjach uwodornienia układy Fe/CNR115 testowano z większą naważką materiału. Zamiast 0,100 g wykorzystano 0,180 g katalizatora.

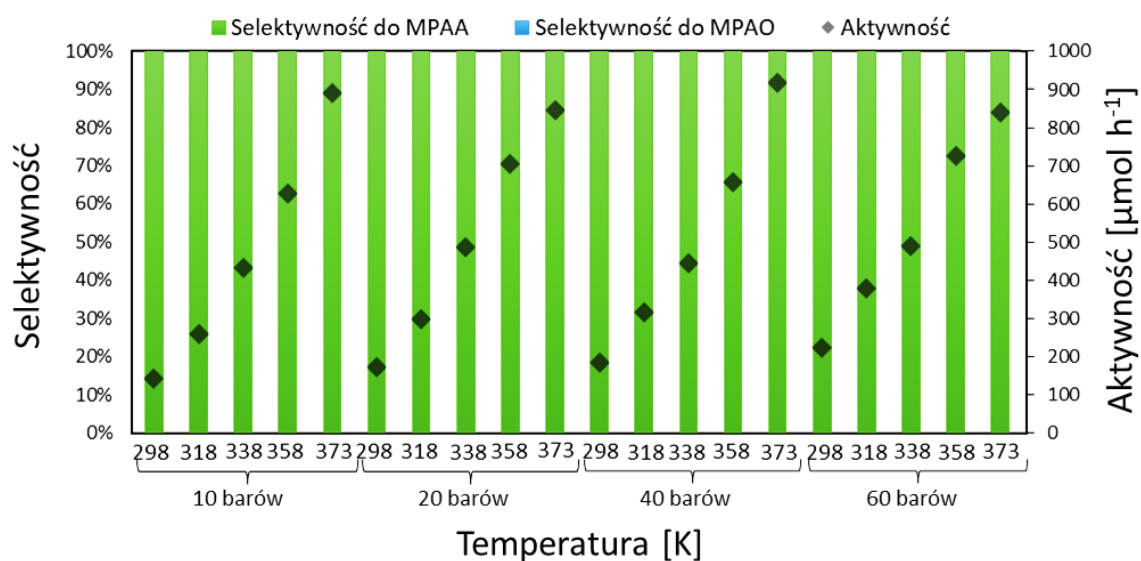
Zdecydowanie najwyższą selektywność do pożądanego produktu (MPAA), praktycznie 100%, obserwuje się dla katalizatorów o niższej zawartości żelaza 2 i 6% wag. Fe/CNR115, a tym samym o najwyższej dyspersji fazy metalicznej, w których żelazo występuje na powierzchni jedynie w postaci Fe^{3+} (Rysunek 51 i 52). Widać brak wyraźnego wpływu ciśnienia oraz temperatury na selektywność w obu katalizatorach. Wraz ze wzrostem zawartości żelaza można zauważyć stopniowy wzrost tworzenia się drugiego produktu 2-metylopent-2-en-1-olu, nienasyconego alkoholu, towarzyszący wysokiemu przereagowaniu substratu (Rysunek 53 i 54). W temperaturze 358 i 373 K pojawiały się niewielkie ilości nienasyconego alkoholu nieprzekraczające 10% selektywności do MPEO.

Porównując aktywność katalityczną serii Fe/CNR115, wzrost temperatury niezależnie od ciśnienia, czy zawartości metalu w katalizatorze, powoduje niemal liniowy wzrost przereagowania substratu. Wpływ pozostałych zmiennych, to znaczy zawartości metalu i ciśnienia, na aktywność jest pomijalny. Może to świadczyć, że efektem limitującym reakcje jest ilość dostępnych miejsc aktywnych lub/i dyfuzja substratu wewnątrz porów węgla aktywnego. Zwiększenie napełnienia metalem powoduje zmniejszenie się powierzchni właściwej, obniżając potencjalny wzrost aktywności spowodowany zwiększeniem ilości centrów aktywnych, ponadto

zwiększenie wielkości cząstek wydaje się modyfikować miejsca aktywne, zmniejszając selektywność w kierunku pożądanego produktu (MPAA). Równocześnie niska zawartość metalu na powierzchni, w stosunku do tej znajdującej się w głębi fazy, przekłada się na zbliżoną dostępną liczbę centrów aktywnych dla substratu niezależnie od zawartości żelaza w próbce.

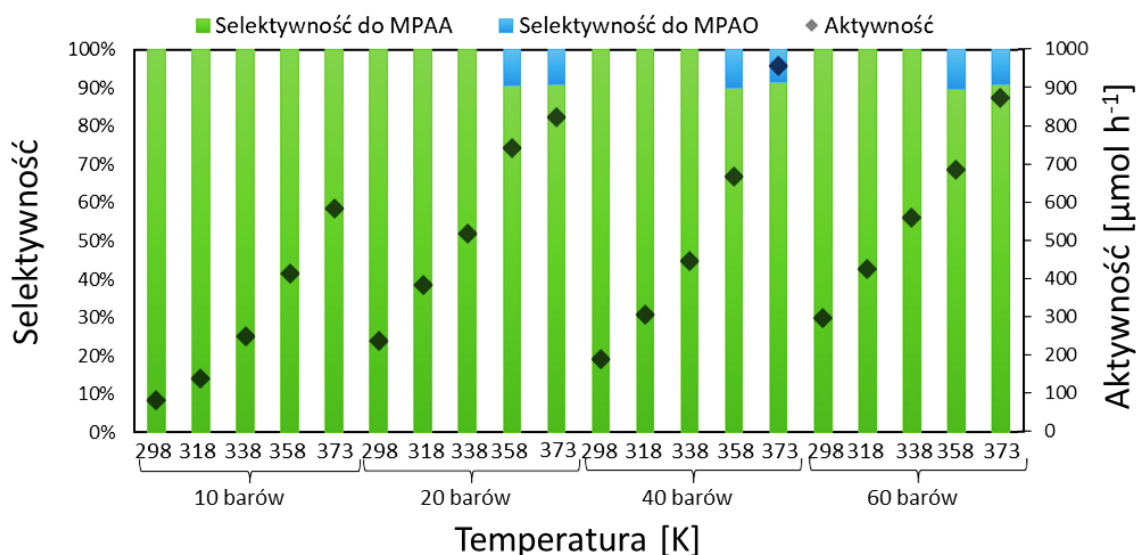


Rysunek 51. Wpływ warunków reakcji na aktywność i selektywność 2% wag. Fe/CNR115 w reakcji uwodornienia MPEA do MPAA.

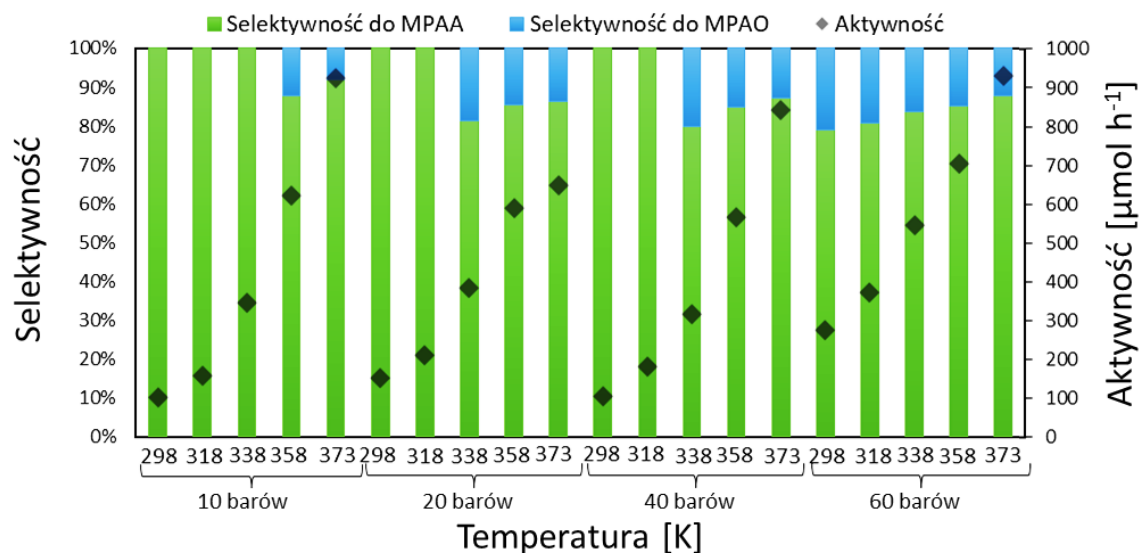


Rysunek 52. Wpływ warunków reakcji na aktywność i selektywność 6% wag. Fe/CNR115 w reakcji uwodornienia MPEA do MPAA.

6. Wyniki badań i ich omówienie



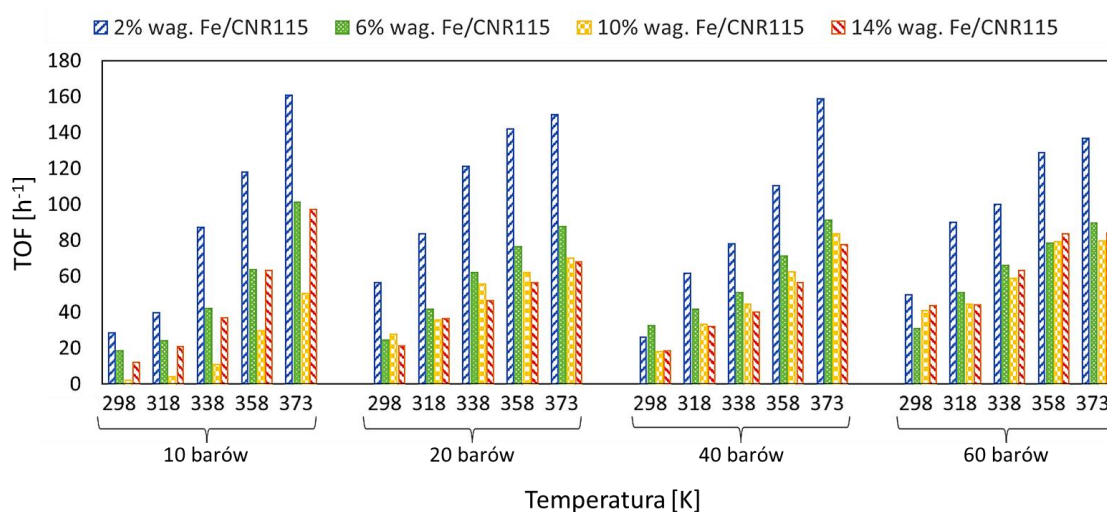
Rysunek 53. Wpływ warunków reakcji na aktywność i selektywność 10% wag. Fe/CNR115 w reakcji uwodornienia MPEA do MPAA i MPAO.



Rysunek 54. Wpływ warunków reakcji na aktywność i selektywność 14% wag. Fe/CNR115 w reakcji uwodornienia MPEA do MPAA i MPAO.

Można zauważyć silny związek otoczenia chemicznego serii Fe/CNR115 z selektywnością do MPAA. Spadek udziału Fe^{3+} na rzecz innych form żelaza wewnątrz katalizatora przekłada się na przesunięcie kinetyki reakcji chemicznej w kierunku tworzenia termodynamicznie nieuprzywilejowanego produktu. Poza termodynamicznie korzystnym uwodornieniem do nasyconego aldehydu [206], wysoka selektywność do MPAA może również wynikać z silnego oddziaływania żelaza z nośnikiem. Zjawisko to jest szczególnie widoczne w przypadku małych cząstek, posiadających niedobór elektronów na powierzchni, wykazujących wyższe powinowactwo do adsorpcji wiązania C=C i jego późniejszego uwodornienia [186,191].

Otrzymane wyniki aktywności w reakcji uwodornienia MPEA zostały również przedstawione na Rysunku 55 jako TOF [h^{-1}] który uwzględniał zawartość żelaza w próbce jak i jego dyspersję na powierzchni katalizatora. Można zauważyć, że wysokie wartości TOF są związane z wysoką temperaturą i w znacznym stopniu z małą zawartością żelaza w próbce. W konsekwencji najwyższe wartości TOF obserwuje się dla katalizatora o najniższej zawartości Fe i jednocześnie najwyższej dyspersji fazy metalicznej w próbce (2% wag. Fe/CNR115) [191]. Mniejsze cząstki żelaza wykazują wyższą aktywność powierzchniową. Może to wynikać z faktu, że naraża i krawędzie nanocząstek żelaza wykazują wysoką aktywność katalityczną, podczas gdy tarasy, które rosną wraz ze wzrostem rozmiaru nanocząstek, nie mają większego wpływu, na aktywność katalizatorów [187,191,207].

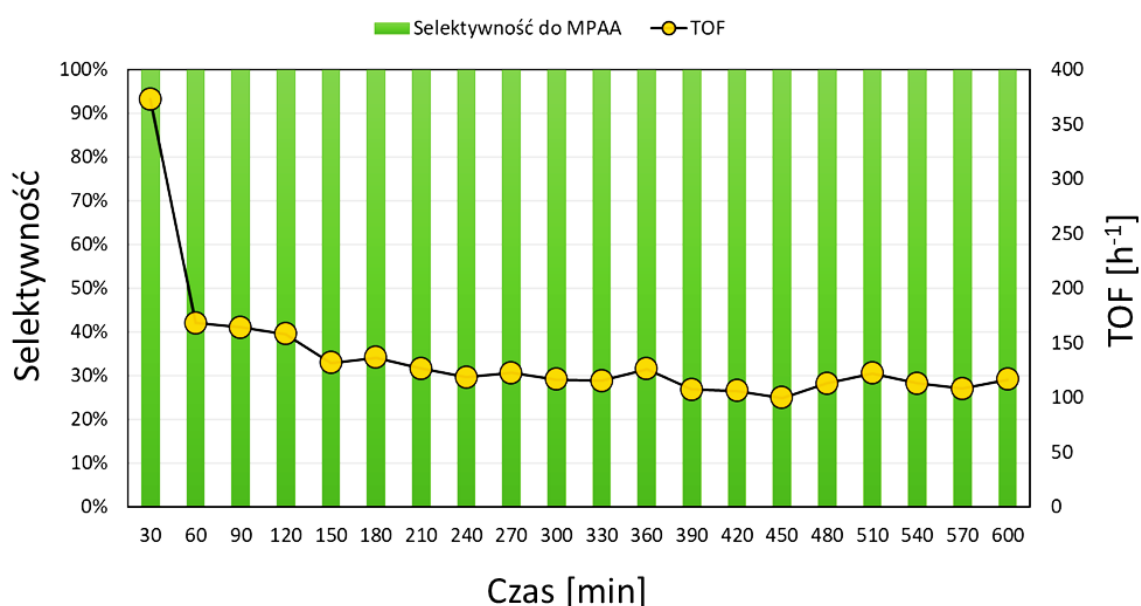


Rysunek 55. Aktywność serii katalizatorów żelazowych wyrażona jako TOF dla reakcji uwodornienia MPEA w różnych warunkach ciśnienia i temperatury.

Na podstawie wyników uzyskanych, dla katalizatorów Fe/CNR115 w reakcji chemoselektywnego uwodornienia MPEA w szerokim zakresie ciśnienia i temperatury, wyznaczono optymalne warunki prowadzenia reakcji prowadzącej do otrzymania pożądanego produktu - MPAA. Wyselekcjonowano najlepszy układ katalityczny oraz dobrano parametry ciśnienia i temperatury tak, aby przy najwyższej wartości TOF uzyskać 100% selektywności do 2-metylopentanal, przy jak najmniejszych kosztach, w tym nakładach energetycznych do prowadzenia procesu. Mimo, że napełnienie metalem w przypadku 2% wag. oraz 6% wag. zapewniało 100% selektywność do pożądanego produktu, nawet przy najwyższych konwersjach, nie powodując uwodornienia następczego do nasyconego alkoholu, ze względu na wyższą wartość TOF, wybrano 2% wag. Fe/CNR115. W ten sposób ustalono, że najlepsze warunki do prowadzenia procesu chemoselektywnego uwodornienia MPEA do MPAA, uzyskano z użyciem katalizatora 2% wag. Fe/CNR115 pod ciśnieniem 10 barów i w temperaturze 373 K, osiągając ~100% selektywności do pożądanego produktu przy niemal 50% konwersji substratu.

6. Wyniki badań i ich omówienie

W celu zbadania stabilności układów Fe/CNR115 w reakcji z MPEA w czasie przeprowadzono 10 h testy w optymalnych, wcześniej opisanych, warunkach (Rysunek 56). Katalizator 2% wag. Fe/CNR115 nie wykazywał znaczącego spadku stabilności w stosunku do wyników na początku pomiaru. Dla tego materiału wartość aktywności po 10 h w przepływie uległa obniżeniu do wartości TOF 116 h^{-1} z początkowego 160 h^{-1} , przy zachowaniu 100% selektywności do MPAA. Badania potwierdziły więc, że katalizator wykazuje stabilność w przepływowym uwodornieniu MPEA. Testy XRF mieszaniny poreakcyjnej wykluczyły wymywanie żelaza z próbki, mogącej tłumaczyć częściowe zmniejszenie aktywności katalizatora. Prawdopodobnym czynnikiem odpowiedzialnym za częściowe zablokowanie fazy aktywnej w 2% wag. Fe/CNR115 jest powstanie depozytu węglowego na powierzchni katalizatora.



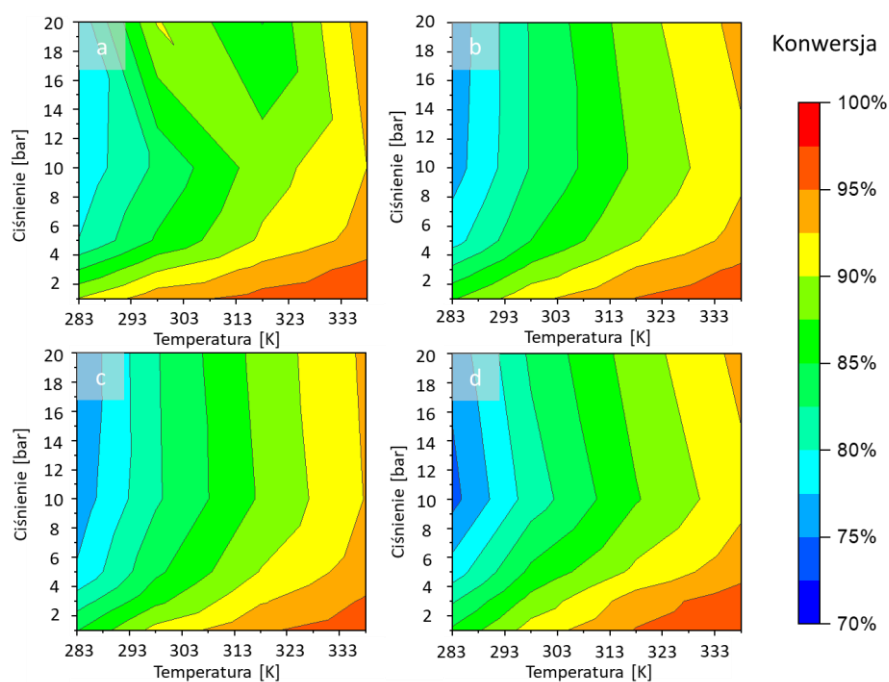
Rysunek 56. Zmiana aktywności wyrażonej jako TOF i selektywności do 2-metylopentanal w czasie uwodornienia MPEA na katalizatorze 2% wag. Fe/CNR115 w warunkach 10 barów i 373 K.

Wyniki uzyskane dla uwodornienia MPEA, szczególnie wysoka selektywność, były motywacją dla zbadania właściwości katalitycznych układów żelazowych w dwóch innych reakcjach selektywnego uwodornienia MBY i BYD. Tak jak w poprzedniej reakcji, ze względu na niską aktywność serii Fe/CNR115 w reakcji ilość użytego materiału do badań katalitycznych została zwiększona do 0,180 g.

6.2.2.3. Wyniki badań katalitycznego uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu i but-2-yno-1,4-diolu dla układów Fe/CNR115

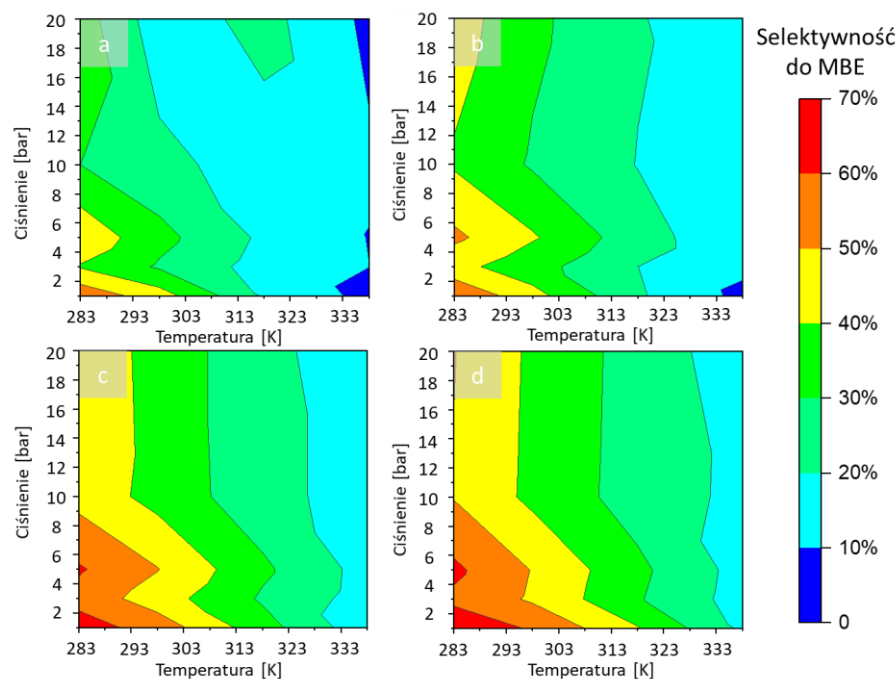
Kolejno konwersja i selektywność do MBE w reakcji uwodornienia MBY prowadzonej w etanolu [81] w szerokim zakresie ciśnienia (1-20 bar) i temperatury (283-338 K) dla układów 2, 6, 10 i 14% wag. Fe/CNR115 została przedstawiona na Rysunkach 57 i 58.

Aktywność katalityczna układów żelazowych rosła wraz ze wzrostem temperatury. Natomiast wzrost ciśnienia do 10 barów miał niekorzystny wpływ na konwersję substratu, po czym dalszy wzrost ciśnienia nie miał już wpływu na konwersję substratu (Rysunek 57). Zwiększenie zawartości metalu w próbce miało minimalny wpływ na konwersję, który objawiał się zmniejszeniem aktywności katalizatora w zakresie niskich temperatur. Spadek konwersji związany ze wzrostem ilości żelaza w próbce, jest najprawdopodobniej powiązany ze zmniejszeniem dyspersji fazy metalicznej, a tym samym zmniejszeniem powierzchni katalizatora, a także stanem chemicznym żelaza w badanych katalizatorach.



Rysunek 57. Wpływ warunków reakcji na konwersję MBY dla (a) 2% wag. Fe/CNR115, (b) 6% wag. Fe/CNR115, (c) 10% wag. Fe/CNR115 i (d) 14% wag. Fe/CNR115.

6. Wyniki badań i ich omówienie



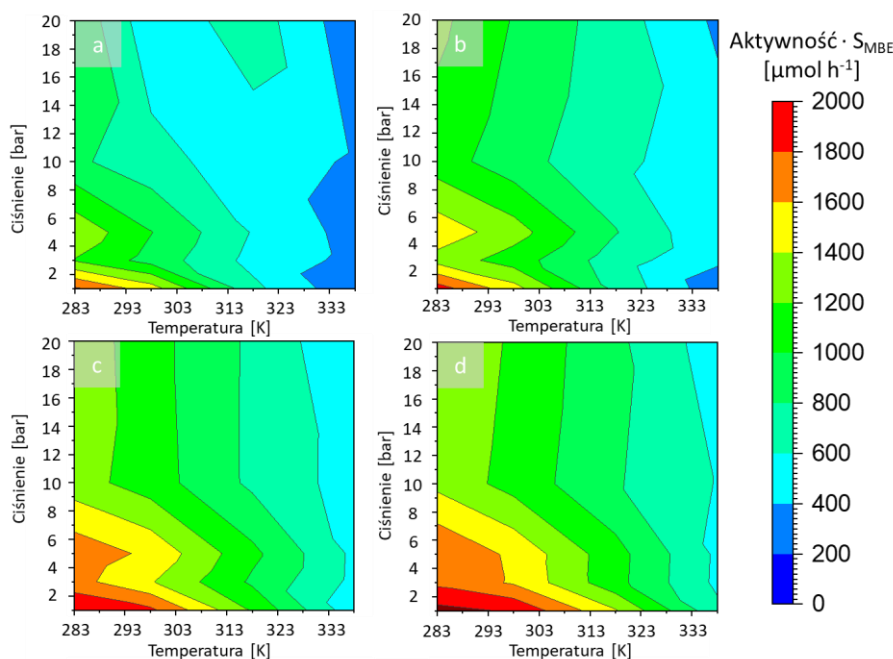
Rysunek 58. Wpływ warunków reakcji na selektywność do MBE dla: (a) 2% wag. Fe/CNR115, (b) 6% wag. Fe/CNR115, (c) 10% wag. Fe/CNR115 i (d) 14% Fe/CNR115.

W reakcji uwodornienia MBY otrzymano dwa produkty: produkt częściowego uwodornienia MBE i produkt pełnego uwodornienia MBA. Najwyższa selektywność do pożądanego produktu (MBE), wyniosła około 70% i uzyskano ją dla katalizatorów o najwyższej zawartości żelaza i o najmniejszej dyspersji fazy metalicznej 14% wag. Fe/CNR115 (Rysunek 58), w temperaturze 283 K i pod ciśnieniem 1 bara. Wzrost temperatury, przy danym ciśnieniu, odwrotnie niż w przypadku konwersji, prowadził do spadku selektywności względem nienasyconego alkoholu na rzecz otrzymania nasyconego alkoholu. Natomiast efekt wpływu ciśnienia na selektywność reakcji był mniejszy aniżeli wpływ temperatury. Wraz ze wzrostem ciśnienia dochodziło do pogorszenia selektywności do pożądanego produktu (MBE). Zaobserwowana zależność ma ścisły związek z dyspersją cząstek metalu dla serii katalizatorów żelazowych o różnym napełnieniu metalem (Tabela 12). Katalizatory charakteryzujące się większą dyspersją nanocząstek wykazywały wyższą selektywność do produktu pełnego uwodornienia, co wskazuje, że siła i rodzaj sorpcji substratów na centrach aktywnych, różnią się zależnie od zawartości żelaza w próbce, zaś wydajność częściowego uwodornienia jest uwarunkowana głównie efektem geometrycznym. Może to sugerować, że większe nanocząstki Fe wykazują mniejsze powinowactwo do dysocjacyjnej sorpcji wodoru. Wraz ze wzrostem rozmiaru cząstek Fe następuje spadek ilości zdysocjowanych cząsteczek wodoru na ich powierzchni, ponadto skraca się czas sorpcji MBE na powierzchni katalizatora. W konsekwencji

obserwuje się spadek tworzenia produktu pełnego uwodornienia, na korzyść selektywności do związków częściowego uwodornienia (Rysunek 58).

Cała seria katalizatorów wykazuje selektywność do MBE poniżej 70%, równocześnie w wąskim zakresie parametrów ciśnienia i temperatury, oferując 100% selektywności do MBA, co pozwala dojść do wniosku, że katalizatory Fe/CNR115 nie są najlepszym układem w tej reakcji. Ogólna niska selektywność w badanej reakcji była motywacją do zrezygnowania z testów stabilnościowych w uwodornieniu MBY w najlepszych warunkach. Mimo tego, w celach badawczych wyznaczono optymalne warunki prowadzenia reakcji uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu do 2-metylobut-3-en-2-olu, poszukując najwyższej aktywności katalizatora prowadzącej do otrzymania pożądanego produktu (MBE) (Rysunek 59).

Kompromis pomiędzy aktywnością i selektywnością osiągnięto dla katalizatora 14% wag. Fe/CNR115, uzyskując najwyższą wartość aktywności w kierunku MBE przy ciśnieniu 1 bara i w temperaturze 283 K. W związku, że przereagowanie było słabo powiązane z zawartością metalu w katalizatorze, kluczowym parametrem była selektywność do MBE, która ulegała poprawie wraz ze wzrostem zawartości metalu – spadkiem dyspersji.

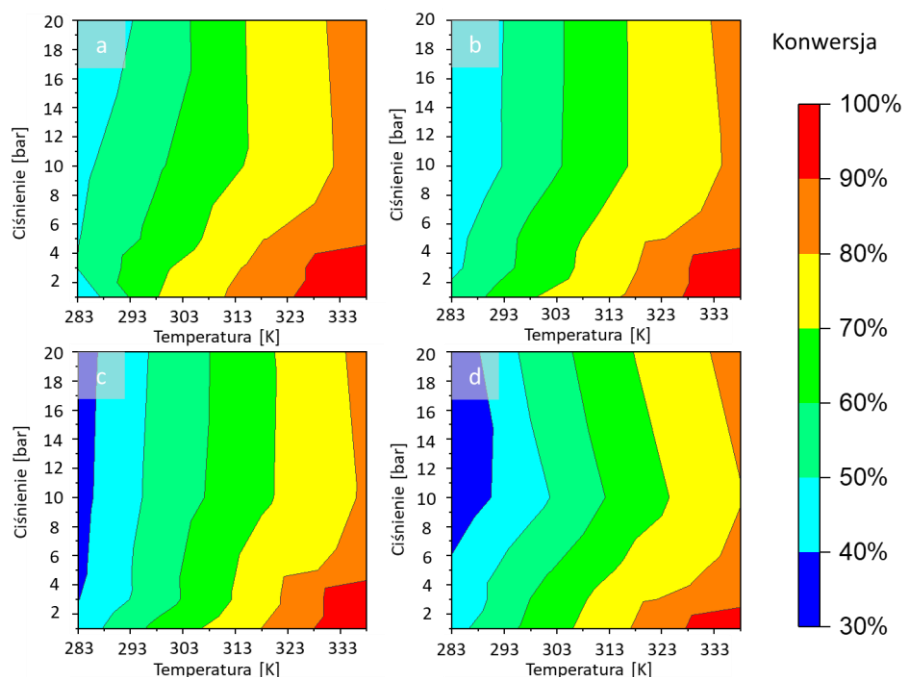


Rysunek 59. Aktywność wobec MBE w uwodornianiu MBY przy różnych wartościach ciśnienia i temperatury dla (a) 2% wag. Fe/CNR115, (b) 6% wag. Fe/CNR115, (c) 10% wag. Fe/CNR115 i (d) 14% wag. Fe/CNR115.

Dalsze badania właściwości katalitycznych serii Fe/CNR115 w reakcjach uwodornienia zostały przeprowadzone dla but-2-yno-1,4-diolu z takich samych warunkach ciśnienia i temperatury jak dla 2-metylobut-3-yn-2-olu (1-20 barów i 283-338 K), z wykorzystaniem

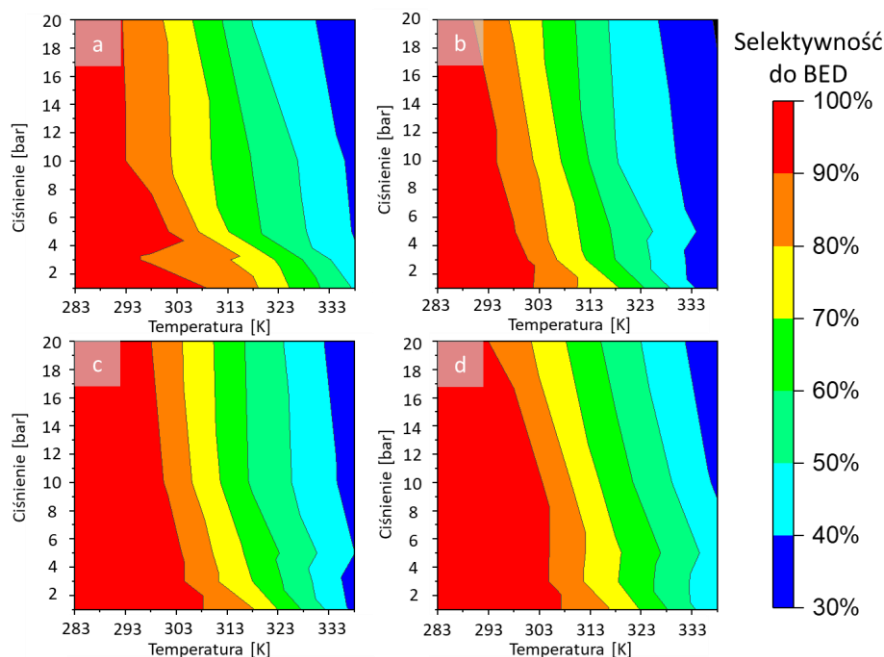
6. Wyniki badań i ich omówienie

zwiększonej naważki katalizatora (0,180 g) oraz propan-2-olu jako rozpuszczalnika [81]. Wpływ ciśnienia i temperatury na konwersję i selektywność w tych reakcjach został przedstawiony na Rysunkach 60 i 61. Można zauważyć silne podobieństwo wpływu ciśnienia i temperatury w obu reakcjach uwodornienia nienasyconych alkoholi, zarówno na konwersję jak i na selektywność do produktu częściowego uwodornienia. Wykazuje to na podobny mechanizm reakcji i podobne właściwości fizykochemiczne, jakimi musi się cechować wydajny układ selektywnego uwodornienia MBY i BYD.



Rysunek 60. Zmiana konwersji w reakcji uwodornienia BYD w różnych warunkach ciśnienia i temperatury dla (a) 2% wag. Fe/CNR115, (b) 6% wag. Fe/CNR115, (c) 10% wag. Fe/CNR115 i (d) 14% wag. Fe/CNR115.

Jedyną różnicą między właściwościami katalitycznymi Fe/CNR115 w obu reakcjach jest zdolność do sorpcji reagentów reakcji uwodornienia BYD, i wrażliwość wpływu na nią poprzez sterowanie ciśnieniem i temperaturą. Konwersja BYD (Rysunek 60) jest niższa w stosunku do uzyskanej w reakcji uwodornienia MBY (Rysunek 57), co jest szczególnie zauważalne w obszarze niskich temperatur (30% kontra 70%). Świadczy to o niższych właściwościach sorpcyjnych BYD, co może wynikać z różnicy budowy cząsteczki BYD i MBY przekładając się na mniejszą ilość potencjalnych sposobów związania się substratu z powierzchnią katalizatora (Rysunek 2).

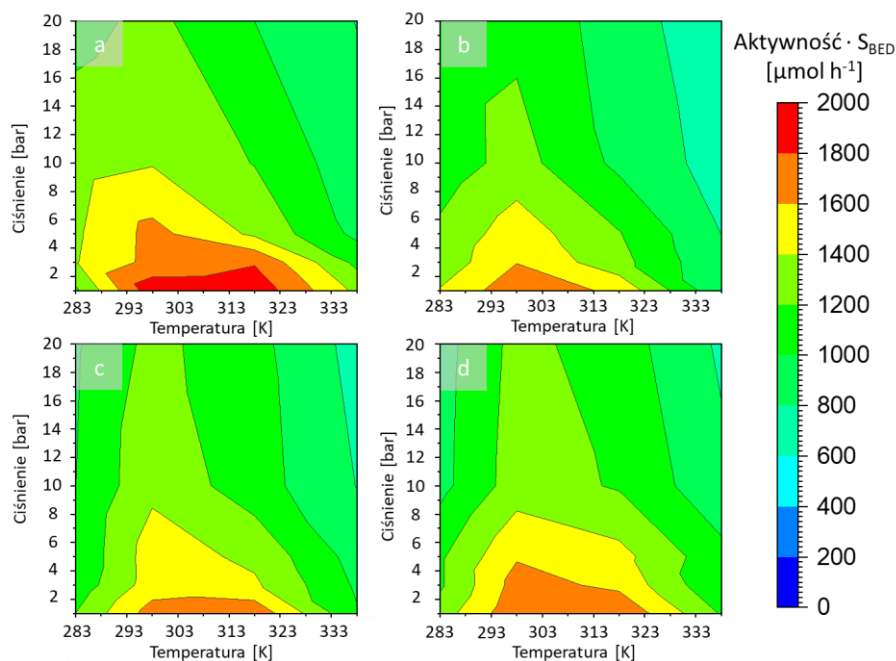


Rysunek 61. Selektyność do but-2-eno-1,4-diolu w różnych wartościach ciśnienia i temperatury dla (a) 2% wag. Fe/CNR115, (b) 6% wag. Fe/CNR115, (c) 10% wag. Fe/CNR115 i (d) 14% wag. Fe/CNR115.

Słabsze właściwości sorpcyjne substratu również przekładają się na krótszy czas przebywania na powierzchni produktu częściowego uwodornienia, co pozwala na osiągnięcie wyższej selektyności i ograniczenia tworzenia się w pełni uwodornionego produktu reakcji. Ogólne pogorszenie konwersji, szczególnie zauważalne w obszarze niskich temperatur, sprzyja otrzymaniu BED z niemal 100% selektynością (Rysunek 61). Również warto zauważyć, że skrócenie czasu sorpcji reagentów przełożyło się na zmniejszenie wpływu ilości fazy aktywnej na selektyność do pożądanego produktu, co miało wpływ na dobór optymalnego katalizatora w selektywnym uwodornieniu BYD.

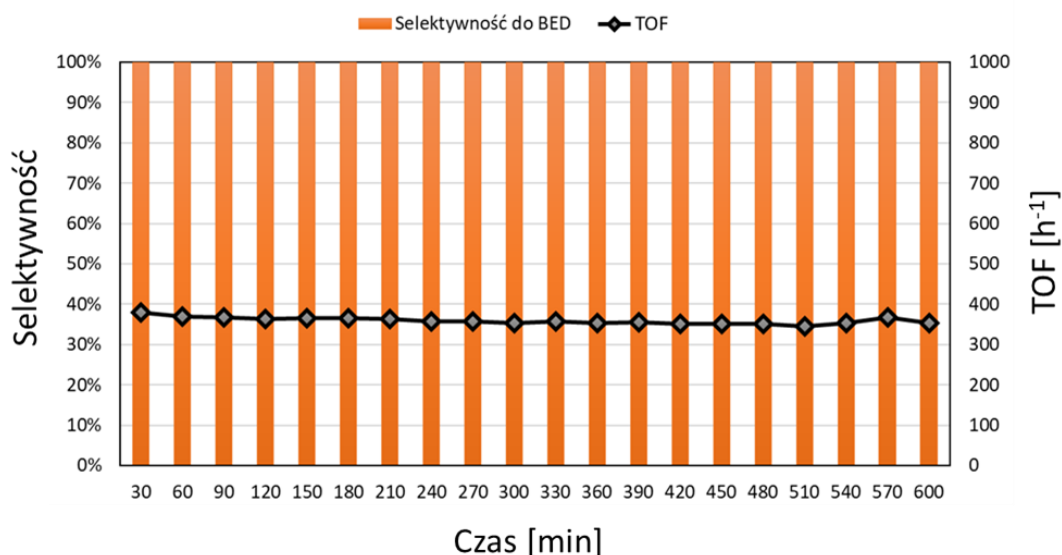
Efektywność selektywnej produkcji BED, niezależnie od zawartości metalu w próbce, okazała się być zbliżona z pewną przewagą dla 2% wag. Fe/CNR115 (Rysunek 62). Przyjmując za cel otrzymanie pożądanego produktu (BED) z jak największą selektynością, przy niskim nakładzie energetycznym, najlepsze warunki do otrzymania BED ustalono przy ciśnieniu 1 bara i temperaturze 298 K, wykorzystując katalizator 2% wag. Fe/CNR115.

6. Wyniki badań i ich omówienie



Rysunek 62. Aktywność względem BED w uwodornieniu BYD przy różnych wartościach ciśnienia i temperatury dla (a) 2% wag. Fe/CNR115, (b) 6% wag. Fe/CNR115, (c) 10% wag. Fe/CNR115 i (d) 14% wag. Fe/CNR115.

W optymalnych warunkach ciśnienia i temperatury, wykonano 10 h testy stabilizacyjne (Rysunek 63). Zastosowanie 2% wag. Fe/CNR115 pozwoliło na otrzymanie z ~100% selektywnością but-2-eno-1,4-diolu przez całe 10 h testów, nie wykazując żadnego śladu dezaktywacji pod ciśnieniem 1 bara i w temperaturze 298 K. Ponadto test XRF potwierdził brak wymywania fazy aktywnej do mieszaniny poreakcyjnej, potwierdzając stabilność katalizatora.



Rysunek 63. Zmiana aktywności wyrażonej jako TOF i selektywności do but-2-eno-1,4-diolu w czasie uwodornienia BYD na katalizatorze 2% wag. Fe/CNR115 w warunkach 1 bar i 298 K.

6.2.2.4. Aktywność układów Fe/CNR115 w badanych reakcjach uwodornienia

Zarówno właściwości fizykochemiczne, jak i warunki prowadzenia reakcji mają silny wpływ na zachowanie katalityczne układów Fe/CNR115 w reakcji chemoselektywnego uwodornienia MPEA i częściowego uwodornienia MBY i BYD.

W przypadku uwodornienia nienasyconego aldehydu, wysoka selektywność w kierunku pożądanego produktu — nasyconego aldehydu (MPAA) — jest przede wszystkim uwarunkowana otoczeniem chemicznym na powierzchni układów Fe/CNR115. Większe powinowactwo do uwodornienia wiązania C=C w porównaniu z C=O posiadają formy jonowe żelaza na trzecim stopniu utlenienia (Fe^{3+}). Katalizatory zawierające na powierzchni jedynie te jony żelaza: 2 i 6% wag. Fe/CNR115, wykazują najwyższą chemoselektywność w kierunku uwodornienia wiązania C=C, prowadzącą do powstania ~100% MPAA. Katalizatory zawierające 10 i 14% wag. Fe, charakteryzują się większą różnorodnością form Fe na powierzchni, co prowadzi do obniżenia selektywności do MPAA na korzyść produktu pełnego uwodornienia MPAO, przy równoczesnym braku wzrostu konwersji. Aktywność w kierunku MPAA wzrasta z temperaturą, przy czym najwyższą wartość uzyskuje się dla katalizatora 2% wag. Fe/CNR115 w temperaturze 373 K i pod ciśnieniem 10 barów.

Z kolei selektywne uwodornienie nienasyconych alkoholi prowadzi do powstawania zarówno produktów częściowego, jak i pełnego uwodornienia. Najwyższe wartości selektywności do BED (~100%), zachowując wysoką konwersję substratu, uzyskano dla katalizatora o najwyższym stopniu dyspersji fazy metalicznej i najniższym napełnieniu metalem (2% wag.) w temperaturze 298 K i pod ciśnieniem 1 bara. Natomiast w reakcji uwodornienia MBY uzyskano selektywność do produktu częściowego uwodornienia – MBE, na poziomie maksymalnie 66%, w najłagodniejszych badanych warunkach (283 K i 1 bar).

We wszystkich mierzonych reakcjach uwodornienia, w ramach danego ciśnienia, aktywność katalizatorów wyrażona jako TOF maleje w szeregu: 2% wag. >> 6% wag. > 10% wag. > 14% wag. Fe.

6. Wyniki badań i ich omówienie

6.2.3. Selektywne uwodornienie 2-metylopent-2-enalu, 2-metylobut-3-yn-2-olu i but-2-yno-1,4-diolu z wykorzystaniem serii katalizatorów miedziowych opartych na węglu aktywnym CNR115

W reakcji uwodornienia nienasyconych związków organicznych, atrakcyjną alternatywę dla katalizatorów opartych na metalach szlachetnych stanowią monometaliczne katalizatory miedziowe osadzone na węglu aktywnym typu Norit CNR115.

W ramach niniejszej pracy zbadano właściwości katalityczne Cu w uwodornieniu trzech związków: MBY, BYD i MPEA w trybie przepływowym, prowadzącym do powstawania półproduktów farmaceutycznych. Zgodnie z najlepszą wiedzą, katalizatory miedziowe nie były do tej pory badane w reakcjach uwodornienia wyżej wymienionych związków w warunkach przepływowych.

W celu zbadania wpływu zawartości miedzi w katalizatorze na efektywność w każdej z reakcji selektywnego uwodornienia, zsyntezowano cztery katalizatory oparte na nośniku węglowym, o zawartości metalu: 2, 6, 10 oraz 14% wag. Cu (opis syntezy przedstawiono w Rozdziale 3.1.2.), a następnie poddano je wnikliwej charakterystyce metodami fizykochemicznymi (TPR, TPD-H₂, BET, XRD, XPS, TEM).

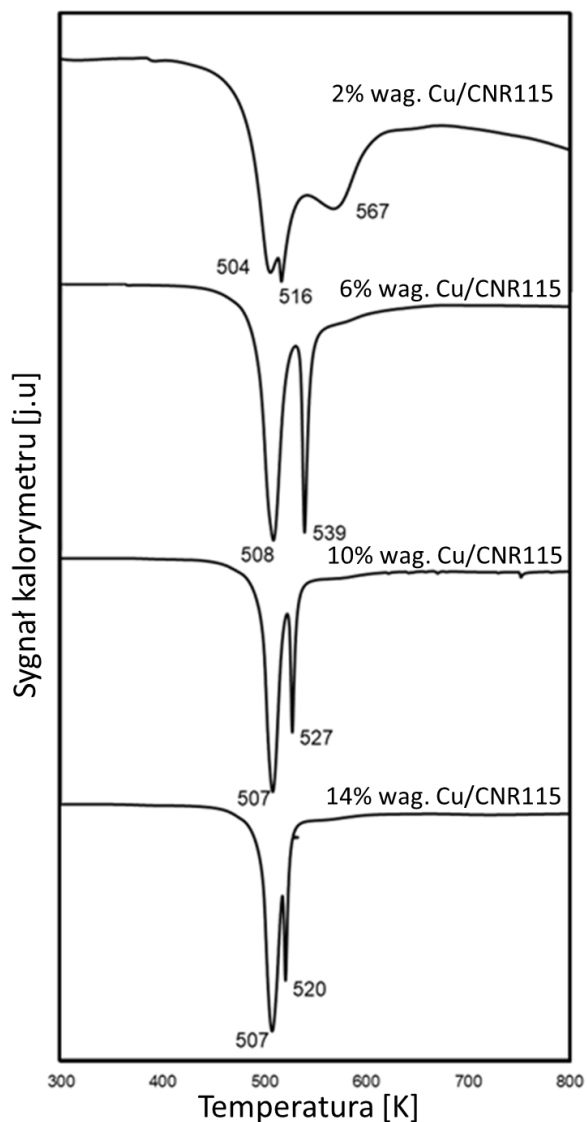
6.2.3.1. Charakterystyka fizykochemiczna katalizatorów Cu/CNR115

Rezultaty temperaturowo-programowanej redukcji (TPR-H₂) dla wszystkich czterech katalizatorów przedstawione zostały na Rysunku 64. Pozwoliły one na określenie korzystnych warunków redukcji jonów miedzi do Cu⁰ w tych układach. Otrzymane wyniki pozwalają na zaobserwowanie dwóch głównych pików redukcji. Dla wszystkich próbek, maksimum pierwszego pików występuje w temperaturze około 507 K. Jedynie dla 2% wag. Cu/CNR115, niskotemperaturowy pik rozdziela się na dwa mniejsze z maksimum w temperaturze 504 K i 516 K, co jest zgodne z wcześniejszymi badaniami [208]. Zjawisko to można przypisać obecności silnie powierzchniowo rozproszonych form miedzi, które obejmują zarówno silniej jak i słabiej oddziałujące z powierzchnią izolowane jony Cu²⁺, jak i małe dwuwymiarowe klastry [209,210]. Równocześnie badania dla układów Cu/SiO₂ [211] potwierdzają tezę, że silnie zdyspergowane formy Cu²⁺ łatwiej ulegają redukcji w porównaniu do aglomeratów miedzi.

Pik TPR obserwowany w wyższych temperaturach można natomiast przypisać redukcji dużych trójwymiarowych klastrów. Dodatkowo, wraz ze wzrostem zawartości metalu w próbce obserwowane jest przesunięcie maksimum tego pików w kierunku niższych temperatur, co może wynikać ze spadku krystaliczności próbek o wyższym napełnieniu Cu [208].

Brak powrotu sygnału katarometru do linii bazowej, obserwowany głównie dla 2% wag. Cu/CNR115 powyżej 600 K, jest najprawdopodobniej związany z metanizacją nośnika węglowego.

Mimo, że w przypadku 6, 10 i 14% wag. obydwa piki redukcji są duże, wąskie i symetryczne, to największą powierzchnię piku redukcji, a tym samym największą ilość zużytego wodoru, stwierdzono dla katalizatorów zawierających 2 % wag. i 6% wag. Cu.



Rysunek 64. Przebieg temperaturuowo-programowanej redukcji dla układów Cu/CNR115.

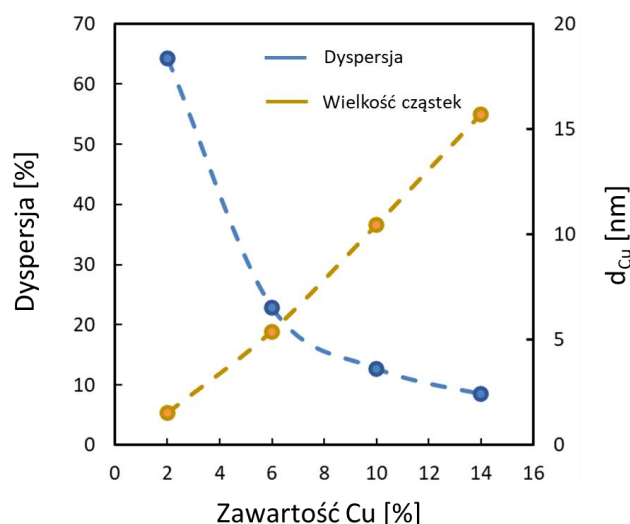
Badania temperaturuowo-programowanej desorpcji wodoru (TPD-H₂) z wykorzystaniem aparatu AutoChem 2920 pozwoliły na oszacowanie dyspersji fazy metalicznej oraz obliczenia średniej wielkości cząstek miedzi i powierzchni S_{H₂}. Wyniki zostały zaprezentowane w Tabeli 16.

6. Wyniki badań i ich omówienie

Tabela 16. Właściwości fazy aktywnej oszacowane na podstawie pomiarów TPD-H₂.

Próbka	Dyspersja Cu [%]	d _{Cu} [nm]	S _{H2} [m ² ·g _{Cu} ⁻¹]
2% wag. Cu/CNR115	64,4	2	443
6% wag. Cu/CNR115	22,9	5	124
10% wag. Cu/CNR115	12,7	10	64
14% wag. Cu/CNR115	8,5	16	43

Otrzymane wyniki wskazują, że dyspersja fazy aktywnej maleje, a średni wymiar jej cząstek rośnie wraz ze wzrostem zawartości miedzi w katalizatorze. Zmiana wielkości cząstek w funkcji zawartości fazy aktywnej jest liniowa, a zmiana dyspersji ma charakter wykładniczy, co jest zjawiskiem oczekiwanym. Zależność ta została zaprezentowana na Rysunku 65. Należy jednak wziąć pod uwagę, że wartości są liczone na podstawie objętości zdesorbowanego wodoru, a te mogą być obarczone pewnym błędem związanym z dekonwolucją profili desorpcji.



Rysunek 65. Zależność dyspersji oraz średniego rozmiaru wielkości cząstek Cu od zawartości miedzi w układach Cu/CNR115.

Powierzchnia właściwa, całkowita objętość porów i ich wielkość dla każdego katalizatora została zbadana metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu (fizysorpcji N₂), a uzyskane rezultaty zestawione w Tabeli 17. Wraz ze wzrostem zawartości Cu powierzchnia właściwa staje się mniej rozwinięta i obserwowany jest także spadek całkowitej objętości porów, co jest zjawiskiem zgodnym z doniesieniami literaturowymi [212].

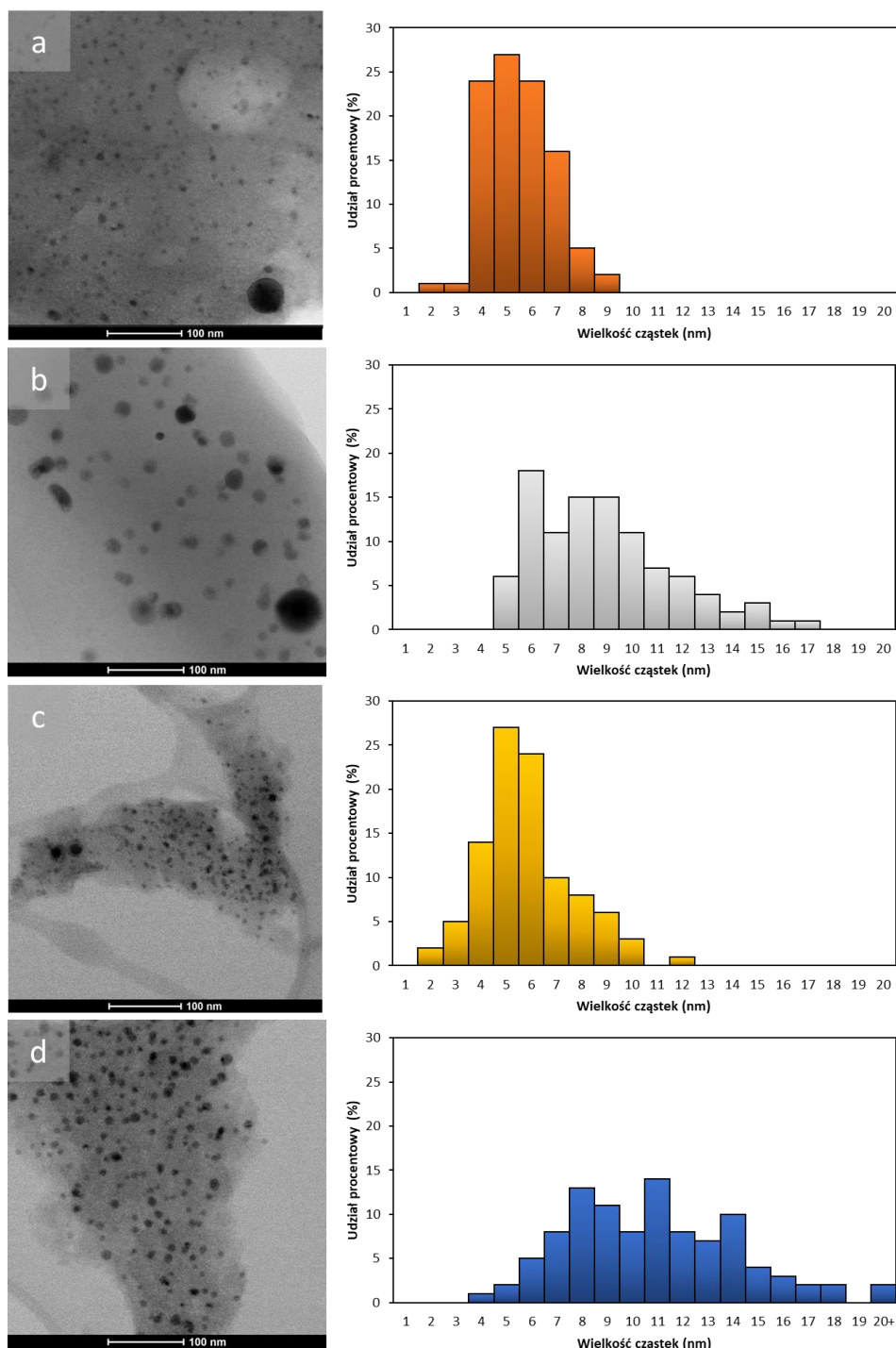
Tabela 17. Parametry teksturalne serii katalizatorów zawierających Cu.

Próbka	Powierzchnia właściwa [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	Całkowita objętość porów [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	Wielkość porów [\AA]
2% wag. Cu/CNR115	1800	0,40	28
6% wag. Cu/CNR115	1600	0,34	27
10% wag. Cu/CNR115	1400	0,30	28
14% wag. Cu/CNR115	1100	0,32	24

Wzrost napełnienia metalem z 2 do 14 % wag. sprzyja wnikaniu metalu w pory nośnika, co w konsekwencji może prowadzić do zablokowania porów, a także do tworzenia większych cząstek miedzi [213], jak potwierdziła analiza TEM wykonana dla katalizatorów miedziowych (Rysunek 66). Te połączone efekty mogą ostatecznie doprowadzić do zmniejszenia powierzchni właściwej BET i całkowitej objętości porów (Tabela 17).

Analiza obrazów uzyskanych za pomocą TEM pozwoliła na wykazanie, że średnia wielkość cząstek metalu zmienia się w zależności od zawartości fazy aktywnej w katalizatorze. W miarę wzrostu zawartości miedzi w badanych układach, rośnie także średnia wielkość cząstek od ~5 nm dla 2 %wag Cu do ~11 nm dla 14% wag. Cu, podobnie jak to oszacowano na podstawie TPD- H_2 (Tabela 16). Można również wyciągnąć wniosek, że zastosowana metoda syntezy pozwoliła na otrzymanie katalizatorów o równomiernej dyspersji fazy metalicznej na powierzchni nośnika węglowego (Rysunek 66).

6. Wyniki badań i ich omówienie

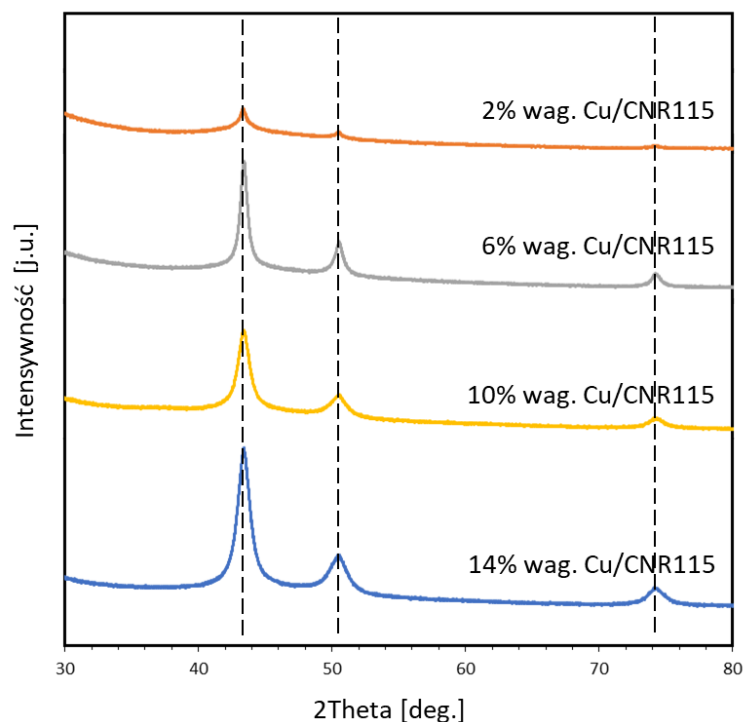


Rysunek 66. Obrazy TEM i rozkład wielkości cząstek Cu dla (a) 2% wag. Cu/CNR115, (b) 6% wag. Cu/CNR115, (c) 10% wag. Cu/CNR115 i (d) 14% wag. Cu/CNR115.

Analiza XRD pozwoliła na poznanie składu fazowego katalizatorów, oraz oszacowanie średniej wielkości krystalitów. Rezultaty rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej (XRD) dla katalizatorów Cu/CNR115 zostały zaprezentowane na Rysunku 67. Wszystkie obrazy XRD wykazują refleksy przy kątach odbicia 2θ 43,4°, 50,6° i 74,1°, charakterystycznych dla miedzi.

Na dyfraktogramach widoczne są refleksy pochodzące od płaszczyzn (111), (200) i (220). Szerokość refleksu odbicia Cu (111) obliczona w połowie jego wysokości została wykorzystywana

do obliczenia średniej wielkości krystalitów Cu za pomocą równania Scherrera. Wielkość krystalitów Cu dramatycznie spada z 11,9 nm dla 2% Cu/CNR115 do 3,4 nm dla 14% Cu/CNR115. Jednak dla katalizatorów zawierających 6 i 10% wag. Cu wyznaczono wielkość krystalitów na poziomie 6,5 nm.



Rysunek 67. Profile dyfrakcyjne dla serii katalizatorów Cu/CNR115.

Zestawienie wyników analizy TEM i XRD dla katalizatorów opartych na miedzi zostało przedstawione w Tabeli 18. Pozwoliło ono na oszacowanie stabilności struktury katalizatorów oraz porównanie jak różna zawartość miedzi w katalizatorach wpływa na średnią wielkość cząstek Cu.

Tabela 18. Rozmiary cząstek miedzi oszacowane na podstawie transmisyjnej mikroskopii elektronowej i dyfrakcji rentgenowskiej.

Próbka	Średnia wielkość cząstek Cu na podstawie wyników TEM [nm]	Średnia wielkość cząstek Cu na podstawie wyników XRD [nm]
2% wag. Cu/CNR115	5,5	11,9
6% wag. Cu/CNR115	8,8	6,5
10% wag. Cu/CNR115	5,9	6,4
14% wag. Cu/CNR115	10,9	3,4

6. Wyniki badań i ich omówienie

Cennych informacji dotyczących składu powierzchni układów miedziowych dostarczyły pomiary XPS, a ich rezultaty zaprezentowano w Tabeli 19. Próbki katalizatorów miedziowych zostały przeanalizowane na dwa sposoby: *ex-situ* – po kontakcie z powietrzem i *in-situ*, bezpośrednio po redukcji w przepływie wodoru ($p = 1,3 \cdot 10^{-5}$ Tr, przez 30 min, $T = 673$ K). Identyfikację stanu chemicznego Cu (Cu^0 , Cu^+ , Cu^{2+}) na podstawie sygnałów fotoelektronów Cu 2p i elektronów Augera Cu LMM (w zakresie energii kinetycznej ok. 900-925 eV), oraz stanu chemicznego węgla i tlenu na podstawie sygnałów fotoelektronowych C 1s i O 1s, w badanych próbkach przeprowadzono w oparciu o dane literaturowe oraz elektroniczne bazy danych XPS [139–141,214–217].

Tabela 19. Skład powierzchniowy dla katalizatorów 2, 6, 10 i 14 % wag. Cu/CNR115 uzyskany na podstawie pomiarów XPS *ex-situ* i *in-situ*.

Próbka	Skład powierzchni (% at.) <i>ex-situ</i>			Skład powierzchni (% at.) <i>in-situ</i>		
	Cu	C	O	Cu	C	O
2% wag. Cu/CNR115	0,8	79,7	11,4	0,5	89,8	9,7
6% wag. Cu/CNR115	1,4	78,3	11,6	1,2	81,3	10,2
10% wag. Cu/CNR115	6,2	72,4	18,4	6,7	75,6	13,5
14% wag. Cu/CNR115	2,6	84,9	10,0	2,6	85,6	7,0

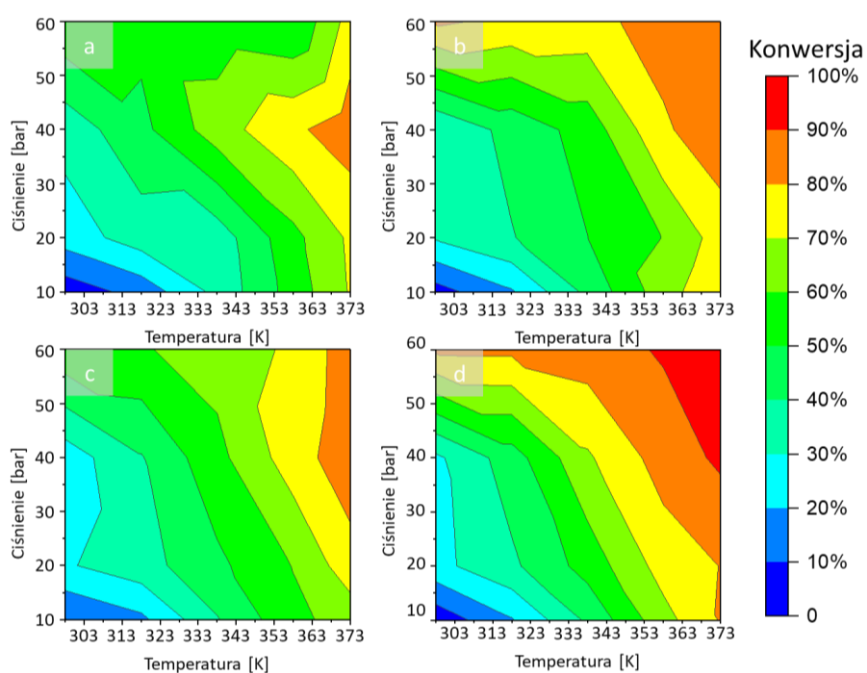
Można zauważyć, że skład powierzchniowy katalizatorów znacząco odbiega od zawartości metalu w układzie, co może być spowodowane nierównomierną dystrybucją metalu na powierzchni i w głębi fazy. Różnice składu powierzchni *ex-situ* oraz *in-situ* są nieznaczne dla tego samego katalizatora (Tabela 19), co oznacza, że skład powierzchniowy jest stabilny i nie obserwowana jest redystrybucja metalu z powierzchni. Badania powierzchni prowadzone *in-situ* pozwoliły wykazać obecność różnych stanów utlenienia Cu. Wszystkie próbki po redukcji wodorem wykazują nadal sygnały O 1s ($BE = 529,7\text{--}536,4$ eV), które mogą być związane ze stanem utlenienia Cu (Cu^0 , Cu^+ , Cu^{2+}), i powierzchniową obecnością tlenu w postaci tlenków Cu, grup –OH i C-OH, oraz H_2O ($BE > 536$ eV). Katalizatory 2% wag. i 6% wag. Cu/CNR115 zawierają sygnały O 1s odpowiednio przy $BE = 536,4$ i $536,0$ eV, które mogą być związane z powierzchniową obecnością H_2O . Natomiast katalizator 10% wag. Cu zawiera dodatkowo sygnały O 1s przy $BE = 529,7$ i $530,2$ eV, które mogą być związane z obecnością odpowiednio stanu Cu^{2+} (CuO) i Cu^+ (Cu_2O). Natomiast w katalizatorze zawierającym największą ilość miedzi zauważono dodatkowo sygnały O 1s przy $BE = 530,2$ i $532,7$ eV, które mogą być związane z obecnością odpowiednio

stanu $\text{Cu}^+(\text{Cu}_2\text{O})$ i tlenu w wiązaniach $-\text{OH}$. Tak więc wraz ze wzrostem zawartości miedzi w próbkach zauważono większą ilość różnych tlenkowych form miedzi, które mogą być odpowiedzialne za różną aktywność katalityczną.

Podsumowując, stan chemiczny i otoczenie chemiczne Cu są podobne dla 2 i 6 % wag. Cu/CNR115, a różne dla 10 i 14 % wag. Cu/CNR115.

6.2.3.2. Wyniki badań katalitycznego uwodornienia 2-metylopent-2-enalu dla układów Cu/CNR115

Aktywność i selektywność serii katalizatorów miedziowych badano w reakcji chemoselektywnego uwodornienia wiązania $\text{C}=\text{O}$ lub $\text{C}=\text{C}$ w cząsteczce MPEA. Reakcję poprowadzono w zakresie ciśnienia 10-60 barów i temperatury 298-373 K. Zgodnie z najlepszą wiedzą, są to pierwsze badania selektywnego uwodornienia 2-metylopent-2-enalu prowadzonego w warunkach przepływowych, przy użyciu nanocząstek miedzi zdyspergowanych na węglu aktywnym.



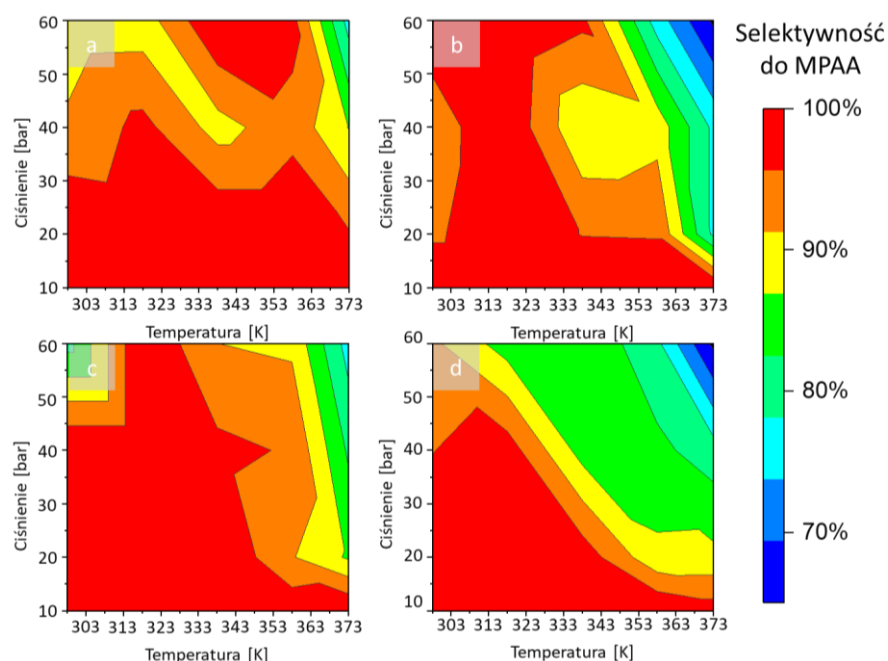
Rysunek 68. Wpływ warunków reakcji na konwersję MPEA dla: (a) 2% wag. Cu/CNR115, (b) 6% wag. Cu/CNR115, (c) 10% wag. Cu/CNR115 i (d) 14% wag. Cu/CNR115 w procesie uwodornienia 2-metylopent-2-enalu.

Konwersja nienasyconego aldehydu, w różnych warunkach temperatury i ciśnienia, została zaprezentowana na Rysunku 68. Zarówno ciśnienie, temperatura jak i zawartość miedzi w układzie były jednakowo istotne w reakcji uwodornienia. Aktywność katalityczna rośnie wraz ze wzrostem temperatury i ciśnienia. Chociaż wszystkie katalizatory Cu wykazują aktywność w tej reakcji (Rysunek 68) to szereg aktywności katalizatorów miedziowych przedstawia się

6. Wyniki badań i ich omówienie

następująco: 2% wag. < 10% wag. < 6% wag. < 14% wag. Cu. Największą aktywność uzyskano dla katalizatora o najmniejszej dyspersji fazy metalicznej (8,5%, Tabela 9, Rysunek 68d) - 14 wt.% Cu w temperaturze 373K i pod ciśnieniem 60 barów.

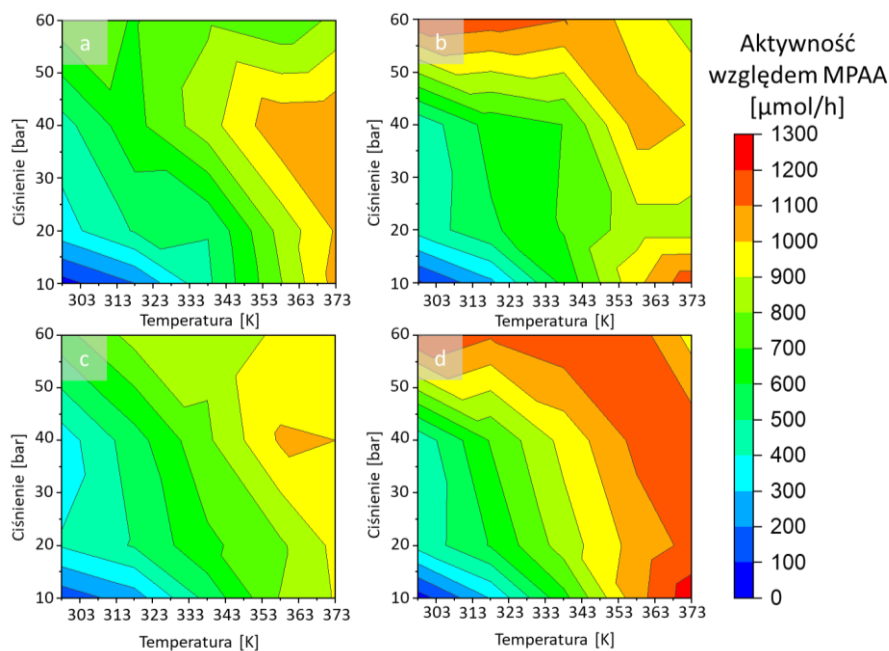
Nie zawsze jednak wysokiej aktywności Cu/CNR115 towarzyszyła wysoka selektywność wobec pożądanego produktu – MPAA. Na Rysunku 69 przedstawiony jest wpływ warunków reakcji na selektywność do produktu chemoselektywnego uwodornienia wiązania C=C. 100%-wą selektywność do 2-metylopentanaluz uzyskano dla wszystkich katalizatorów Cu w różnych warunkach, zwłaszcza w najniższym mierzonym zakresie ciśnienia, co zwykle wiąże się z niższą konwersją substratu (<80%) (Rysunek 69). Dowodzi to, że układ oparty na miedzi wykazuje wysoką selektywność wobec uwodornienia nienasyconego aldehydu do nasyconego aldehydu. Najwyższej konwersji MPEA towarzyszy powstawanie niewielkich ilości dodatkowych produktów: nienasyconego alkoholu (2-metylopent-2-en-1-olu) oraz w pełni uwodornionego produktu (2-metylopentan-1-olu), co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi [206].



Rysunek 69. Wpływ warunków reakcji na selektywność do MPAA dla: (a) 2% wag. Cu/CNR115, (b) 6% wag. Cu/CNR115, (c) 10% wag. Cu/CNR115 i (d) 14% wag. Cu/CNR115.

Obserwowana wysoka selektywność do nasyconego aldehydu oraz przewaga w pełni uwodornionego alkoholu nad pozostałymi produktami ubocznymi reakcji świadczy o preferencji uwodornienia wiązania C=C nad uwodornieniem C=O, na powierzchni badanych katalizatorów. Jednak wraz ze wzrostem rozmiaru cząstek, a równoległe ze spadkiem dyspersji, zdolność układów do prowadzenia wydajnej desorpcji aldehydu powoli maleje, prowadząc do powstania nasyconego alkoholu. Efekt ten jest najprawdopodobniej potęgowany przez zmianę środowiska

chemicznego na powierzchni próbki, ulegającego zmianie wraz ze wzrostem zawartości metalu w katalizatorze.



Rysunek 70. Aktywność względem MPAA w uwodornianiu MPEA przy różnych wartościach ciśnienia i temperatury dla (a) 2% wag. Cu/CNR115, (b) 6% wag. Cu/CNR115, (c) 10% wag. Cu/CNR115 i (d) 14% wag. Cu/CNR115.

Należy zauważyć iż w zakresie niższych ciśnień, wysokie wartości selektywności do MPAA uzyskuje się przy niewielkiej konwersji substratu. Z kolei wzrostowi aktywności towarzyszy stopniowy spadek selektywności do MPAA, na korzyść produktu całkowitego uwodornienia - MPAO. Dlatego też, optymalnym parametrem, pozwalającym wyznaczyć najkorzystniejsze warunki prowadzenia reakcji z przemysłowego punktu widzenia, a uwzględniającym aktywność i selektywność katalizatora jest aktywność w kierunku pożądanego produktu (Rysunek 70).

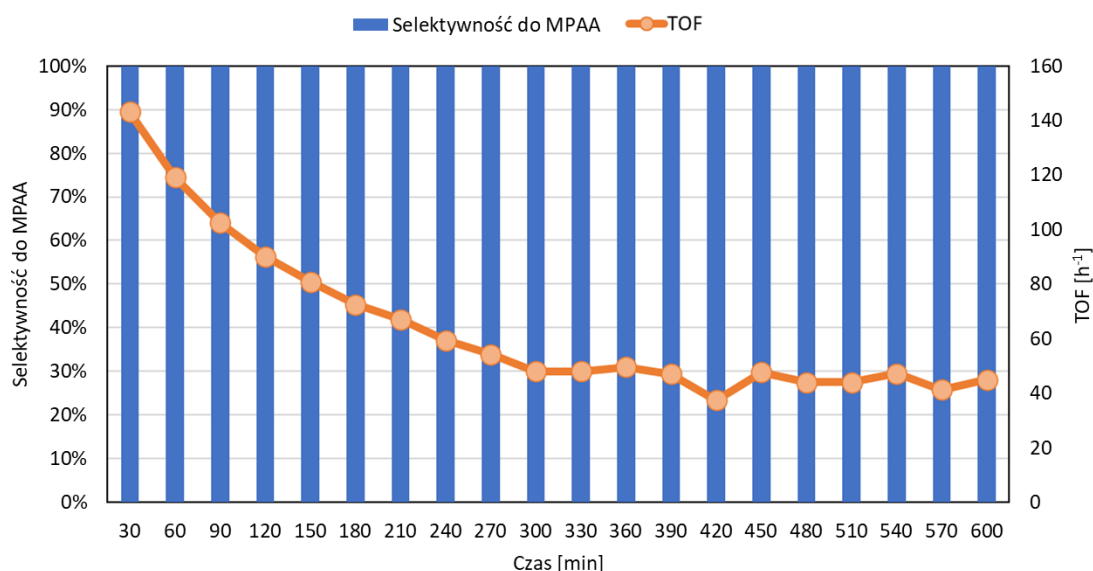
Kompromis pomiędzy aktywnością a wysoką selektywnością osiągnięto dla 6% wag. Cu/CNR115, pod ciśnieniem 60 barów i temperaturze 318 K oraz 10 barów i 373 K osiągając 100% selektywności, przy niemal 78% konwersji substratu.

Wyniki testu stabilności katalitycznej w reakcji uwodornienia nienasyconego aldehydu (MPEA) dla katalizatora 6% wag. Cu/CNR115 zostały zaprezentowane na Rysunku 71. W przypadku tego eksperymentu, podjęto decyzję o podwojeniu wyjściowego stężenia substratu. Eksperyment ten potwierdził, że podczas reakcji nie tworzą się inne, niezidentyfikowane dotąd produkty reakcji, których powstawanie mogłoby wynikać z mechanizmu reakcji uwodornienia MPEA (Rysunek 13). Podczas 10 h prowadzenia reakcji poza

6. Wyniki badań i ich omówienie

nasyconym aldehydem nie zaobserwowano tworzenia się innych związków. Jednakże zaobserwowano znaczną dezaktywację katalizatora w czasie pierwszych 300 minut reakcji. Aktywność uległa spadkowi do około 70%, bez pogorszenia się selektywności do pożądanego produktu.

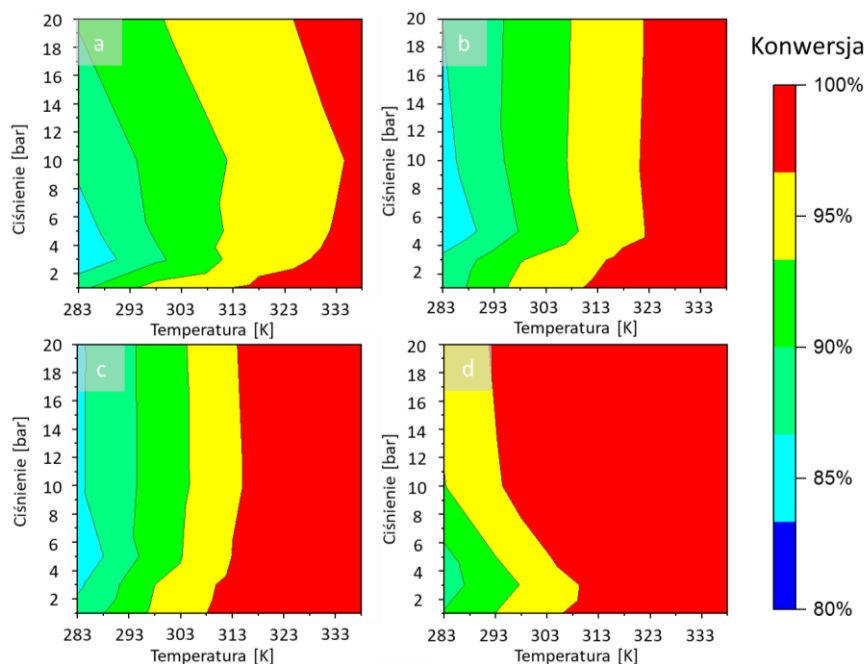
Analiza XRF mieszaniny poreakcyjnej wykluczyła efekt wyptukiwania się miedzi z katalizatora (leaching), podobnie jak wcześniej, potwierdzając przy tym silne oddziaływanie pomiędzy metalem, a nośnikiem. Brak efektu leachingu oraz stabilna selektywność w reakcji uwodornienia pozwala przypuszczać, iż dezaktywacja katalizatora mogła być spowodowana blokowaniem centrów aktywnych katalizatora, poprzez powstawanie depozytu węglowego na jego powierzchni.



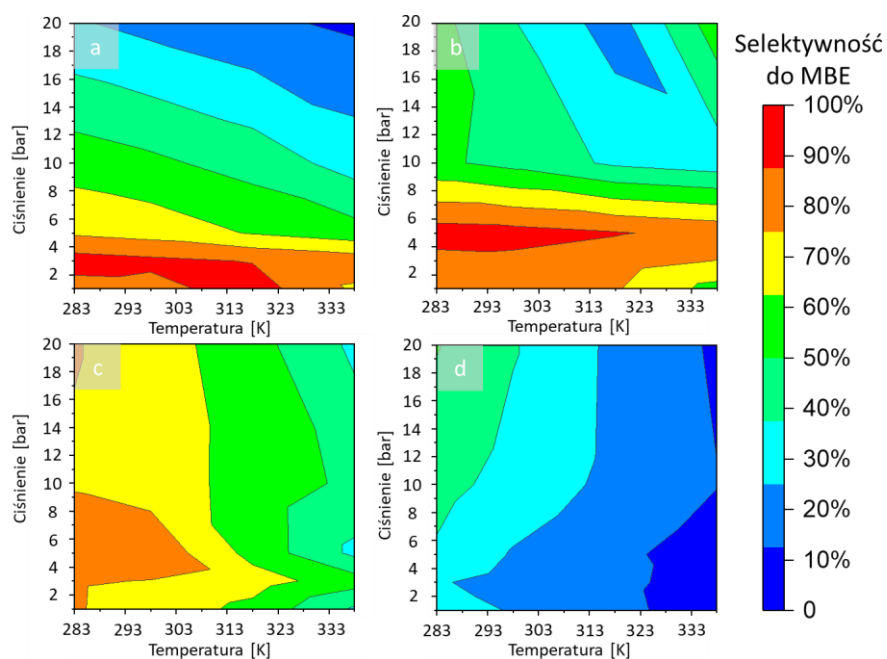
Rysunek 71. Zmiana aktywności wyrażonej jako TOF i selektywności do MPAA w reakcji uwodornienia MPEA przy ciśnieniu 60 barów i temperaturze 318 K na katalizatorze 6% wag. Cu/CNR115.

6.2.3.3. Wyniki badań katalitycznego uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu i but-2-yno-1,4-diolu dla układów Cu/CNR115

Cztery katalizatory miedziowe o różnym napełnieniu metalem badano także w reakcji katalitycznego uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu w fazie ciekłej w warunkach przepływowych. W przypadku każdego eksperymentu, naważka katalizatora wynosiła 0,100 g. Na Rysunku 72 i 73 zaprezentowano wyniki kolejno konwersji i selektywności do MBE dla układów Cu/CNR115 w reakcji uwodorniania MBY w szerokim zakresie temperatur (283-338 K) i ciśnień (1-20 bar). Proces ten prowadzono w bezwodnym roztworze etanolu. Stwierdzono, że dla wszystkich katalizatorów temperatura jest kluczowym parametrem w konwersji MBY (Rysunek 72), a zmiany konwersji z ciśnieniem nie podążają za tym trendem.



Rysunek 72. Wpływ warunków reakcji na konwersję substratu dla: (a) 2% wag. Cu/CNR115, (b) 6% wag. Cu/CNR115, (c) 10% wag. Cu/CNR115 i (d) 14% Cu/CNR115 w procesie uwodornienia MBY.



Rysunek 73. Wpływ warunków reakcji na selektywność do MBE w procesie uwodornienia MBY dla: (a) 2% wag. Cu/CNR115, (b) 6% wag. Cu/CNR115, (c) 10% wag. Cu/CNR115 i (d) 14% Cu/CNR115.

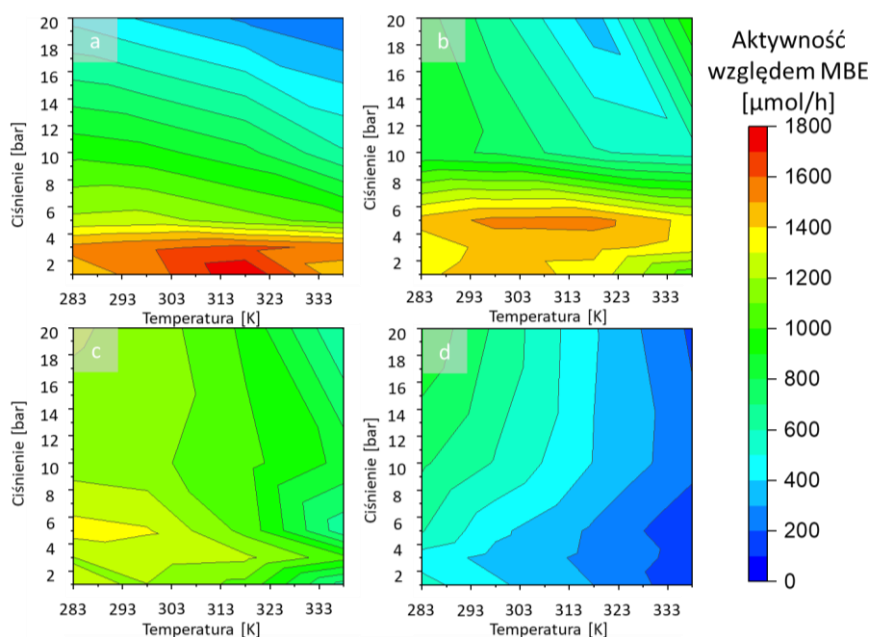
Natomiast selektywność do MBE (Rysunek 73) zmienia się w znaczącym stopniu pod wpływem wszystkich trzech badanych parametrów, to znaczy: zawartości miedzi w katalizatorze, ciśnienia i temperatury, jednak nie w takim samym stopniu. Dla katalizatora o najniższej zawartości miedzi (2% wag. Cu) zmiany selektywności do pożądanego produktu

6. Wyniki badań i ich omówienie

obserwuje się głównie pod wpływem ciśnienia. Wraz ze wzrostem zawartości miedzi w katalizatorach, zarówno ciśnienie, jak i temperatura stają się równoważnymi czynnikami wpływającymi na przebieg reakcji. Zjawisko to jest najwyraźniej widoczne dla 6% wag. Cu/CNR115 i 10% wag. Cu/CNR115. Jedynie dla 14% wag. Cu/CNR115 selektywność do MBE zależy w znacznym stopniu od temperatury i nieznacznie od ciśnienia, co kontrastuje z wynikami uzyskanymi dla układu 2% wag. Cu/CNR115.

Najwyższą selektywność (93%) do pożądanego produktu (MBE) osiągnięto dla dwóch katalizatorów 2% wag. i 6% wag. Cu/CNR115. W celu wyselekcjonowania najkorzystniejszych parametrów reakcji oraz najlepszego katalizatora, stworzono zależność aktywności w kierunku pożądanego produktu od badanych parametrów ciśnienia i temperatury (Rysunek 74).

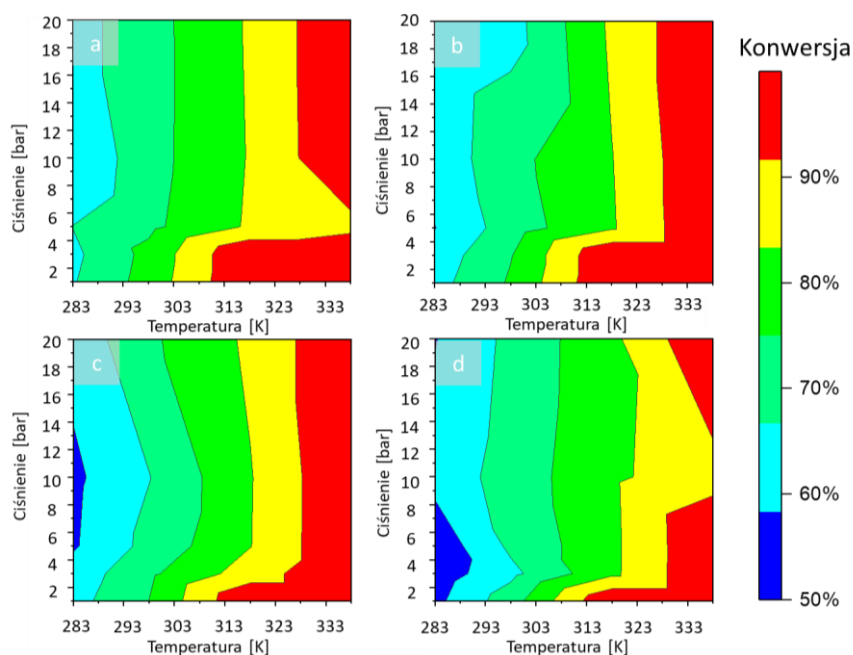
Kompromis pomiędzy aktywnością katalizatora i jego selektywnością do pożądanego produktu reakcji osiągnięto dla układu 2% wag. Cu/CNR115 (Rysunek 74). Wyższe napełnienie Cu nie wpływało na wzrost aktywności układów miedziowych w reakcji uwodornienia MBY, przyczyną tego zjawiska może być zmniejszająca się powierzchnia właściwa i dyspersja fazy metalicznej. Optymalną wartość aktywności do MBE uzyskano dla 2% wag. Cu/CNR115 w temperaturze 318 K i pod ciśnieniem 1 bara.



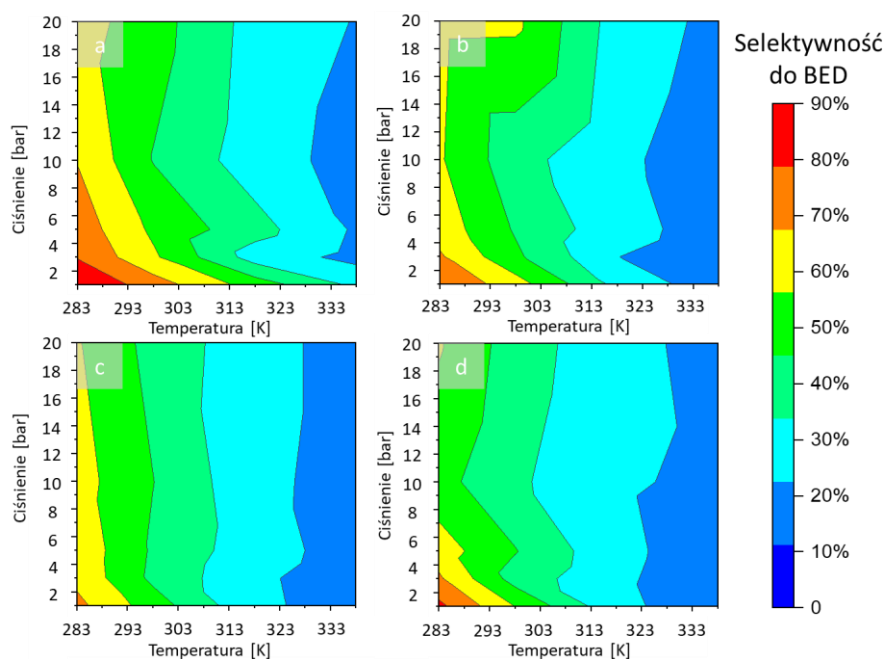
Rysunek 74. Aktywność względem MBE w reakcji uwodornienia MBY w różnych warunkach ciśnienia i temperatury dla układów (a) 2% wag. Cu/CNR115, (b) 6% wag. Cu/CNR115, (c) 10% wag. Cu/CNR115 i (d) 14% wag. Cu/CNR115.

Cztery katalizatory Cu/CNR115 o różnym napełnieniu metalem, badano także w reakcji uwodornienia BYD (Rysunek 75 i 76). Reakcję prowadzono w szerokich zakresach ciśnienia (1-20 bar) i temperatury (283-338 K). Proces ten został przeprowadzony w propan-2-olu jako

rozpuszczalniku [81]. Analogicznie jak dla poprzedniego związku (MBY), seria katalizatorów Cu/CNR115 wykazuje dużą zależność konwersji substratu od temperatury i zdecydowanie mniejszą od ciśnienia (Rysunek 75).



Rysunek 75. Wpływ warunków reakcji na konwersję BYD dla układów (a) 2% wag. Cu/CNR115, (b) 6% wag. Cu/CNR115, (c) 10% wag. Cu/CNR115 i (d) 14% Cu/CNR115.



Rysunek 76. Wpływ warunków reakcji na selektywność do BED w procesie uwodornienia BYD dla: (a) 2% wag. Cu/CNR115, (b) 6% wag. Cu/CNR115, (c) 10% wag. Cu/CNR115 i (d) 14% wag. Cu/CNR115.

Kluczowym aspektem w selektywnym częściowym uwodornieniu BYD, na katalizatorach Cu/CNR115 jest zawartość miedzi w próbce oraz niskie ciśnienie i niska temperatura

6. Wyniki badań i ich omówienie

(Rysunek 76). Najlepsze wyniki dla każdej z badanych próbek uzyskano przy najniższych możliwych parametrach pracy urządzenia pomiarowego H-Cube Pro, to znaczy 283 K i 1 bar. Wskazuje to, że miedź w badanej reakcji ma silne właściwości redukujące, prowadzące do pełnego uwodornienia BYD w szerokim zakresie ciśnienia i temperatury. Jednak, z perspektywy badawczej, pożądanym produktem tej reakcji jest BED, którego najwięcej, bo niemal 90%, uzyskano dla katalizatora 2% wag. Cu/CNR115 pod ciśnieniem: 1 bara i temperaturze 283 K.

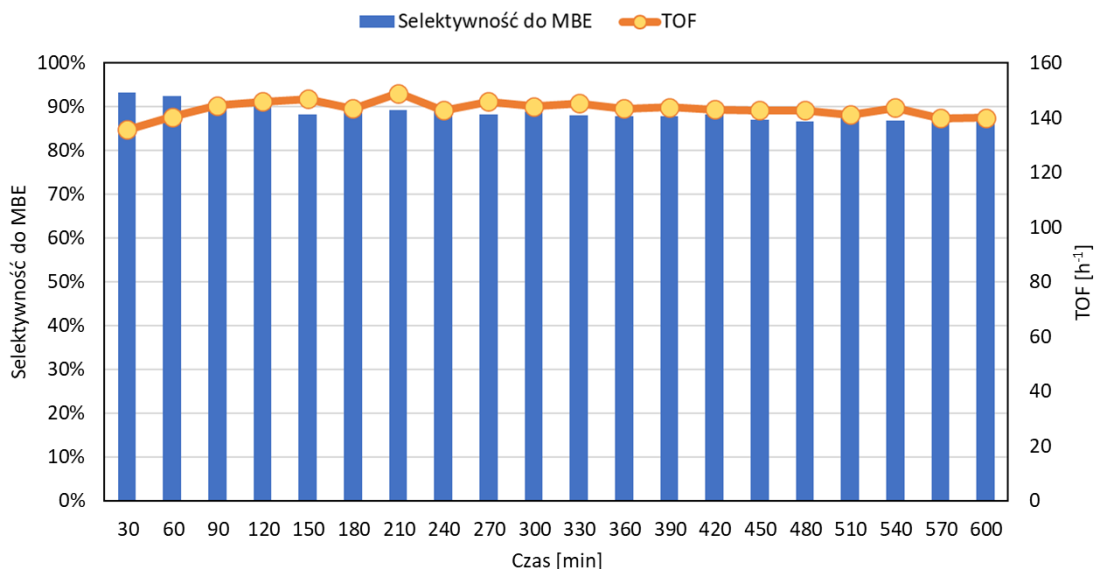
Wyniki uzyskane dla selektywnego uwodornienia dwóch różnych alkoholi nienasyconych prowadzą do tych samych wniosków. Najwyższą selektywność w kierunku częściowego uwodornienia wykazuje katalizator o największym rozproszeniu miedzi, najmniejszym średnim rozmiarze cząstek metalu, największej powierzchni i dyspersji fazy metalicznej. Dodatkowo, wysoka selektywność wobec MBE dla katalizatorów 2 i 6% wag. Cu charakteryzujących się podobnym środowiskiem chemicznym (Tabela 19) podkreśla kluczową rolę składu powierzchni w procesie częściowego uwodornienia. Zjawiska te związane są z siłą i rodzajem sorpcji substratów na centrach aktywnych, które różnią się wielkością i stanem chemicznym. Może to sugerować, że wydajność częściowego uwodornienia jest uwarunkowana efektem geometrycznym i elektronowym.

Ponadto można zauważyć, że konwersja substratów wzrasta wraz ze wzrostem rozmiaru cząstek, ale nieproporcjonalnie do wzrostu selektywności do całkowicie uwodornionych produktów. Może to sugerować, że mniejsze nanocząstki Cu wykazują mniejsze powinowactwo do dysocjacyjnej sorpcji wodoru. Wraz ze wzrostem rozmiaru cząstek Cu następuje wzrost ilości zdysocjowanych cząsteczek wodoru na ich powierzchni. Ponadto, wydłuża się czas sorpcji nienasyconego alkoholu na powierzchni. W konsekwencji obserwuje się wzrost selektywności do produktów pełnego uwodornienia, kosztem powstawania pożądaných produktów częściowego uwodornienia.

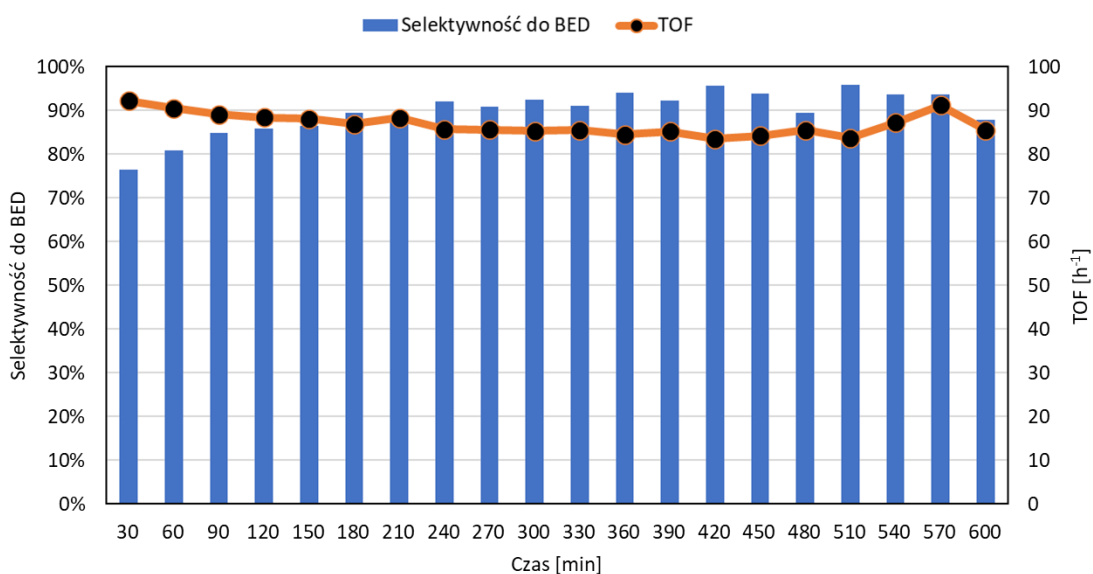
Dla wybranych katalizatorów miedziowych, w optymalnych parametrach uwodornienia MBY i BYD, wyznaczonych na podstawie pomiarów w szerokim zakresie ciśnień i temperatur, wykonano pomiary 10-godzinne. Na Rysunkach 77 i 78 przedstawiono zmianę selektywności i aktywności katalizatora, wyrażonej jako TOF. W obu przypadkach katalizatory miedziowe były stabilne i charakteryzowały się bardzo wysoką selektywnością w kierunku pożądaných produktów.

Ponadto wykonane testy XRF mieszaniny poreakcyjnej wykazały brak obecności miedzi. Oczywiście nie można wykluczyć efektu wypłukiwania fazy aktywnej, jednak jest on minimalny,

poniżej progu detekcji aparatu. Uzyskane wyniki świadczą o silnym związku fazy aktywnej z nośnikiem, co sprzyja odporności na wyfukowanie w warunkach reakcji.



Rysunek 77. Zmiana selektywności do MBE i aktywności katalizatora w czasie uwodornienia MBY na katalizatorze 2% wag. Cu/CNR115 przy ciśnieniu 1 bara i temperaturze 318 K.



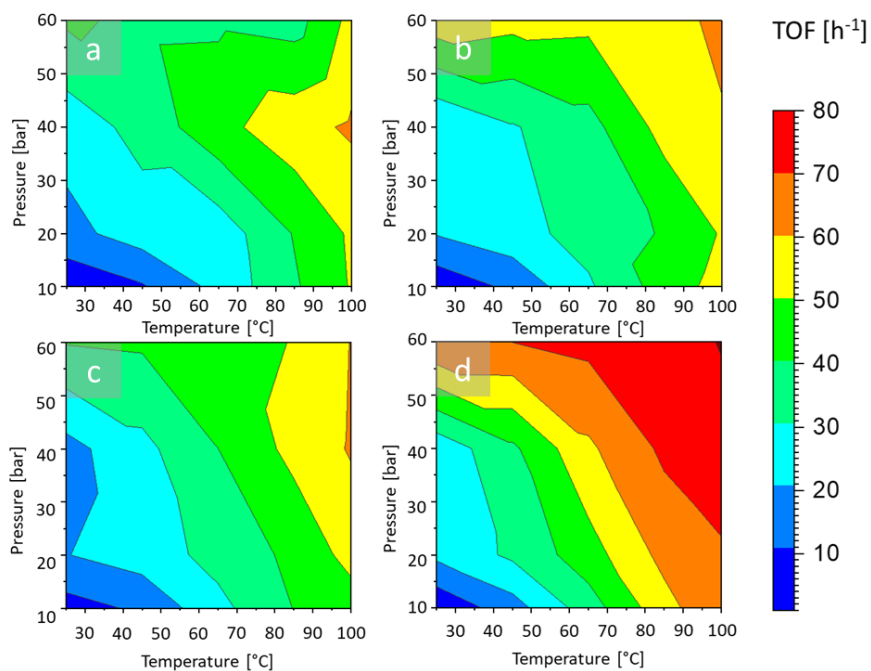
Rysunek 78. Zmiana selektywności do BED i aktywności katalizatora w czasie uwodornienia BYD na katalizatorze 2% wag. Cu/CNR115 przy ciśnieniu 1 bara i temperaturze 283 K.

6.2.3.4. Aktywność układów Cu/CNR115 w badanych reakcjach uwodornienia

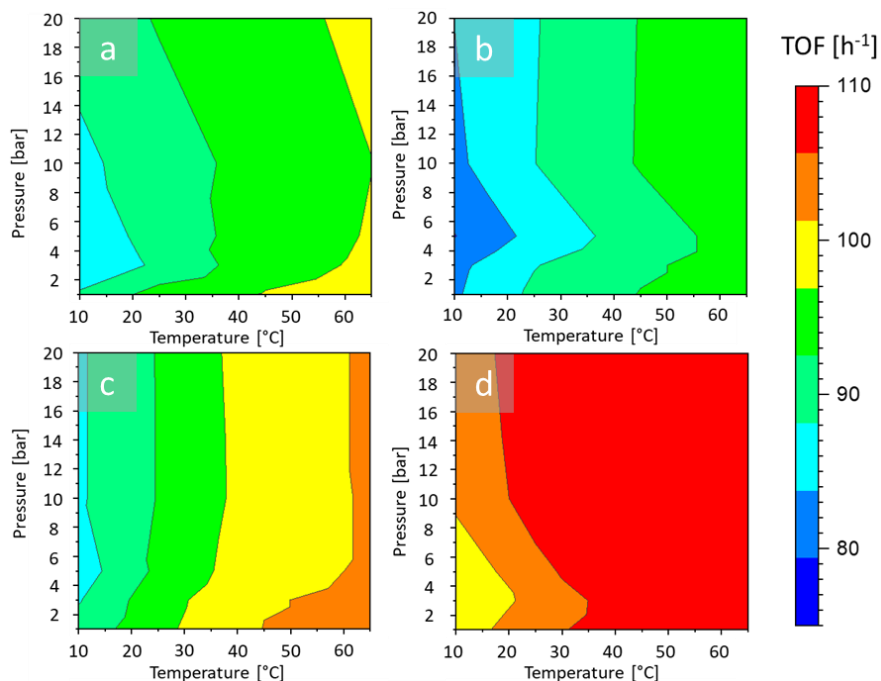
Otrzymane wyniki aktywności zostały również wyrażone jako TOF który uwzględnił zawartość miedzi w próbce jak i jej dyspersję fazy metalicznej. Wyniki zostały przedstawione na Rysunkach 79-81. W przypadku uwodornienia nienasyconych alkoholu aktywność katalizatorów jest zależna od temperatury i zawartości miedzi w układzie. Wpływ ciśnienia odgrywał marginalną rolę w przereagowaniu związków. Inaczej jest natomiast w reakcji uwodornienia

6. Wyniki badań i ich omówienie

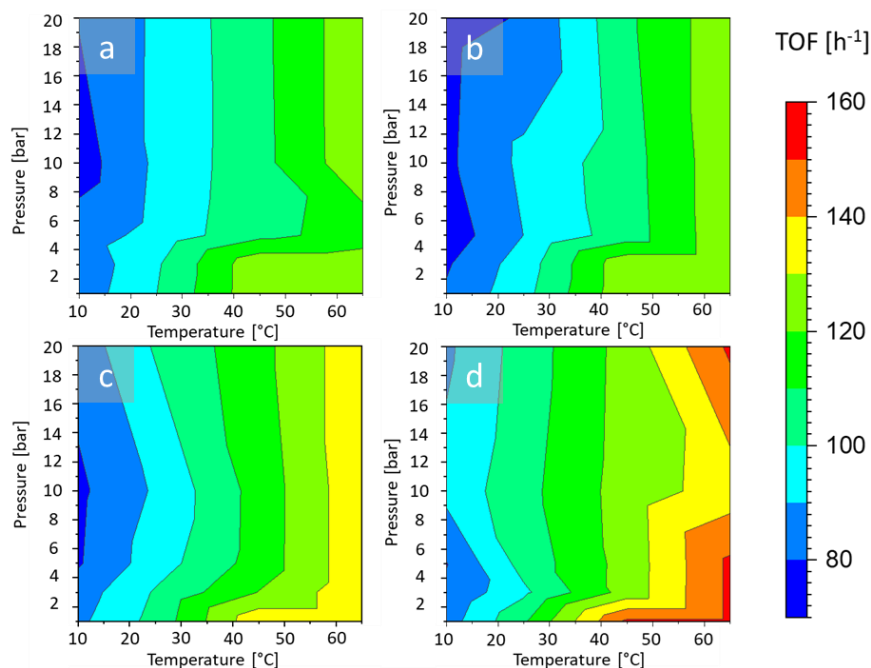
nienasyconego aldehydu, gdzie w wyższych ciśnieniach aktywność maleje w kolejności:
14% wag. > 10% wag. > 6% wag. \approx 2% wag. Cu.



Rysunek 79. Wpływ warunków reakcji na układów Cu/CNR115 wyrażoną jako TOF w reakcji uwodornienia MPEA dla (a) 2% wag. Cu/CNR115, (b) 6% wag. Cu/CNR115, (c) 10% wag. Cu/CNR115 i (d) 14% wag. Cu/CNR115.



Rysunek 80. Wpływ warunków reakcji na aktywność serii katalizatorów miedziowych wyrażoną jako TOF w reakcji uwodornienia MBY dla (a) 2% wag. Cu/CNR115, (b) 6% wag. Cu/CNR115, (c) 10% wag. Cu/CNR115 i (d) 14% wag. Cu/CNR115.



Rysunek 81. Wpływ warunków reakcji na aktywność układów Cu/CNR115 wyrażoną jako TOF w reakcji uwodornienia BYD dla (a) 2% wag. Cu/CNR115, (b) 6% wag. Cu/CNR115, (c) 10% wag. Cu/CNR115 i (d) 14% wag. Cu/CNR115.

Podsumowując, przeprowadzone badania dostarczają kluczowych informacji dotyczących roli warunków reakcji i właściwości fizykochemicznych katalizatorów Cu/CNR115 na ich wydajność katalityczną. Stwierdzono, że wysoka dyspersja fazy metalicznej jest najważniejszym czynnikiem determinującym otrzymanie z wysoką selektywnością nienasyconych alkoholi - MBE i BED. Ze względu na zwiększenie liczby miejsc aktywnych, charakteryzujących się mniejszą siłą adsorpcji produktów na powierzchni, mniejsze nanocząstki Cu wykazują nieco niższą aktywność katalityczną, ale wyższą selektywność w kierunku pożądaných produktów. Cu w układzie Cu/CNR115 sprzyja uwodornieniu wiązania C=C w porównaniu z wiązaniem C=O w przypadku nienasyconego aldehydu. Jednak najwyższym wartościom selektywności towarzyszą niższe wartości TOF podczas uwodornienia 2-metylopent-2-enalu. W tym przypadku szczególny wpływ na wydajność katalityczną ma otoczenie chemiczne fazy aktywnej katalizatora.

6. Wyniki badań i ich omówienie

6.3. Chemoselektywne uwodornienie 2-metylopent-2-enalu przy użyciu materiałów opartych na hydrotalcytach CuZnAl

Podwójne wodorotlenki warstwowe (z ang. *Layered Double Hydroxides* - LDH) to materiały nieorganiczne składające się z dodatnio naładowanych warstw podobnych do brucytu $Mg(OH)_2$ i międzywarstwowych anionów kompensujących ładunek [218,219]. Typowym rodzajem LDH są hydrotalcyty, które są minerałami występującymi naturalnie i które można opisać wzorem chemicznym $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ [218]. Zaletą tych materiałów jest możliwość zastąpienia kationów metali przez jony metali na drugim i trzecim stopniu utlenienia, o podobnych promieniach atomowych (np. Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}) oraz anionów przez inne interkalujące aniony [218,219].

Możliwość projektowania tych unikalnych struktur oraz szeroka gama możliwości ich modyfikacji, poczynając od tworzenia materiałów interkalowanych kompleksami, przez tworzenie mieszanych tlenków metali, daje ogromny potencjał zastosowań w wielu dziedzinach, w tym w katalizie [218–224]. Ponadto większość LDH cechuje się niskimi kosztami i łatwością produkcji zarówno w skali laboratoryjnej jak i przemysłowej, co stanowi dodatkową zaletę [225,226].

Wysoka aktywność i selektywność katalizatorów Cu/CNR115 w badanych reakcjach uwodornienia oraz raportowana w literaturze wysoka aktywność materiałów opartych na hydrotalcytach zawierających miedź w licznych reakcjach uwodornienia [223,224,227,228] stała się motywacją do zbadania tego typu materiałów w chemoselektywnym uwodornieniu MPEA. W tym celu wybrano trójmetaliczne układy zawierające: Cu, Zn i Al.

Biorąc pod uwagę wpływ stosunku Cu do Zn na właściwości katalityczne materiałów opartych na LDH [224,227] zsyntezowano serię trzech katalizatorów o różnej zawartości miedzi w stosunku do pozostałych metali w próbce, przygotowanej według procedury opisanej w Rozdziale 5.1.4. Tak otrzymane materiały zostały dogłębnie scharakteryzowane z użyciem metod fizykochemicznych: ICP-OES, TGA, TPR, XPS i STEM-EDS.

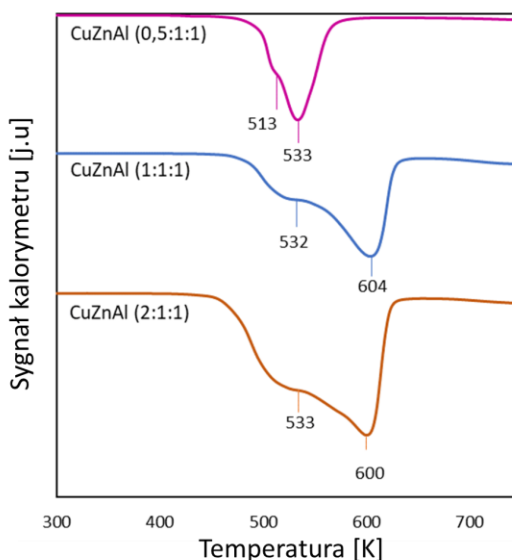
6.3.1. Charakterystyka fizykochemiczna katalizatorów CuZnAl

W pierwszym kroku, przy pomocy techniki ICP-OES, zbadano czy teoretyczny stosunek metali w katalizatorach odpowiada otrzymanemu (Tabela 20). Wszystkie katalizatory wykazały zawartość Cu i Zn delikatnie wyższą, ale nie obiegającą w znaczącym stopniu od zakładanej.

Tabela 20. Skład trójmetalicznych materiałów hydrotalcytowych.

Próbka	Udział procentowy metali					
	Teoretyczny			Określony za pomocą ICP-OES		
	Cu	Zn	Al	Cu	Zn	Al
CuZnAl (0,5:1:1)	0,5	1	1	0,61	1,26	1
CuZnAl (1:1:1)	1	1	1	1,23	1,26	1
CuZnAl (2:1:1)	2	1	1	2,28	1,12	1

Uzyskane wyniki termogravimetryczne pozwoliły na określenie warunków traktowania temperaturowego analizowanych układów CuZnAl, minimalizując efekty niekorzystne m.in. powstawanie spineli. Mieszane tlenki metali otrzymane w ramach obróbki cieplnej LDH cechują się kontrolowanym składem i jednolitą morfologią. Bazując na wynikach termogravimetrycznych i wiedzy literaturowej [220,227] określono, że warunki pozwalające na otrzymanie mieszaniny tlenków metali w etapie kalcynacji to traktowanie próbek w atmosferze powietrza w temperaturze 773 K przez 3 h.

**Rysunek 82.** Wyniki temperaturowej-programowanej redukcji materiałów CuZnAl.

W następnym etapie, w celu ustalenia właściwej temperatury redukcji materiałów CuZnAl, przeprowadzono pomiary temperaturowo-programowanej redukcji mieszanych tlenków metali (Rysunek 82). Dla trzech katalizatorów można dostrzec dwa wyraźne, nie w pełni odseparowane piki. Otrzymane profile badanych układów CuZnAl, przypominają te uzyskane w ramach pracy [221]. Dla CuZnAl (0,5:1:1) maksimum piku redukcji w dość niskiej temperaturze (513 K) można przypisać redukcji silnie rozproszonego CuO [221]. Natomiast profile TPR dla

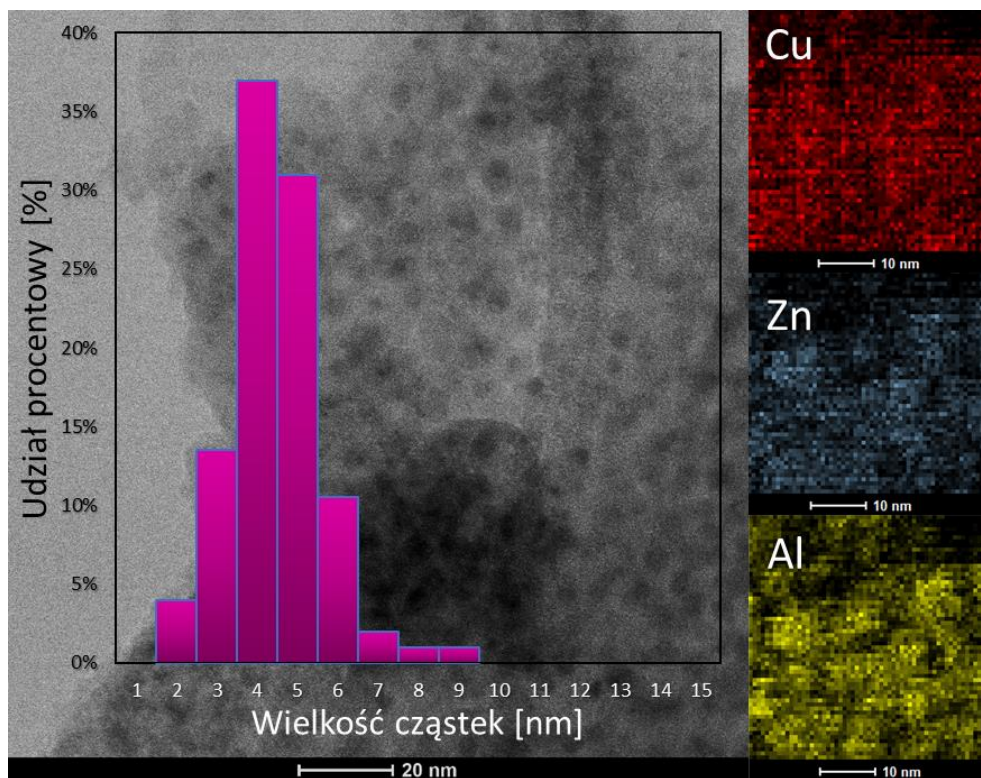
6. Wyniki badań i ich omówienie

układów CuZnAl (1:1:1) i CuZnAl (2:1:1) są niemal identyczne. Różnią się jedynie intensywnością sygnału, co jest zjawiskiem zrozumiałym, wynikającym ze wzrostu zawartości miedzi w układzie. Jak pokazano na Rysunku 82, profile redukcji wszystkich próbek wykazują szeroki pik złożony z dwóch ramion z maksimum redukcji w zakresie temperatur 450-635 K. Piki te można przypisać redukcji dwóch różnych typów fazy CuO: rozproszonego CuO zredukowanego w niskiej temperaturze (~532 K) i większych klastrów CuO zredukowanych w wysokiej temperaturze (~600 K) [221,229,230]. Wyższa temperatura redukcji układów CuZnAl (1:1:1) i CuZnAl (2:1:1) w porównaniu do CuZnAl (0,5:1:1), może świadczyć o silniejszym oddziaływaniu CuO z materiałem nośnym [139]. Alternatywną możliwością interpretacji dwóch pików TPR, może być efekt następczej redukcji z Cu^{2+} na Cu^+ oraz Cu^+ na Cu^0 [231]. Wyniki temperaturowo-programowanej redukcji pozwoliły określić optymalną temperaturę redukcji układów CuZnAl. Na ich podstawie, katalizatory zredukowano przez 3 h w temperaturze 673 K w mieszance 10% H_2/Ar .

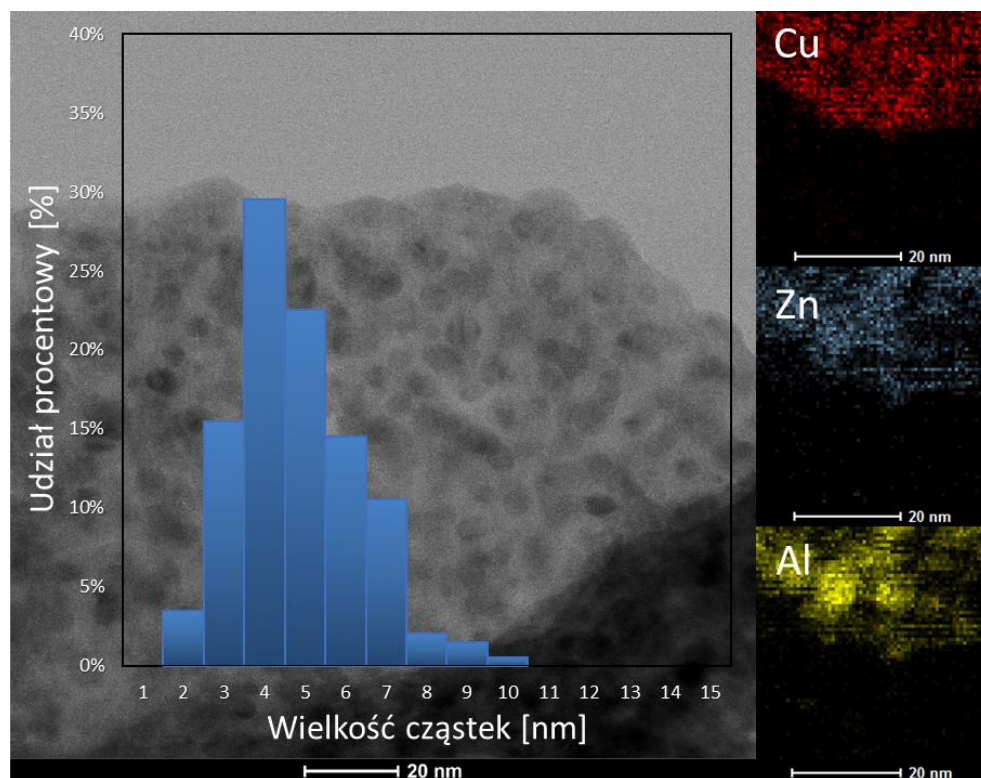
Skaningowa transmisyjna mikroskopia elektronowa (STEM), rozkład wielkości cząstek, mapowanie pierwiastkowe i analiza metodą spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS) pozwoliły określić dystrybucję każdego z metali na powierzchni katalizatorów: CuZnAl (0,5:1:1) (Rysunek 83), CuZnAl (1:1:1) (Rysunek 84) i CuZnAl (2:1:1) (Rysunek 85). Mapowanie pierwiastków przedstawia różnice pomiędzy intensywnością sygnałów pochodzących od atomów Cu, Zn i Al. Metoda STEM-EDS ujawniła współistnienie Cu i Zn zarówno dla CuZnAl (0,5:1:1) jak i CuZnAl (2:1:1). Ponadto analiza HRTEM ujawniła obecność stopów CuZn. Z drugiej strony analiza wykonana dla CuZnAl (1:1:1) wykazała strukturę Cu-ZnO typu core-shell, co może mieć wpływ na aktywność katalityczną układu. Analiza rozkładu wielkości cząstek dla układów CuZnAl wykazała występowanie mocno rozproszonych nanocząstek metalu o wąskim zakresie wielkości. Wielkość cząstek określona na podstawie badań TEM wykazuje trend wzrostowy wraz ze wzrostem zawartości miedzi w katalizatorach (Tabela 21).

Tabela 21. Rozmiary cząstek w materiałach CuZnAl oszacowane na podstawie transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

Próbka	Średnia wielkość cząstek [nm]
CuZnAl (0,5:1:1)	4,4
CuZnAl (1:1:1)	4,8
CuZnAl (2:1:1)	6,6

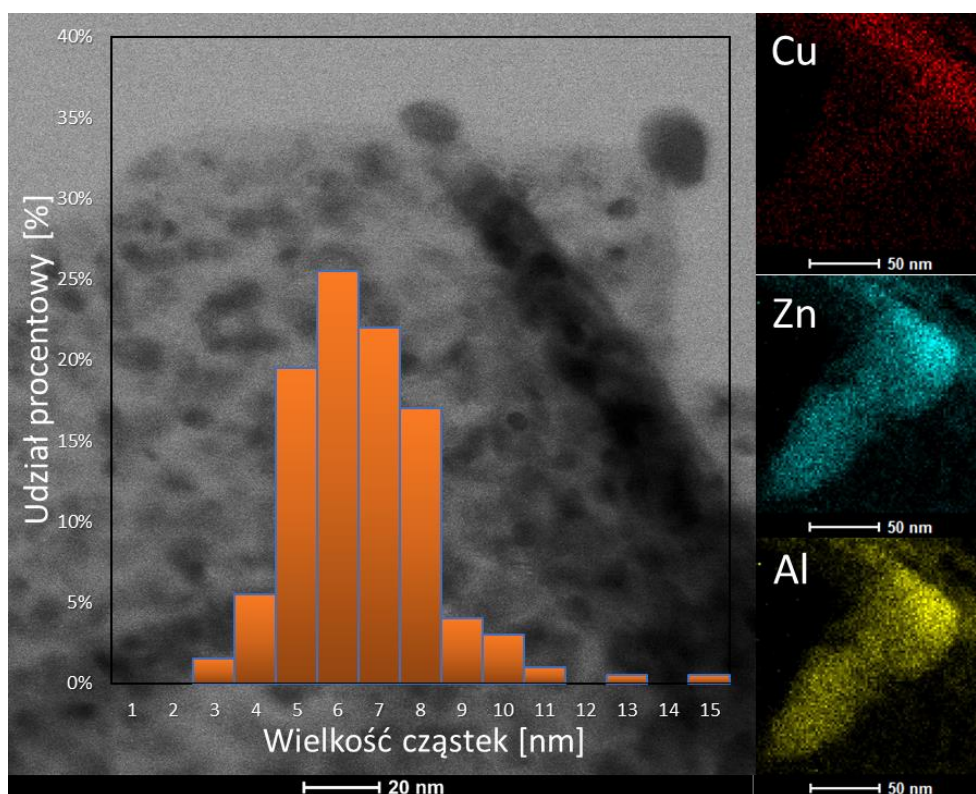


Rysunek 83. Wyniki STEM-EDS oraz rozkład wielkości cząstek dla katalizatora CuZnAl (0,5:1:1) po etapie redukcji w temperaturze 673K.



Rysunek 84. Wyniki STEM-EDS oraz rozkład wielkości cząstek dla katalizatora CuZnAl (1:1:1) po etapie redukcji w temperaturze 673K.

6. Wyniki badań i ich omówienie



Rysunek 85. Wyniki STEM-EDS oraz rozkład wielkości cząstek katalizatora CuZnAl (2:1:1) po etapie redukcji w temperaturze 673K.

Zachodzące w wyniku procesu redukcji zmiany składu powierzchni układów opartych na hydrotalcytach CuZnAl zbadano za pomocą analizy XPS. Pomiary prowadzono dla próbek po etapie kalcynacji (oznaczonych na rysunku jako „Kalc”) i po etapie redukcji (oznaczonych na Rysunku 86 jako „Red”). Zastosowanie redukcji ($p = 1,3 \cdot 10^{-5}$ Tr, przez 30 min, $T = 673$ K) tuż przed pomiarem, pozwoliło na zanalizowanie niemalże tej samej powierzchni próbek, która bierze udział w reakcji uwodornienia, zapewniając dokładniejszą ocenę różnic strukturalnych. Identyfikacja stanu chemicznego metali Cu, Zn i Al została przeprowadzona na podstawie widm fotoelektronów Cu 3p, Cu 3s, Cu 2p, Zn 3d, Zn 2p_{3/2}, Al 2p i Al 2s pasma walencyjnego. Stan chemiczny tlenu i węgla oparto na sygnałach fotoelektronów O 1s i C 1s.

Porównanie składów powierzchni dla materiałów po kalcynacji i po aktywacji wykazało istotne różnice w koncentracji pierwiastków (Rysunek 86). Wzbogacenie powierzchni w Cu zaobserwowano dla dwóch katalizatorów o mniejszej zawartości miedzi, szczególnie widoczne w przypadku układu CuZnAl (1:1:1). Może to wynikać z powstawania na powierzchni katalizatora form core-shell, gdzie większe cząstki Cu otoczone są przez ZnO [227]. Z drugiej strony układ CuZnAl (2:1:1) po redukcji wykazuje zubożenie powierzchni w miedź, w porównaniu z próbką kalcynowaną, co może świadczyć o migracji metalu w głąb fazy.

Analiza stanu chemicznego miedzi wykazała istotne różnice między próbkami, które przełożyły się na różnicę efektywności katalitycznej (Rysunki 87-89). Dla układów CuZnAl wykazano obecność Cu^0 , Cu^+ (Cu_2O) ($\text{BE}= 932 \text{ eV}$). Dodatkowo CuZnAl (0,5:1:1) i (1:1:1) wykazują również piki Cu^{2+} (CuO) ($\text{BE}= 933 \text{ eV}$) oraz typowe szerokie satelity Cu^{2+} . Natomiast w wyniku redukcji CuZnAl (2:1:1) sygnały odpowiadające Cu^{2+} (CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$) przekształciły się całkowicie w Cu^+ (Cu_2O) nie wykazując obecności metalicznego Cu^0 , co może być odpowiedzialne za różną aktywność katalityczną.

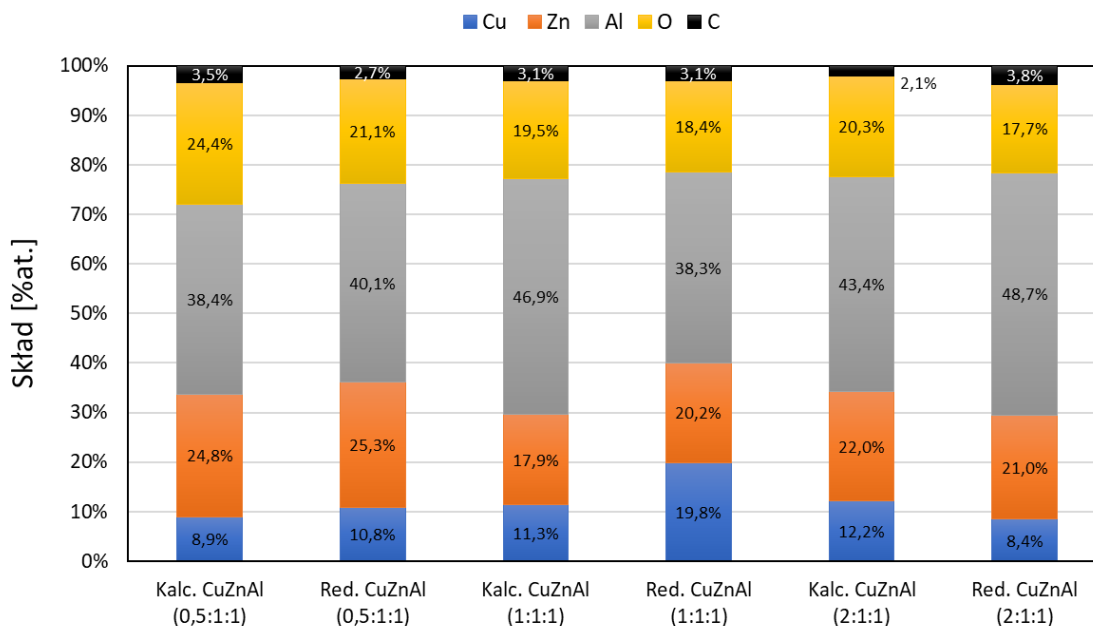
Analogiczna analiza powierzchniowa dla cynku wykazała obecność powierzchniowego cynku w formie jonów Zn^{2+} w postaci: ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ i/lub ZnAl_2O_4 . Widma wysokiej rozdzielczości Zn 2p_{3/2} wykazały pojedynczy pik przy 1021 eV, co wskazywało na obecność Zn^{2+} (ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$). Pozycja tego piku jest nieznacznie przesunięta w kierunku wyższych energii, w porównaniu z podawanymi wartościami literaturowymi [232], co może wynikać z innego środowiska chemicznego przypisanego obecności wiązania Zn-O-Cu. Większa elektroujemność Cu w porównaniu do Zn, spowodowała przesunięcie gęstości elektronowej w kierunku miedzi w konfiguracji Zn-O-Cu, zwiększając deficyt ładunku w atomach Zn [233]. Ponadto dla CuZnAl (2:1:1) zaobserwowano również pik Zn 3d przy 10,6 eV, wykazujący obecność Zn^{2+} (ZnO).

Katalizatory CuZnAl zawierają również sygnały Al 2p i Al 2s odpowiednio przy $\text{BE}= 74,1$ i 119 eV, które są związane z powierzchniową obecnością Al. Dla katalizatorów CuZnAl glin występował w różnych formach Al^{3+} : Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlOOH i/lub ZnAl_2O_4 . Pomimo opisanych wyników, analiza Al miała jedynie charakter szacunkowy, ponieważ sygnały powiązane z Al występowały w towarzystwie sygnałów Cu 3p i Cu 3s, co wymagało dekonwolucji obciążonej pewnym błędem. Niemniej jednak, analiza ta pozwoliła na określenie ogólnych tendencji układów CuZnAl, wpływu procesu redukcji na powierzchnię oraz ilości miedzi na powierzchni katalizatorów.

Próbki po redukcji wodorem wykazują nadal sygnały O 1s ($\text{BE}= 531 \text{ eV}$), które mogą być związane ze stanem utlenienia Cu (Cu^0 , Cu^+ , Cu^{2+}), Al (Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$) oraz Zn (ZnO) i powierzchniową obecnością anionów CO_3^{2-} . Aktywacja układów CuZnAl spowodowała spadek stężenia powierzchniowego tlenu, co jest zjawiskiem oczekiwanym i powiązaniem z reakcją powierzchniowego tlenu z wodorem.

Analiza powierzchni pod względem obecności C, w postaci pików C 1s, wykazała resztkową ilość węgla w postaci jonów CO_3^{2-} ($\text{BE}= 290 \text{ eV}$) oraz wiązań C-C/C-H ($\text{BE}= 285 \text{ eV}$), które prawdopodobnie pochodzą od prekursorów metali.

6. Wyniki badań i ich omówienie



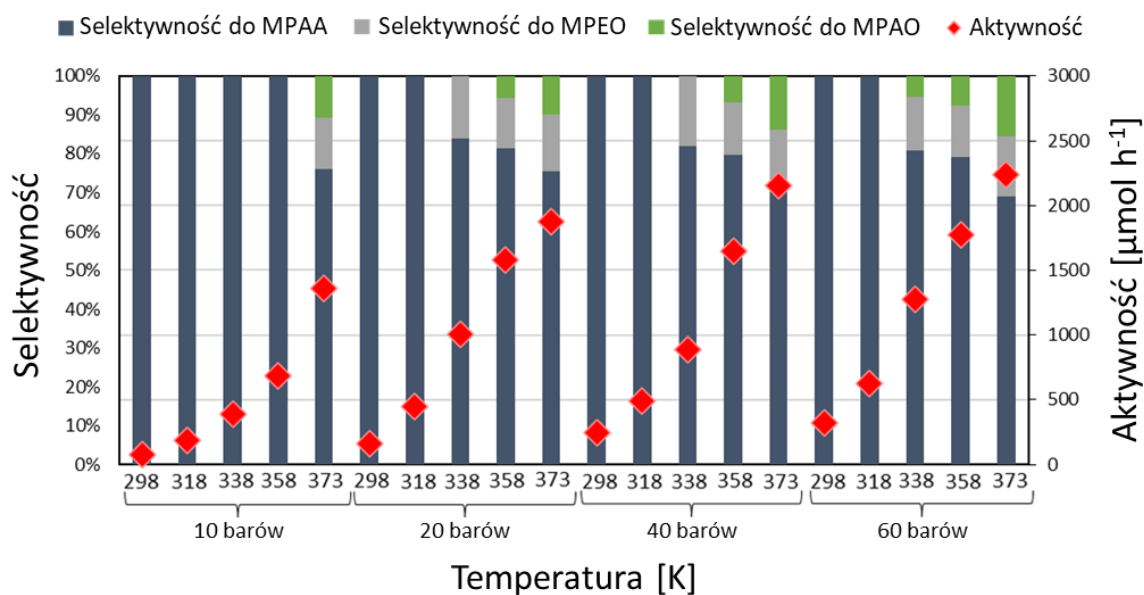
Rysunek 86. Stosunek zawartości powierzchniowej Cu:Zn:Al:O:C, wyrażony w % atomowych, oszacowany na podstawie pomiarów XPS dla CuZnAl (0,5:1:1), CuZnAl (1:1:1), CuZnAl (2:1:1) wykonanych dla próbek po kalcynacji (Kalc.) i bezpośrednio po redukcji (Red.).

6.3.2. Wyniki katalitycznego uwodornienia 2-metylopent-2-enalu dla układów CuZnAl

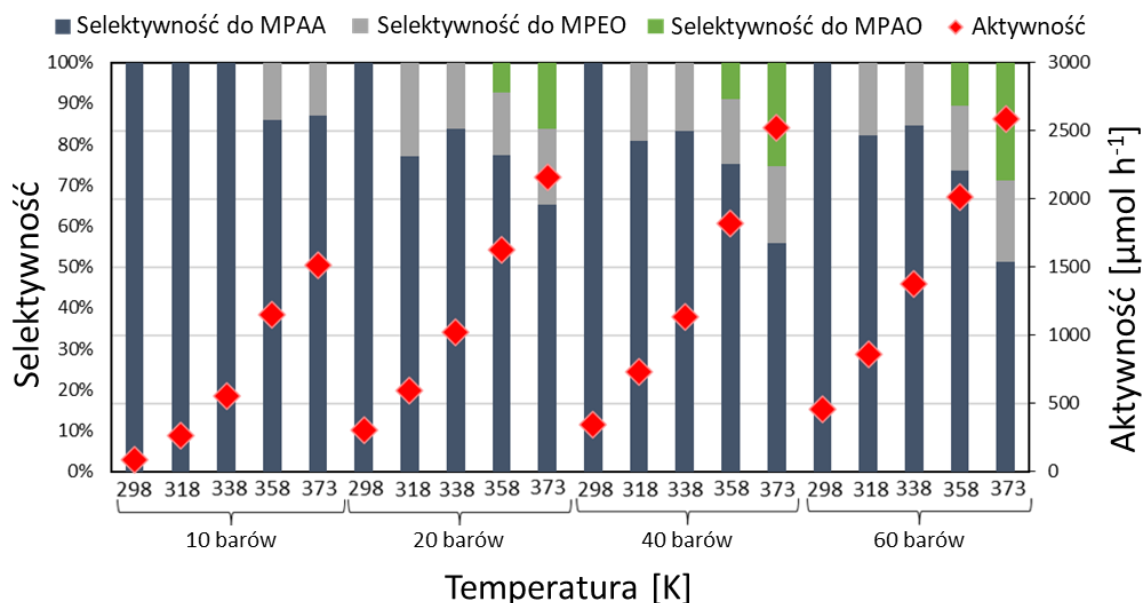
Aktywność katalityczną dla trzech układów CuZnAl zbadano w reakcji uwodornienia 2-metylopent-2-enalu w przepływowym układzie katalitycznym (Rozdział 5.3). Każdorazowo, do reakcji użyto 0,100 g świeżo zredukowanego katalizatora umieszczonego w 30 mm CatCart'dzie. Do reakcji użyto 1%-owy roztwór etanolowy MPEA przepływający przez aparat z prędkością 0,5 ml/min. Wodór przepływał przez układ z prędkością 60 ml/min. Zbadano wpływ ciśnienia oraz temperatury na proces chemoselektywnego uwodornienia MPEA z użyciem CuZnAl (0,5:1:1), CuZnAl (1:1:1) i CuZnAl (2:1:1). Wyniki aktywności katalitycznej do konkretnych produktów zostały przedstawione w Tabeli 22.

Eksperyment katalityczny wykazał, że zarówno temperatura, i w mniejszym stopniu ciśnienie, mają znaczący wpływ na selektywne otrzymywanie 2-metylopentanal (Rysunek 87-89). Niezależnie od temperatury i ciśnienia, uwodornienie MPEA z użyciem CuZnAl (0,5:1:1), CuZnAl (1:1:1) prowadzi do otrzymania nasyconego aldehydu (MPAA) jako głównego produktu reakcji. Ponadto reakcja z użyciem CuZnAl (2:1:1) zależnie od parametrów ciśnienia i temperatury pozwala na sterowanie selektywnością reakcji do MPAA lub do MPEO. Prowadzenie reakcji w niższym zakresie temperatur (298-318 K), praktycznie w całym zakresie badanego ciśnienia, prowadzi do otrzymania ze 100% selektywnością nasyconego aldehydu MPAA. Wraz ze wzrostem ciśnienia w wyższych temperaturach (358-373 K) kierunek uwodorniania z nasyconego aldehydu ulega częściowemu przesunięciu w stronę otrzymania

nienasyconego alkoholu (MPEO), w szczególności dla katalizatora CuZnAl (2:1:1). Pozwala to na uzyskanie, przy 60% konwersji substratu, 2-metylopent-2-en-1-ol z maksymalnie 54% selektywnością w warunkach 373 K i 60 barów z wykorzystaniem CuZnAl (2:1:1).

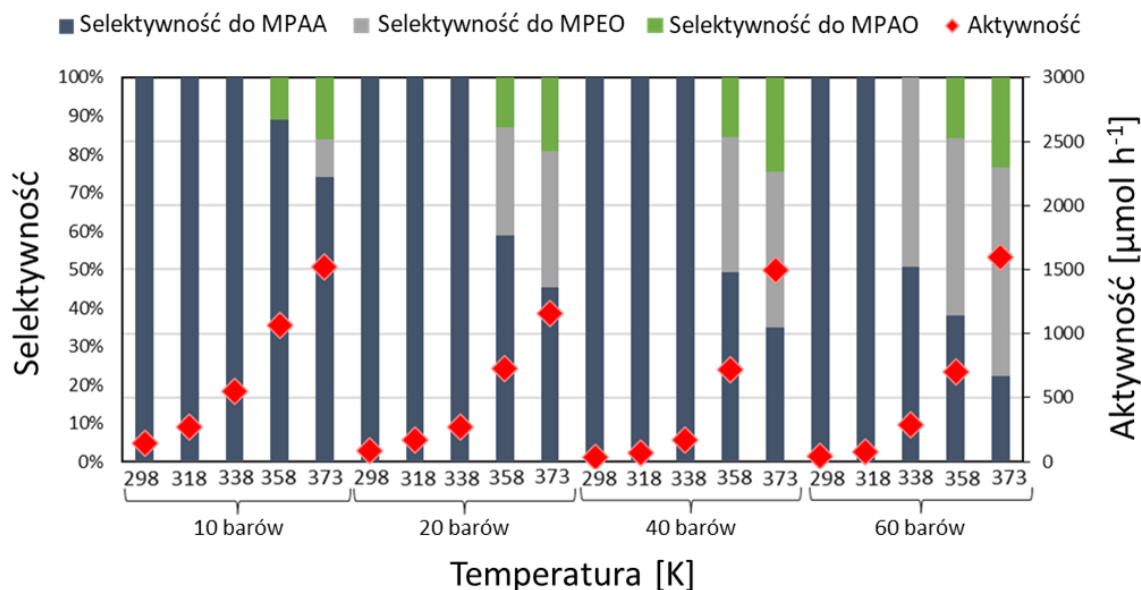


Rysunek 87. Wyniki katalitycznego uwodornienia 2-metylopent-2-enalu przy użyciu CuZnAl (0,5:1:1) w różnych warunkach ciśnienia i temperatury.



Rysunek 88. Wyniki katalitycznego uwodornienia 2-metylopent-2-enalu przy użyciu CuZnAl (1:1:1) w różnych warunkach ciśnienia i temperatury.

6. Wyniki badań i ich omówienie



Rysunek 89. Wyniki katalitycznego uwodornienia 2-metylopent-2-enalu przy użyciu CuZnAl (2:1:1) w różnych warunkach ciśnienia i temperatury.

Na podstawie wyników katalitycznych uzyskanych dla trzech katalizatorów CuZnAl stwierdzono, że silniejsza reaktywność układów prowadzi do powstania niewielkich ilości dodatkowych produktów: nienasyconego alkoholu (2-metylopent-2-en-1-olu) oraz w pełni uwodornionego produktu (2-metylopentan-1-olu), co przekłada się na obniżenie selektywności do pożądanego produktu, a jest zjawiskiem raportowanym w różnych reakcjach chemoselektywnego uwodornienia nienasyconych aldehydów [206,234]. W związku z tym, kompromis pomiędzy aktywnością katalizatora i jego selektywnością do MPAA osiągnięto dla układu z najmniejszą zawartością miedzi - CuZnAl (0,5:1:1), w temperaturze 358 K i pod ciśnieniem 10 barów, uzyskując jako produkt reakcji jedynie nasycony aldehyd.

Najwyższa aktywność występująca dla układu CuZnAl (1:1:1) (Rysunek 88) może zostać powiązana ze składem powierzchniowym tej próbki, a głównie z obecnością różnych form miedzi na powierzchni (Cu^0/Cu^+), w odpowiednich proporcjach. W pracy [234], dla katalizatorów miedziowych zaobserwowano, że odpowiedni stosunek Cu^0/Cu^+ w znaczący sposób wpływa na TOF w reakcji uwodornienia aldehydu krotylowego (nienasyconego α,β -aldehydu). Natomiast zaburzenie tego optymalnego stosunku powoduje obniżenie przereagowania substratu. Analogicznie dla badanych układów CuZnAl, na podstawie badań XPS, można określić, że wraz ze wzrostem zawartości Cu w katalizatorze, ilość frakcji Cu^0 maleje na rzecz Cu^+ . W konsekwencji w katalizatorze CuZnAl (1:1:1) możemy obserwować najwyższe przereagowanie substratu (najkorzystniejszy stosunek Cu^0/Cu^+), natomiast dla CuZnAl (0,5:1:1) i CuZnAl (2:1:1) ilość frakcji Cu^0/Cu^+ jest kolejno za wysoka i za niska dla maksymalizacji konwersji.

Może to sugerować, że wydajność chemoselektywnego uwodornienia jest uwarunkowana otoczeniem i stanem chemicznym fazy aktywnej katalizatora.

Obserwowana dla CuZnAl (2:1:1) zwiększająca się selektywność do nienasyconego alkoholu wraz ze wzrostem ciśnienia w wysokich temperaturach, świadczy o preferencji uwodornienia wiązania C=O nad uwodornieniem C=C na powierzchni tego katalizatora (Rysunek 89). Wzrostowi produkcji MPEO, w danych warunkach temperatury, towarzyszy spadek produkcji MPAA (Tabela 22). Spadek aktywności do MPAA na rzecz MPEO w układzie CuZnAl (2:1:1), jest najprawdopodobniej spowodowany niedoborem form Cu^0 na powierzchni katalizatora. Zmniejszenie powierzchniowej liczby form Cu^0 wpływa szczególnie niekorzystnie na uwodornienie wiązania podwójnego węgiel-węgiel w nienasyconych aldehydach, ponieważ mechanizm uwodornienia C=C wymaga obecności dwóch sąsiadujących atomów Cu^0 (tryb di- σ (C,C)) (Rysunek 12). Z drugiej strony, uwodornienie wiązania karbonylowego (C=O) dające nienasycony alkohol jest możliwe w warunkach, w których na powierzchni współistnieją sąsiadujące miejsca Cu^0 i Cu^+ [235]. W konsekwencji niedobór Cu^0 na powierzchni katalizatora CuZnAl (2:1:1) powoduje wzrost tworzenia nienasyconego alkoholu, obniżając selektywność badanych układów do nasyconego aldehydu.

Drugim wytłumaczeniem zjawiska zwiększonej produkcji MPEO dla katalizatora CuZnAl (2:1:1), i spadku konwersji, mimo zwiększenia zawartości fazy aktywnej, może być dominacja płaszczyzny krystalicznej Cu(111), która hamuje ogólną adsorpcję α,β -nienasyconych aldehydów. Obliczenia teoretyczne oraz badania eksperymentalne wykazują, że jest to jedyna płaszczyzna krystaliczna, na której preferowana jest adsorpcja poprzez wiązanie C=O [234,236]. Brak obecności MPEO w mieszaninie poreakcyjnej w zakresach niskich temperatur można powiązać zarówno z niskim przereagowaniem, które uniemożliwia detekcję niskich stężeń nienasyconego alkoholu, jak i niską energię dostarczoną do układu utrudniającą uzyskanie wystarczającej energii aktywacji do adsorpcji substratu na płaszczyźnie Cu(111) [234].

Czynnikami mogącym mieć udział w produkcji MPEO jest także efekt spillover. Obecność kationów Zn^{2+} na powierzchni katalizatorów dostarcza nowe miejsca aktywne do adsorpcji aldehydu, prowadząc do uwodornienia substratu poza powierzchnią miedzi. Kationowe miejsca Zn^{2+} są w stanie adsorbować cząsteczki aldehydu poprzez adsorpcję end-on (Rysunek 12) co sprzyja aktywacji grupy C=O. Miedź jest bardzo aktywna w dysocjacyjnej adsorpcji H_2 i może dostarczać wodór poprzez efekt spillover do selektywnego uwodornienia grupy C=O na miejscach Zn^{2+} , co prowadzi do zwiększenia produkcji do MPEO na powierzchni katalizatora [223].

6. Wyniki badań i ich omówienie

Tabela 22. Efektywność katalizatorów CuZnAl w tworzeniu wybranych produktów.

p [bar]	T [K]	CuZnAl (0,5:1:1)			CuZnAl (1:1:1)			CuZnAl (2:1:1)		
		Aktywność do produktu [$\mu\text{mol h}^{-1}$]			Aktywność do produktu [$\mu\text{mol h}^{-1}$]			Aktywność do produktu [$\mu\text{mol h}^{-1}$]		
		MCAA	MPEO	MCAO	MCAA	MPEO	MCAO	MCAA	MPEO	MCAO
10	298	79	0	0	83	0	0	143	0	0
10	318	187	0	0	267	0	0	274	0	0
10	338	387	0	0	553	0	0	546	0	0
10	358	687	0	0	987	164	0	946	0	117
10	373	1035	179	147	1313	196	0	1126	152	244
20	298	160	0	0	302	0	0	84	0	0
20	318	450	0	0	461	137	0	169	0	0
20	338	843	160	0	853	167	0	270	0	0
20	358	1287	204	92	1256	247	122	427	205	95
20	373	1412	276	184	1410	401	348	522	412	220
40	298	246	0	0	341	0	0	33	0	0
40	318	488	0	0	593	141	0	72	0	0
40	338	724	160	0	943	189	0	169	0	0
40	358	1318	224	110	1370	288	165	356	253	112
40	373	1521	331	299	1405	478	636	520	607	365
60	298	321	0	0	457	0	0	47	0	0
60	318	625	0	0	707	153	0	78	0	0
60	338	1032	177	67	1162	212	0	146	142	0
60	358	1406	236	133	1484	318	214	265	324	109
60	373	1549	343	351	1325	517	743	353	867	374

Niewielka liczba prac omawiająca uwodornienie MPEA, utrudnia porównanie otrzymanych wyników katalitycznych w ramach tej reakcji. Jednak zestawiając otrzymane wyniki z rezultatami chemoselektywnego uwodornienia innych α,β -nienasyconych aldehydów, otrzymane 54% selektywności do MPEO przy 60% konwersji substratu, można określić jako relatywnie wysoką wartość, biorąc pod uwagę wykorzystanie tanich metali z grupy przejściowej [234,237]. Zestawiając wyniki z modelową reakcją uwodornienia α,β -nienasyconego aldehydu – aldehydu krotylowego, katalizator oparty na miedzi (1,8% wag.) i grafitowych włóknach węglowych uzyskał selektywność do nienasyconego alkoholu na poziomie 15,1% [234]. Ponadto w ramach tej samej pracy nie wykazano predyspozycji katalizatorów miedziowych do produkcji nienasyconego aldehydu, co może świadczyć o ważnej roli Zn^{2+} w reakcji uwodornienia MPEA z wykorzystaniem układów CuZnAl, podobnie jak ma to miejsce dla CuCoZnAl (0,5:0,5:1:1)

w reakcji chemoselektywnego uwodornienia aldehydu cynamonowego, gdzie alkohol cynamonowy otrzymano z 53% selektywnością [223]. Porównując inne katalizatory oparte na metalach przejściowych, jedynie zastosowanie stopu CoFe_3B pozwoliło na osiągnięcie 63% selektywności do nienasyconego alkoholu w reakcji uwodornienia aldehydu krotylowego [238]. Natomiast porównując wyniki katalityczne wykorzystujące układy zawierające metale szlachetne, to jedynie zastosowanie 1,6% wag. Au/TiO_2 umożliwiło uzyskanie nienasyconego alkoholu z 51% selektywnością [239].

Resumując wyniki chemoselektywnego uwodornienia CuZnAl (2:1:1) do nienasyconego alkoholu wydają się być atrakcyjne, szczególnie z uwagi na fakt, że synteza tego związku innymi metodami wiąże się z licznymi wyzwaniami, a w konsekwencji związek ten jest obecnie drogi i trudno dostępny. Obecnie (dane z dnia 27.04.2023) 2-metylopent-2-en-1-ol sprzedawany jest przez firmę Merck w cenie powyżej 700 złotych za 0,050 g. Taką ilość produktu, w najlepszych mierzonych warunkach (z użyciem CuZnAl (2:1:1) w 373 K i 60 barach), można otrzymać w czasie 35 min. W związku z tym, katalizator pozwalający na otrzymanie MPEO ma zarówno duże znaczenie naukowe, jak i duży wkład w zwiększenie dostępności nienasyconych alkoholi, które mają znaczenie m.in. w przemyśle perfumeryjnym [238].

Podsumowanie pracy i wnioski końcowe

Kataliza heterogeniczna jest jedną z ważnych dziedzin w chemii precyzyjnej. Odgrywa ona kluczową rolę m.in. w reakcjach uwodornienia, które stanowią olbrzymi udział w wielu gałęziach przemysłu, w tym w przemyśle farmaceutycznym. Uzyskane wyniki udowodniły, że wykorzystanie metali z grupy przejściowej (Cu, Co i Fe) w reakcji uwodornienia może stanowić alternatywę dla szeroko stosowanych drogich katalizatorów palladowych.

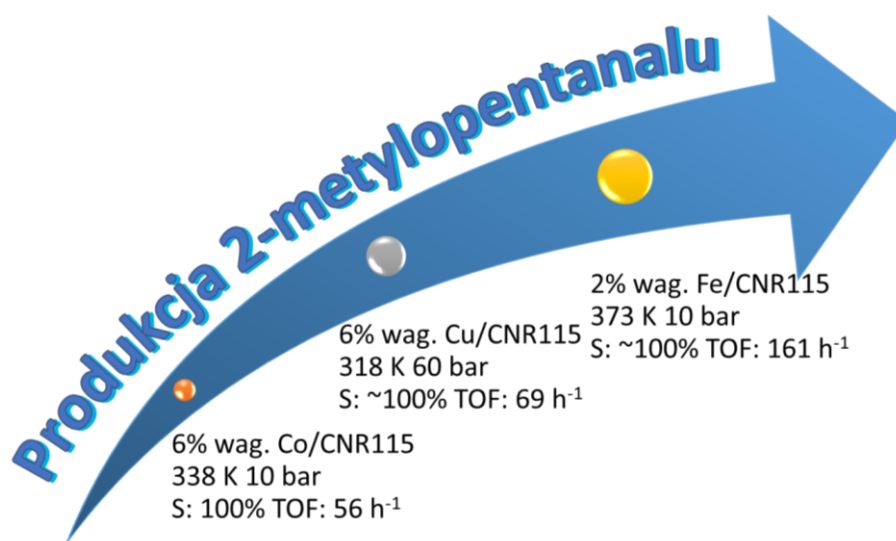
Otrzymane w ramach pracy katalizatory wykazały satysfakcjonujące aktywności katalityczne. Zbadane zależności pomiędzy strukturą układów katalitycznych, a ich reaktywnością w badanych reakcjach uwodornienia w przepływie, pozwoliły na wyciągnięcie wniosków dotyczących parametrów decydujących o ich aktywności i selektywności w badanych reakcjach uwodornienia. Ponadto, dla poszczególnych układów opartych na węglu aktywnym, wyznaczono optymalne warunki ciśnienia i temperatury dla poszczególnych procesów (Rysunek 90-92), oraz zbadano ich stabilność.

Nanocząstki palladu osadzone na żywicy polimerowej TSNH₂ okazały się układami o podobnej aktywności katalitycznej, w przeliczeniu na zawartość metalu szlachetnego w próbce, w porównaniu do katalizatorów opartych na γ -Al₂O₃. Jednakże różniły się selektywnością do pożądanego produktu: 2-metylobut-3-en-2-olu zależnie od prowadzonych warunków reakcji, co wynikało z oddziaływań między fazą aktywną a nośnikiem.

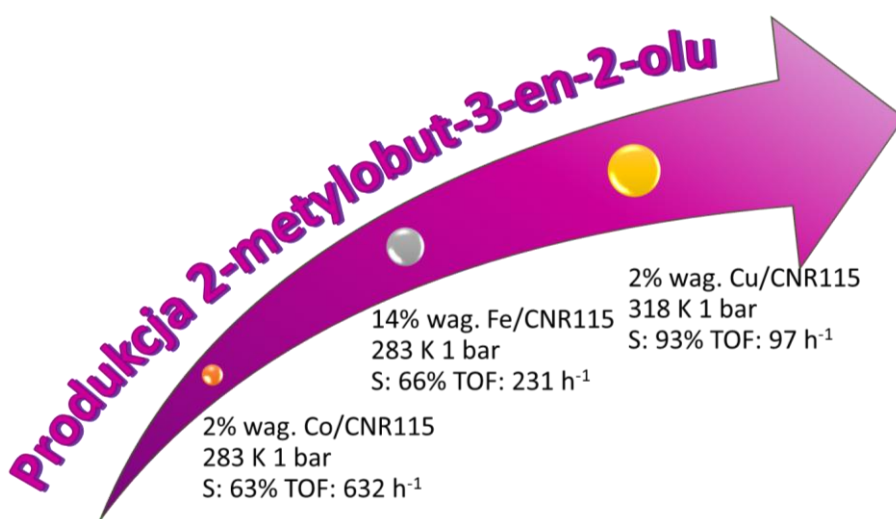
Dla wszystkich katalizatorów opartych na węglu aktywnym ustalono parametry (faza aktywna, ciśnienie, temperatura) pozwalające na uzyskanie ze 100% selektywnością pożądanego produktu reakcji uwodornienia MPEA - 2-metylopentanal. Spośród badanych materiałów, układy Fe/CNR115 wykazały się najwyższą selektywnością do 2-metylopentanal w szerokim zakresie ciśnienia i temperatury. Ponadto w przeliczeniu na ilość centrów aktywnych biorących udział w reakcji, uzyskiwały najwyższą aktywność (Rysunek 90).

W ramach ustalenia najoptymalniejszych warunków reakcji częściowego uwodornienia 2-metylobut-3-yno-2-olu do 2-metylobut-3-eno-2-olu, wykazano najwyższą selektywność do pożądanego produktu dla serii katalizatorów Cu/CNR115, charakteryzujących się najwyższą dyspersją fazy metalicznej. Ustalono, że łagodne warunki ciśnienia i temperatury (1 bar i 283-318 K) są wystarczające by uzyskać zadawalającą ilość oczekiwanego produktu. 93% selektywności do MBE uzyskano dla katalizatora 2% wag. Cu/CNR115 cechującego się najwyższą dyspersją fazy metalicznej (>60%) i średnią wielkością cząstek około 2 nm (Rysunek 91).

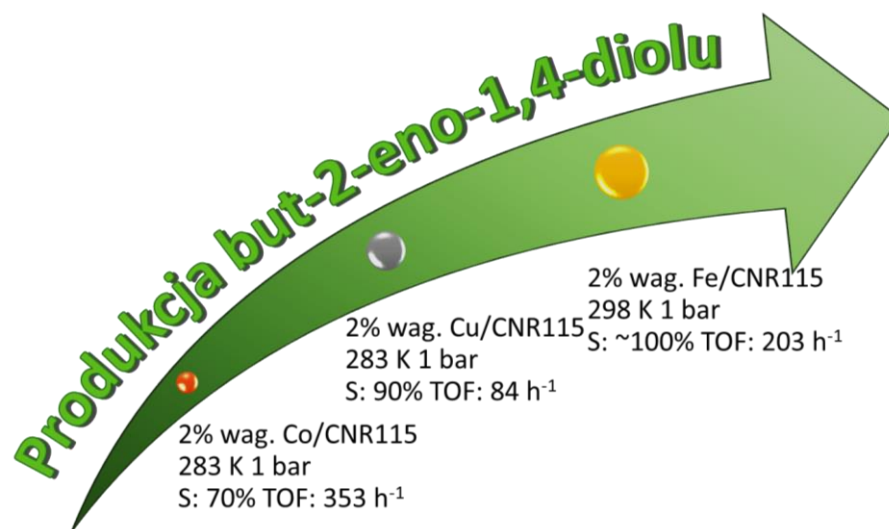
Z drugiej strony, w reakcji częściowego uwodornienia but-2-yno-1,4-diolu do but-2-eno-1,4-diolu najlepszymi katalizatorami okazały się układy żelazowe o niskiej dyspersji fazy metalicznej. W szerokim zakresie ciśnienia i temperatury uzyskano 100% selektywności do pożądanego produktu częściowego uwodornienia (BED). Ponadto testy katalityczne w wybranych warunkach ciśnienia i temperatury wykazały wysoką stabilność katalizatora 2% wag. Fe/CNR115 o dyspersji fazy metalicznej < 9nm i obecności powierzchniowych form żelaza jedynie w postaci jonów Fe^{3+} , przez 10h prowadzenia procesu uwodornienia but-2-yno-1,4-diolu.



Rysunek 90. Zestawienie optymalnych warunków reakcji chemoselektywnego uwodornienia 2-metylopent-2-enu do 2-metylopentanal (MPAA) dla układów Cu/CNR115, Co/CNR115 i Fe/CNR115 z wyróżnieniem selektywności do MPAA i wartości TOF w określonych warunkach ciśnienia i temperatury.



Rysunek 91. Zestawienie optymalnych warunków reakcji częściowego uwodornienia 2-metylobut-3-yn-2-olu do 2-metylobut-3-en-2-olu (MBE) dla układów Cu/CNR115, Co/CNR115 i Fe/CNR115 z wyróżnieniem selektywności do MBE i wartości TOF w określonych warunkach ciśnienia i temperatury.



Rysunek 92. Zestawienie optymalnych warunków reakcji częściowego uwodornienia but-2-yno-1,4-diolu do but-2-eno-1,4-diolu (BED) dla układów Cu/CNR115, Co/CNR115 i Fe/CNR115 z wyróżnieniem selektywności do BED i wartości TOF w określonych warunkach ciśnienia i temperatury.

Szczególnie interesujące wnioski wyciągnięto na podstawie wyników badań przeprowadzonych dla materiałów opartych na LDH – CuZnAl w reakcji chemoselektywnego uwodornienia MPEA w warunkach przepływowych. Wykazano, silny wpływ składu powierzchni katalizatora na chemoselektywność. Stwierdzono, że układ z najmniejszą zawartością miedzi – CuZnAl (0,5:1:1) dzięki wysokiej zawartości Cu⁰ w stosunku do pozostałych układów, wykazuje wysoką aktywność i selektywność do nasyconego aldehydu. Natomiast powierzchnia CuZnAl (2:1:1) o niskiej zawartości Cu⁰ pozwala na otrzymanie z zadawalającą selektywnością 2-metylopent-2-en-1-olu, co świadczy o zależności pomiędzy strukturą układów katalitycznych a aktywnością i selektywnością w reakcji chemoselektywnego uwodornienia nienasyconego aldehydu.

Wykazano, że katalityczne uwodornienie w przepływie jest wielofunkcyjnym narzędziem, które daje duże możliwości w optymalizacji procesów chemicznych i badaniu mechanizmów reakcji. Daje to olbrzymie możliwości zarówno w skali laboratoryjnej, jak i dzięki łatwości skalowania procesu, w skali przemysłowej.

Sądzę, że przedstawione wyniki i ich analiza poszerzają wiedzę z zakresu katalizy i wykorzystania układów opartych na metalach przejściowych w roli potencjalnych katalizatorów w selektywnych reakcjach uwodornienia prowadzących do otrzymania prekursorów leków i witamin.

Lista publikacji naukowych

1. **B. Zawadzki**, M. Asztemborska, E. Kowalewski, K. Matus, A. Śrębowata,
Application of Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst to remove diclofenac from water,
Gas, Water and Sanitary Engineering.1 (2022) 42–44.
2. A.J. Fernández-Ropero, **B. Zawadzki**, K. Matus, W. Patkowski, M. Krawczyk,
D. Lisovytskiy, W. Raróg-Pilecka, A. Śrębowata,
*Co Loading Adjustment for the Effective Obtention of a Sedative Drug Precursor through
Efficient Continuous-Flow Chemoselective Hydrogenation of 2-Methyl-2-Pentenal,*
Catalysts. 12 (2021) 19.
3. A.J. Fernández-Ropero, **B. Zawadzki**, E. Kowalewski, I.S. Pieta, M. Krawczyk, K. Matus,
D. Lisovytskiy, A. Śrębowata,
*Continuous 2-Methyl-3-butyn-2-ol Selective Hydrogenation on Pd/ γ -Al₂O₃ as a Green
Pathway of Vitamin A Precursor Synthesis,*
Catalysts. 11 (2021) 501.
4. E. Kowalewski, **B. Zawadzki**, K. Matus, K. Nikiforow, A. Śrębowata,
*Continuous-flow hydrogenation over resin supported palladium catalyst for the synthesis
of industrially relevant chemicals,*
Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 132 (2021) 717–728.
5. **B. Zawadzki**, E. Kowalewski, M. Asztemborska, K. Matus, S. Casale, S. Dzwigaj,
A. Śrębowata,
*Palladium loaded BEA zeolites as efficient catalysts for aqueous-phase diclofenac
hydrodechlorination,*
Catalysis Communications 145 (2020) 106113.

Lista publikacji naukowych

W trakcie recenzji:

B. Zawadzki, A.J. Fernández-Ropero, R. Abid, K. Matus, M. Krawczyk, W. Patkowski, W. Raróg-Pilecka, D. Lisovytskiy, A. Śrębowata,

Cu/C as the universal catalyst of flow selective hydrogenation processes toward formation of products with pharmaceutical potential

Prace w trakcie przygotowania:

B. Zawadzki, R. Abid, K. Matus, M. Krawczyk, W. Patkowski, W. Raróg-Pilecka, A. Błachowski, D. Lisovytskiy, A. Śrębowata,

Application of Fe/C in the production of pharmaceutical intermediates using continuous flow hydrogenation.

B. Zawadzki, R. Abid, S. Moczulska, K. Matus, M. Krawczyk, E. Truszkiewicz, D. Lisovytskiy, A. Śrębowata,

Effect of doping a copper catalyst with palladium on its catalytic properties in a selective hydrogenation reaction.

B. Zawadzki, R. Abid, K. Matus, G. Słowik, M. Krawczyk, J. Kocik, D. Lisovytskiy, A. Śrębowata,

The efficiency of CuZnAl hydrotalcite-derived materials in the continuous flow selective hydrogenation processes.

Prace opublikowane poza Międzynarodowymi Studiami Doktoranckimi:

6. Ł. Kłapiszewski, T.J. Szalaty, B. Kurc, M. Stanisław, **B. Zawadzki**, A. Skrzypczak, T. Jesionowski,

Development of Acidic Imidazolium Ionic Liquids for Activation of Kraft Lignin by Controlled Oxidation: Comprehensive Evaluation and Practical Utility,

ChemPlusChem. 83 (2018) 361–374.

Lista prezentacji naukowych

Osoba występująca została podkreślona

Prezentacje ustne

1. **Rahma Abid**, Bartosz Zawadzki, Antonio J. Fernández-Ropero, Mirosław Krawczyk, Wojciech Patkowski, Wioletta Raróg-Pilecka, Krzysztof Matus, Artur Błachowski, Anna Śrębowata,
Application of transition metals in the production of pharmaceutical intermediates using continuous flow hydrogenation,
55 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 22-24.03.2023, Kraków, Polska.
2. **Sara Moczulska**, Rahma Abid, Bartosz Zawadzki, Dmytro Lisovystkiy, Krzysztof Matus, Anna Śrębowata,
Research of the effect of doping a copper catalyst with palladium on its catalytic properties in a chemoselective hydrogenation reaction - wystąpienie flash oral,
55 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 22-24.03.2023, Kraków, Polska.
3. **Bartosz Zawadzki**, Mirosław Krawczyk, Wojciech Patkowski, Wioletta Raróg-Pilecka, Krzysztof Matus, Artur Błachowski, Anna Śrębowata,
Synthesis of vitamin intermediates by continuous-flow hydrogenation using iron-based catalysts,
11th Czech-Polish Catalysis Symposium, 17.02.2023, Ostrava, Czechy.
4. **Rahma Abid**, Bartosz Zawadzki, Sara Moczulska, Dmytro Lisovytskiy, Krzysztof Matus, Anna Śrębowata,
Continuous flow hydrogenation process using bimetallic catalysts for the production of pharmaceutical intermediates,
11th Czech-Polish Catalysis Symposium, 17.02.2023, Ostrava, Czechy.
5. **Bartosz Zawadzki**, Mirosław Krawczyk, Wojciech Patkowski, Wioletta Raróg-Pilecka, Krzysztof Matus, Anna Śrębowata,
Synthesis of pharmaceutical intermediates by continuous-flow hydrogenation using Fe-based catalysts,
15th Pannonian International Symposium on Catalysis, 4-8.09.2022, Jastrzębia Góra, Polska.

6. **Bartosz Zawadzki**, Mirosław Krawczyk, Wojciech Patkowski, Wioletta Raróg-Pilecka, Krzysztof Matus, Anna Śrębowata,
Zastosowanie katalitycznego uwodornienia w warunkach przepływowych do otrzymywania półproduktów farmaceutycznych,
XVIII Ogólnopolskie Seminarium dla Doktorantów i Studentów „Na pograniczu chemii i biologii”, 12-15.06.2022, Smardzewice, Polska.
7. **Bartosz Zawadzki**, Mirosław Krawczyk, Wojciech Patkowski, Wioletta Raróg-Pilecka, Krzysztof Matus, Anna Śrębowata,
Production of pharmaceutical intermediates through continuous flow selective hydrogenation using Cu catalysts,
54 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 1-3.06.2022, Kraków, Polska.
8. **Bartosz Zawadzki**, Antonio J. Fernández-Ropero, Krzysztof Matus, Wojciech Patkowski, Wioletta Raróg-Pilecka, Anna Śrębowata,
Continuous-flow hydrogenation of 2-methyl-2-pentenal using cobalt-based catalysts,
10th Czech-Polish Catalysis Symposium, 29.04.2022, Ostrava, Czechy.
9. **Bartosz Zawadzki**, Antonio J. Fernández-Ropero, Anna Rusiniak, Krzysztof Matus, Dmytro Lisovytskiy, Anna Śrębowata,
Application of active carbon supported copper catalysts for the synthesis of 2-methyl-3-buten-2-ol in continuous-flow hydrogenation,
53 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 22-24.09.2021, Kraków, Polska.
10. **Antonio J. Fernández-Ropero**, Bartosz Zawadzki, Anna Rusiniak, Krzysztof Matus, Wojciech Patkowski, Wioletta Raróg-Pilecka, Anna Śrębowata,
Influence of catalyst's Co-loading on a sedative drug precursor synthesis by continuous-flow 2-methyl-2-pentenal selective hydrogenation,
53 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 22-24.09.2021, Kraków, Polska.
11. **Bartosz Zawadzki**, Emil Kowalewski, Monika Asztemborska, Sandra Casale, Stanisław Dźwigaj, Anna Śrębowata,
Application of PdBEA as catalysts in purification of water from diclofenac,
52 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 25-27.09.2020, Kraków, Polska.

12. **Antonio J. Fernández-Ropero**, Bartosz Zawadzki, Emil Kowalewski, Krzysztof Matus, Izabela S. Pieta, Dmytro Lisovytskiy, Anna Śrębowata,

Effect of pretreatment conditions on the catalytic performance of Pd/ γ -Al₂O₃ in the continuous-flow 2-methyl-3-butyn-2-ol selective hydrogenation,

52 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 25-27.09.2020, Kraków, Polska.

13. **Bartosz Zawadzki**, Emil Kowalewski, Izabela I. Kamińska, Monika Asztemborska, Sandra Casale, Stanisław Dźwigaj, Anna Śrębowata,

Degradation of diclofenac in water by heterogeneous catalytic hydrodechlorination,

9th Czech-Polish Catalysis Symposium, 07.02.2020, Ostrava, Czechy.

Prezentacje ustne poza Międzynarodowymi Studiami Doktoranckimi:

14. **Tadeusz J. Szalaty**, Łukasz Klapiszewski, Bartosz Zawadzki, Andrzej Skrzypczak, Teofil Jesionowski,

Wytwarzanie oraz charakterystyka układów łączących ligninę aktywowaną cieczami jonowymi z tlenkiem manganu(IV),

Nauka i Przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, 21-23.06.2017, Lublin, Polska.

Wystąpienia posterowe

1. Bartosz Zawadzki, Rahma Abid, Jaroslav Kocik, Mirosław Krawczyk, Grzegorz Słowik, Krzysztof Matus, Dmytro Lisovystkiy, **Anna Śrębowata**,

The efficiency of hydrotalcite-derived materials in selective hydrogenation processes,

55 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 22-24.03.2023, Kraków, Polska.

2. **Bartosz Zawadzki**, Mirosław Krawczyk, Wojciech Patkowski, Wioletta Raróg-Pilecka, Krzysztof Matus, Anna Śrębowata

Continuous-flow hydrogenation processes using transition metals as catalysts for the formation of pharmaceutical intermediates,

Mikrosymposium Sprawozdawcze IChF PAN, 17-18.01.2023, Warszawa, Polska.

3. **Rahma Abid**, Bartosz Zawadzki, Sara Moczulska, Dmytro Lisovystkiy, Krzysztof Matus, Anna Śrębowata,
Chemoselective hydrogenation of 2-methyl-2-pentenal with bimetallic Cu-Pd catalysts,
Mikrosymposium Sprawozdawcze IChF PAN, 17-18.01.2023, Warszawa, Polska.
4. **Bartosz Zawadzki**, Mirosław Krawczyk, Wojciech Patkowski, Wioletta Raróg-Pilecka, Krzysztof Matus, Anna Śrębowata,
Synteza półproduktów farmaceutycznych z wykorzystaniem procesów uwodornienia w układach przepływowych na metalach przejściowych jako katalizatorach,
XVIII Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików - ChemSession'22, 23.09.2022, Warszawa, Polska.
5. **Bartosz Zawadzki**, Mirosław Krawczyk, Wojciech Patkowski, Wioletta Raróg-Pilecka, Krzysztof Matus, **Anna Śrębowata**,
Continuous-flow hydrogenation processes using transition metals as catalysts for the formation of pharmaceutical intermediates,
15th Pannonian International Symposium on Catalysis, 4-8.09.2022, Jastrzębia Góra, Polska
6. **Bartosz Zawadzki**, Antonio Fernandez Roperero, Mirosław Krawczyk, Krzysztof Matus, Wojciech Patkowski, Wioletta Raróg – Pilecka, **Anna Śrębowata**,
Application of carbon-supported Fe catalysts in the continuous-flow chemoselective hydrogenation of 2-methyl-2-pentenal toward the formation of sedative drug precursor,
54 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 1-3.06.2022, Kraków, Polska.
7. Antonio J. Fernández-Roperero, **Bartosz Zawadzki**, Krzysztof Matus, Wojciech Patkowski, Mirosław Krawczyk, Marcin Pisarek, Dmytro Lisovytskyi, Wioletta Raróg-Pilecka, Anna Śrębowata,
The effective continuous-flow chemoselective hydrogenation of 2-methyl-2-pentenal with Co-loading catalysts,
Mikrosymposium Sprawozdawcze IChF PAN, 25-26.01.2022, Warszawa, Polska.

8. **Bartosz Zawadzki**, Antonio J. Fernández-Ropero, Anna Rusiniak, Krzysztof Matus, Dmytro Lisovytskyi, Anna Śrębowata,
Wykorzystanie miedziowego katalizatora osadzonego na węglu aktywnym w przepływowym uwodornieniu 2-metylo-3-butyn-2-olu,
XVII Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików - ChemSession'21, 24.09.2021, Warszawa, Polska.

9. **Antonio J. Fernández-Ropero**, Bartosz Zawadzki, Emil Kowalewski, Krzysztof Matus, Dmytro Lisovytskyi, Anna Śrębowata,
Enhanced synthesis of Vitamin A precursor in a continuous flow system, catalyzed by high temperature reduced Pd/ γ -Al₂O₃,
Mikrosymposium Sprawozdawcze IChF PAN, 19-20.01.2021, Warszawa, Polska.

10. **Dariusz Łomot**, Dimitrios A. Giannakoudakis, Bartosz Zawadzki, Juan Carlos Colmenares,
Design of sono-photo reactor for oxidation of lignin-base molecules,
Mikrosymposium Sprawozdawcze IChF PAN, 15-16.01.2020, Warszawa, Polska.

11. Dimitrios A. Giannakoudakis, **Bartosz Zawadzki**, Dariusz Łomot, Juan Carlos Colmenares,
Selective conversion of lignin-based model molecules via ultrasound-assisted heterogeneous photocatalysis: The first SonoPhotoReactor and evaluation of the synergistic effects,
Mikrosymposium Sprawozdawcze IChF PAN, 16-17.01.2019, Warszawa, Polska.

Wystąpienia posterowe poza Międzynarodowymi Studiami Doktoranckimi:

12. Łukasz Klapiszewski, Tadeusz J. Szalaty, **Bartosz Zawadzki**, Beata Kurc, Teofil Jesionowski,
Funkcjonalne materiały hybrydowe otrzymane z wykorzystaniem MnO₂ oraz ligniny aktywowanej w cieczach jonowych – charakterystyka i zastosowanie elektrochemiczne,
II Ogólnopolskie Symposium Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, 2.12.2017, Poznań, Polska.

Cytowana literatura

- [1] L. Zhang, M. Zhou, A. Wang, T. Zhang, Selective Hydrogenation over Supported Metal Catalysts: From Nanoparticles to Single Atoms, *Chem. Rev.* 120 (2020) 683–733. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00230>.
- [2] F. Nerozzi, Heterogeneous Catalytic Hydrogenation, *Platin. Met. Rev.* 56 (2012) 236–241. <https://doi.org/10.1595/147106712X654187>.
- [3] G.A. Somorjai, Y.G. Borodko, Research in Nanosciences – Great Opportunity for Catalysis Science, *Catal. Letters.* 76 (2001) 1–5. <https://doi.org/10.1023/A:1016711323302>.
- [4] C. Dong, Y. Li, D. Cheng, M. Zhang, J. Liu, Y.-G. Wang, D. Xiao, D. Ma, Supported Metal Clusters: Fabrication and Application in Heterogeneous Catalysis, *ACS Catal.* 10 (2020) 11011–11045. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02818>.
- [5] M. Irfan, T.N. Glasnov, C.O. Kappe, Heterogeneous Catalytic Hydrogenation Reactions in Continuous-Flow Reactors, *ChemSusChem.* 4 (2011) 300–316. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000354>.
- [6] M. Luneau, J.S. Lim, D.A. Patel, E.C.H. Sykes, C.M. Friend, P. Sautet, Guidelines to Achieving High Selectivity for the Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes with Bimetallic and Dilute Alloy Catalysts: A Review, *Chem. Rev.* 120 (2020) 12834–12872. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00582>.
- [7] U.K. Singh, M.A. Vannice, Kinetics of liquid-phase hydrogenation reactions over supported metal catalysts — a review, *Appl. Catal. A Gen.* 213 (2001) 1–24. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00885-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00885-1).
- [8] Hartati, P.B.D. Firda, H. Bahruji, M.B. Bakar, Review on heterogeneous catalysts for the synthesis of perfumery chemicals via isomerization, acetalization and hydrogenation, *Flavour Fragr. J.* 36 (2021) 509–525. <https://doi.org/10.1002/ffj.3671>.
- [9] A.A. Shesterkina, A.A. Strekalova, E. V. Shuvalova, G.I. Kapustin, O.P. Tkachenko, L.M. Kustov, CuO-Fe₂O₃ Nanoparticles Supported on SiO₂ and Al₂O₃ for Selective Hydrogenation of 2-Methyl-3-Butyn-2-ol, *Catalysts.* 11 (2021) 625. <https://doi.org/10.3390/catal11050625>.
- [10] B. Chen, U. Dingerdissen, J.G.E. Krauter, H.G.J. Lansink Rotgerink, K. Möbus, D.J. Ostgard, P. Panster, T.H. Riermeier, S. Seebald, T. Tacke, H. Trauthwein, New developments in hydrogenation catalysis particularly in synthesis of fine and intermediate chemicals, *Appl. Catal. A Gen.* 280 (2005) 17–46. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.08.025>.
- [11] R. Schlögl, Heterogeneous Catalysis, *Angew. Chemie Int. Ed.* 54 (2015) 3465–3520. <https://doi.org/10.1002/anie.201410738>.
- [12] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green chemistry: theory and practice*, 1st ed., Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [13] H.-Y.T. Chen, S. Tosoni, G. Pacchioni, Hydrogen Adsorption, Dissociation, and Spillover on Ru₁₀ Clusters Supported on Anatase TiO₂ and Tetragonal ZrO₂ (101) Surfaces, *ACS Catal.* 5 (2015) 5486–5495. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01093>.

- [14] D. Teschner, J. Borsodi, A. Wootsch, Z. Revay, M. Havecker, A. Knop-Gericke, S.D. Jackson, R. Schlogl, The Roles of Subsurface Carbon and Hydrogen in Palladium-Catalyzed Alkyne Hydrogenation, *Science* 320 (2008) 86–89. <https://doi.org/10.1126/science.1155200>.
- [15] H.-Y.T. Chen, L. Giordano, G. Pacchioni, From Heterolytic to Homolytic H₂ Dissociation on Nanostructured MgO(001) Films As a Function of the Metal Support, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 10623–10629. <https://doi.org/10.1021/jp4037588>.
- [16] R. Prins, Hydrogen Spillover. Facts and Fiction, *Chem. Rev.* 112 (2012) 2714–2738. <https://doi.org/10.1021/cr200346z>.
- [17] T. Mitsudome, Y. Mikami, M. Matoba, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Design of a Silver-Cerium Dioxide Core-Shell Nanocomposite Catalyst for Chemoselective Reduction Reactions, *Angew. Chemie Int. Ed.* 51 (2012) 136–139. <https://doi.org/10.1002/anie.201106244>.
- [18] N. Almora-Barrios, I. Cano, P.W.N.M. van Leeuwen, N. López, Concerted Chemoselective Hydrogenation of Acrolein on Secondary Phosphine Oxide Decorated Gold Nanoparticles, *ACS Catal.* 7 (2017) 3949–3954. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00355>.
- [19] T. Shimbayashi, K. Fujita, Recent Advances in Homogeneous Catalysis via Metal–Ligand Cooperation Involving Aromatization and Dearomatization, *Catalysts* 10 (2020) 635. <https://doi.org/10.3390/catal10060635>.
- [20] M.R. Friedfeld, M. Shevlin, J.M. Hoyt, S.W. Krska, M.T. Tudge, P.J. Chirik, Cobalt Precursors for High-Throughput Discovery of Base Metal Asymmetric Alkene Hydrogenation Catalysts, *Science* 342 (2013) 1076–1080. <https://doi.org/10.1126/science.1243550>.
- [21] K. Kakaei, M.D. Esrafil, A. Ehsani, Introduction to Catalysis, in: 2019: pp. 1–21. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814523-4.00001-0>.
- [22] W. Yang, B. Vogler, Y. Lei, T. Wu, Metallic ion leaching from heterogeneous catalysts: an overlooked effect in the study of catalytic ozonation processes, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 3 (2017) 1143–1151. <https://doi.org/10.1039/C7EW00273D>.
- [23] I. Sádaba, M. López Granados, A. Riisager, E. Taarning, Deactivation of solid catalysts in liquid media: the case of leaching of active sites in biomass conversion reactions, *Green Chem.* 17 (2015) 4133–4145. <https://doi.org/10.1039/C5GC00804B>.
- [24] A. Nacci, N. Cioffi, Special Issue: Nano-Catalysts and Nano-Technologies for Green Organic Synthesis, *Molecules* 16 (2011) 1452–1453. <https://doi.org/10.3390/molecules16021452>.
- [25] N. Cherkasov, A.O. Ibhaddon, A.J. McCue, J.A. Anderson, S.K. Johnston, Palladium–bismuth intermetallic and surface-poisoned catalysts for the semi-hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol, *Appl. Catal. A Gen.* 497 (2015) 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.02.038>.
- [26] E. Bailón-García, F. Carrasco-Marín, A.F. Pérez-Cadenas, F.J. Maldonado-Hódar, Influence of the Pt-particle size on the performance of carbon supported catalysts used

- in the hydrogenation of citral, *Catal. Commun.* 82 (2016) 36–40. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.04.014>.
- [27] J. Ryzkowski, Scientific co-operation with professor Nazimek, *Ann. UMCS, Chem.* 66 (2011). <https://doi.org/10.2478/v10063-011-0010-1>.
- [28] W. Jiang, W. Ji, C.-T. Au, Surface/Interfacial Catalysis of (Metal)/Oxide System: Structure and Performance Control, *ChemCatChem.* 10 (2018) 2125–2163. <https://doi.org/10.1002/cctc.201701958>.
- [29] S. Vernuccio, R. Goy, A. Meier, P. Rudolf von Rohr, J. Medlock, Kinetics and mass transfer of the hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol in a structured Pd/ZnO/Al₂O₃ reactor, *Chem. Eng. J.* 316 (2017) 121–130. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.068>.
- [30] P. Barbaro, F. Liguori, *Heterogenized Homogeneous Catalysts for Fine Chemicals Production*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-90-481-3696-4>.
- [31] M. Li, J. Shen, Microcalorimetric studies of O₂ and C₂H₄ adsorption on Pd/SiO₂ catalysts modified by Cu and Ag, *Thermochim. Acta.* 379 (2001) 45–50. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00600-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00600-1).
- [32] W. Bonrath, J. Medlock, J. Schütz, B. Wüstenberg, T. Netscher, B. Wüstenberg, T. Netscher, *Hydrogenation in the vitamins and fine chemicals industry—an overview*, InTech Rijeka, 2012.
- [33] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, Effect of the nature of the support on the catalytic performance of noble metal catalysts for the water–gas shift reaction, *Catal. Today.* 112 (2006) 49–52. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.11.026>.
- [34] V. V. Costa, K.A. da Silva Rocha, L.F. de Sousa, P.A. Robles-Dutenhefner, E. V. Gusevskaya, Isomerization of α -pinene oxide over cerium and tin catalysts: Selective synthesis of trans-carveol and trans-sobrerol, *J. Mol. Catal. A Chem.* 345 (2011) 69–74. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.05.020>.
- [35] F. Jiang, J. Cai, B. Liu, Y. Xu, X. Liu, Particle size effects in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde over supported palladium catalysts, *RSC Adv.* 6 (2016) 75541–75551. <https://doi.org/10.1039/C6RA17000E>.
- [36] X. Huang, H. Yan, L. Huang, X. Zhang, Y. Lin, J. Li, Y. Xia, Y. Ma, Z. Sun, S. Wei, J. Lu, Toward Understanding of the Support Effect on Pd 1 Single-Atom-Catalyzed Hydrogenation Reactions, *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 7922–7930. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07181>.
- [37] X.-F. Yang, A. Wang, B. Qiao, J. Li, J. Liu, T. Zhang, Single-Atom Catalysts: A New Frontier in Heterogeneous Catalysis, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1740–1748. <https://doi.org/10.1021/ar300361m>.
- [38] I.C. Gerber, P. Serp, A Theory/Experience Description of Support Effects in Carbon-Supported Catalysts, *Chem. Rev.* 120 (2020) 1250–1349. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00209>.
- [39] X. Ning, Y. Li, B. Dong, H. Wang, H. Yu, F. Peng, Y. Yang, Electron transfer dependent catalysis of Pt on N-doped carbon nanotubes: Effects of synthesis method on metal-

- support interaction, *J. Catal.* 348 (2017) 100–109. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.02.011>.
- [40] U. Hartfelder, C. Kartusch, M. Makosch, M. Rovezzi, J. Sá, J.A. van Bokhoven, Particle size and support effects in hydrogenation over supported gold catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 454–461. <https://doi.org/10.1039/C2CY20485A>.
- [41] P. Claus, A. Brückner, C. Mohr, H. Hofmeister, Supported Gold Nanoparticles from Quantum Dot to Mesoscopic Size Scale: Effect of Electronic and Structural Properties on Catalytic Hydrogenation of Conjugated Functional Groups, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 11430–11439. <https://doi.org/10.1021/ja0012974>.
- [42] Z. Zhang, C. Shen, K. Sun, X. Jia, J. Ye, C. Liu, Advances in studies of the structural effects of supported Ni catalysts for CO₂ hydrogenation: from nanoparticle to single atom catalyst, *J. Mater. Chem. A* 10 (2022) 5792–5812. <https://doi.org/10.1039/D1TA09914K>.
- [43] C. Park, M.A. Keane, Catalyst support effects: gas-phase hydrogenation of phenol over palladium, *J. Colloid Interface Sci.* 266 (2003) 183–194. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00171-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00171-1).
- [44] S. Amaya-Roncancio, A.A. García Blanco, D.H. Linares, K. Sapag, DFT study of hydrogen adsorption on Ni/graphene, *Appl. Surf. Sci.* 447 (2018) 254–260. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.233>.
- [45] G. Sastre, A. Corma, The confinement effect in zeolites, *J. Mol. Catal. A Chem.* 305 (2009) 3–7. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.10.042>.
- [46] P. Serp, E. Castillejos, Catalysis in Carbon Nanotubes, *ChemCatChem*. 2 (2010) 41–47. <https://doi.org/10.1002/cctc.200900283>.
- [47] T.M. Ramishvili, V. V. Yushchenko, M.K. Charkviani, Catalytic conversions of linalool and linalyl acetate over large-pore zeolites and mesoporous MCM-41, *Moscow Univ. Chem. Bull.* 62 (2007) 180–186. <https://doi.org/10.3103/S0027131407040025>.
- [48] A.J. Plomp, H. Vuori, A.O.I. Krause, K.P. de Jong, J.H. Bitter, Particle size effects for carbon nanofiber supported platinum and ruthenium catalysts for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde, *Appl. Catal. A Gen.* 351 (2008) 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.08.018>.
- [49] B.F. Machado, H.T. Gomes, P. Serp, P. Kalck, J.L. Faria, Liquid-Phase Hydrogenation of Unsaturated Aldehydes: Enhancing Selectivity of Multiwalled Carbon Nanotube-Supported Catalysts by Thermal Activation, *ChemCatChem*. 2 (2010) 190–197. <https://doi.org/10.1002/cctc.200900230>.
- [50] Y. Wang, J. Yao, H. Li, D. Su, M. Antonietti, Highly Selective Hydrogenation of Phenol and Derivatives over a Pd@Carbon Nitride Catalyst in Aqueous Media, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 2362–2365. <https://doi.org/10.1021/ja109856y>.
- [51] P. Makowski, R. Demir Cakan, M. Antonietti, F. Goettmann, M.-M. Titirici, Selective partial hydrogenation of hydroxy aromatic derivatives with palladium nanoparticles supported on hydrophilic carbon, *Chem. Commun.* (2008) 999–1001. <https://doi.org/10.1039/b717928f>.

- [52] C. Moreno-Marrodan, F. Liguori, P. Barbaro, Continuous-flow processes for the catalytic partial hydrogenation reaction of alkynes, *Beilstein J. Org. Chem.* 13 (2017) 734–754. <https://doi.org/10.3762/bjoc.13.73>.
- [53] V. Hessel, D. Kralisch, U. Krtischil, Sustainability through green processing – novel process windows intensify micro and milli process technologies, *Energy Environ. Sci.* 1 (2008) 467. <https://doi.org/10.1039/b810396h>.
- [54] J.A. Moulijn, M.T. Kreutzer, T.A. Nijhuis, F. Kapteijn, Monolithic Catalysts and Reactors, in: *Adv. Catal.*, 2011: pp. 249–327. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-387772-7.00005-8>.
- [55] R.M. Machado, K.R. Heier, R.R. Broekhuis, ChemInform Abstract: Developments in Hydrogenation Technology for Fine-chemical and Pharmaceutical Applications, *ChemInform.* 33 (2010). <https://doi.org/10.1002/chin.200218253>.
- [56] G.L. Parker, L.K. Smith, I.R. Baxendale, Development of the industrial synthesis of vitamin A, *Tetrahedron.* 72 (2016) 1645–1652. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2016.02.029>.
- [57] European Commission, Commission imposes fines on vitamin cartels, (2001).
- [58] X. Ye, S. Al-Babili, A. Klöti, J. Zhang, P. Lucca, P. Beyer, I. Potrykus, Engineering the Provitamin A (β -Carotene) Biosynthetic Pathway into (Carotenoid-Free) Rice Endosperm, *Science* 287 (2000) 303–305. <https://doi.org/10.1126/science.287.5451.303>.
- [59] J. Wesseler, D. Zilberman, The economic power of the Golden Rice opposition, *Environ. Dev. Econ.* 19 (2014) 724–742. <https://doi.org/10.1017/S1355770X1300065X>.
- [60] O. Isler, History and industrial application of carotenoids and vitamin A, in: T.W.B.T.-C. Goodwin (Ed.), Pergamon, 1979: pp. 447–462. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-022359-9.50005-9>.
- [61] P.A. Wehrli, Synthesis of 2-methyl-3-buten-2-ol, US3941852A, 1976.
- [62] L.Z. Nikoshvili, A.S. Makarova, N.A. Lyubimova, A. V. Bykov, A.I. Sidorov, I.Y. Tyamina, V.G. Matveeva, E.M. Sulman, Kinetic study of selective hydrogenation of 2-methyl-3-buten-2-ol over Pd-containing hypercrosslinked polystyrene, *Catal. Today.* 256 (2015) 231–240. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.02.033>.
- [63] K.L. Dionisio, K. Phillips, P.S. Price, C.M. Grulke, A. Williams, D. Biryol, T. Hong, K.K. Isaacs, The Chemical and Products Database, a resource for exposure-relevant data on chemicals in consumer products, *Sci. Data.* 5 (2018) 180125. <https://doi.org/10.1038/sdata.2018.125>.
- [64] European commission, Regulation No 872/2012, Commission Decision of 2 October 2012, *Off. J. Eur. Union.* L267 (2012) 55. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32012R0872>.
- [65] K. Pangarkar, T.J. Schildhauer, J.R. van Ommen, J. Nijenhuis, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Structured Packings for Multiphase Catalytic Reactors, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 3720–3751. <https://doi.org/10.1021/ie800067r>.

- [66] N. Semagina, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, Monodispersed Pd-nanoparticles on carbon fiber fabrics as structured catalyst for selective hydrogenation, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 5344–5348. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.11.023>.
- [67] M. Grasmann, A. Renken, M. Kashid, L. Kiwi-Minsker, A novel compact reactor for three-phase hydrogenations, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 364–371. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.06.063>.
- [68] M. Wallenstein, M. Kind, B. Dietrich, Radial two-phase thermal conductivity and wall heat transfer coefficient of ceramic sponges – Experimental results and correlation, *Int. J. Heat Mass Transf.* 79 (2014) 486–495. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.08.003>.
- [69] A. Bruehwiler, N. Semagina, M. Grasmann, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, A. Saaler, H. Lehmann, W. Bonrath, F. Roessler, Three-Phase Catalytic Hydrogenation of a Functionalized Alkyne: Mass Transfer and Kinetic Studies with in Situ Hydrogen Monitoring, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 6862–6869. <https://doi.org/10.1021/ie800070w>.
- [70] M. Crespo-Quesada, M. Grasmann, N. Semagina, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, Kinetics of the solvent-free hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol over a structured Pd-based catalyst, *Catal. Today.* 147 (2009) 247–254. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.09.035>.
- [71] L.B. Okhlopkova, M.A. Kerzhentsev, Z.R. Ismagilov, Capillary microreactor with a catalytic coating based on mesoporous titanium dioxide for the selective hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol, *Kinet. Catal.* 57 (2016) 497–503. <https://doi.org/10.1134/S0023158416040091>.
- [72] L.B. Okhlopkova, M.A. Kerzhentsev, Z.R. Ismagilov, Coating the Internal Surface of a Capillary Microreactor for the Selective Hydrogenation of 2-Methyl-3-Butyn-2-ol by Pd_xZn_{1-x}/TiO₂ Catalysts: A Kinetic Study, *Kinet. Catal.* 59 (2018) 450–458. <https://doi.org/10.1134/S0023158418040092>.
- [73] J. Xu, X. Guo, Y. Guan, P. Wu, Influence of Pd deposition pH value on the performance of Pd-CuO/SiO₂ catalyst for semi-hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol (MBY), *Chinese Chem. Lett.* 33 (2022) 349–353. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.06.012>.
- [74] M. García-Mota, B. Bridier, J. Pérez-Ramírez, N. López, Interplay between carbon monoxide, hydrides, and carbides in selective alkyne hydrogenation on palladium, *J. Catal.* 273 (2010) 92–102. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.04.018>.
- [75] S.F. Parker, H.C. Walker, S.K. Callear, E. Grünwald, T. Petzold, D. Wolf, K. Möbus, J. Adam, S.D. Wieland, M. Jiménez-Ruiz, P.W. Albers, The effect of particle size, morphology and support on the formation of palladium hydride in commercial catalysts, *Chem. Sci.* 10 (2019) 480–489. <https://doi.org/10.1039/C8SC03766C>.
- [76] J.A. Delgado, C. Godard, Progress in the Selective Semi-hydrogenation of Alkynes by Nanocatalysis, in: 2020: pp. 303–344. https://doi.org/10.1007/978-3-030-45823-2_10.
- [77] M. Crespo-Quesada, A. Yarulin, M. Jin, Y. Xia, L. Kiwi-Minsker, Structure Sensitivity of Alkynol Hydrogenation on Shape- and Size-Controlled Palladium Nanocrystals: Which

- Sites Are Most Active and Selective?, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 12787–12794. <https://doi.org/10.1021/ja204557m>.
- [78] L. Huang, K. Hu, G. Ye, Z. Ye, Highly selective semi-hydrogenation of alkynes with a Pd nanocatalyst modified with sulfide-based solid-phase ligands, *Mol. Catal.* 506 (2021) 111535. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111535>.
- [79] M. García-Mota, J. Gómez-Díaz, G. Novell-Leruth, C. Vargas-Fuentes, L. Bellarosa, B. Bridier, J. Pérez-Ramírez, N. López, A density functional theory study of the ‘mythic’ Lindlar hydrogenation catalyst, *Theor. Chem. Acc.* 128 (2011) 663–673. <https://doi.org/10.1007/s00214-010-0800-0>.
- [80] L. Nikoshvili, E. Shimanskaya, A. Bykov, I. Yuranov, L. Kiwi-Minsker, E. Sulman, Selective hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol over Pd-nanoparticles stabilized in hypercrosslinked polystyrene: Solvent effect, *Catal. Today.* 241 (2015) 179–188. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.01.045>.
- [81] M. Kundra, B. Bin Mohamad Sultan, D. Ng, Y. Wang, D.L.J. Alexander, X. Nguyen, Z. Xie, C.H. Hornung, Continuous flow semi-hydrogenation of alkynes using 3D printed catalytic static mixers, *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* 154 (2020) 108018. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108018>.
- [82] F. Liguori, S. Coiai, E. Passaglia, P. Barbaro, Strong Cation Exchange with Innocence: Synthesis and Characterization of Borate Containing Resins and Macroporous Monoliths, *Macromolecules.* 46 (2013) 5423–5433. <https://doi.org/10.1021/ma401120v>.
- [83] N. Cherkasov, M. 'moun Al-Rawashdeh, A.O. Ibhaddon, E. V. Rebrov, Scale up study of capillary microreactors in solvent-free semihydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol, *Catal. Today.* 273 (2016) 205–212. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.03.028>.
- [84] L.B. Okhlopkova, I.P. Prosvirin, M.A. Kerzhentsev, Z.R. Ismagilov, Capillary microreactor with PdZn/(Ti,Ce)O₂ coating for selective hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol, *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* 159 (2021) 108240. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108240>.
- [85] D. Albani, G. Vilé, M.A. Beltran Toro, R. Kaufmann, S. Mitchell, J. Pérez-Ramírez, Structuring hybrid palladium nanoparticles in metallic monolithic reactors for continuous-flow three-phase alkyne hydrogenation, *React. Chem. Eng.* 1 (2016) 454–462. <https://doi.org/10.1039/C6RE00114A>.
- [86] G. Vilé, D. Albani, M. Nachtegaal, Z. Chen, D. Dontsova, M. Antonietti, N. López, J. Pérez-Ramírez, A Stable Single-Site Palladium Catalyst for Hydrogenations, *Angew. Chemie Int. Ed.* 54 (2015) 11265–11269. <https://doi.org/10.1002/anie.201505073>.
- [87] E. V. Rebrov, E.A. Klinger, A. Berenguer-Murcia, E.M. Sulman, J.C. Schouten, Selective Hydrogenation of 2-Methyl-3-butyne-2-ol in a Wall-Coated Capillary Microreactor with a Pd₂₅Zn₇₅/TiO₂ Catalyst, *Org. Process Res. Dev.* 13 (2009) 991–998. <https://doi.org/10.1021/op900085b>.
- [88] A. González-Fernández, Á. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amorós, F. Cárdenas-Lizana, Zn-Promoted Selective Gas-Phase Hydrogenation of Tertiary and Secondary C₄ Alkynols

- over Supported Pd, ACS Appl. Mater. Interfaces. 12 (2020) 28158–28168. <https://doi.org/10.1021/acscami.0c05285>.
- [89] D. Faust Akl, A. Ruiz-Ferrando, E. Fako, R. Hauert, O. Safonova, S. Mitchell, N. López, J. Pérez-Ramírez, Precursor Nuclearity and Ligand Effects in Atomically-Dispersed Heterogeneous Iron Catalysts for Alkyne Semi-Hydrogenation, ChemCatChem. 13 (2021) 3247–3256. <https://doi.org/10.1002/cctc.202100235>.
- [90] C. Li, M. Zhang, X. Di, D. Yin, W. Li, C. Liang, One-step synthesis of Pt@ZIF-8 catalyst for the selective hydrogenation of 1,4-butyne-1,4-diol to 1,4-butanediol, Chinese J. Catal. 37 (2016) 1555–1561. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62497-X](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62497-X).
- [91] M.G. Musolino, C.M.S. Cutrupi, A. Donato, D. Pietropaolo, R. Pietropaolo, Liquid phase hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol and 2-butene-1,4-diol isomers over Pd catalysts: roles of solvent, support and proton on activity and products distribution, J. Mol. Catal. A Chem. 195 (2003) 147–157. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00547-2](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00547-2).
- [92] H. Gräfe, W. Körnig, H.-M. Weitz, W. Reiß, G. Steffan, H. Diehl, H. Bosche, K. Schneider, H. Kieczka, R. Pinkos, Butanediols, Butenediol, and Butynediol, in: Ullmann's Encycl. Ind. Chem., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2019: pp. 1–12. https://doi.org/10.1002/14356007.a04_455.pub2.
- [93] X. Chen, M. Zhang, K. Yang, C.T. Williams, C. Liang, Raney Ni–Si Catalysts for Selective Hydrogenation of Highly Concentrated 2-Butyne-1,4-diol to 2-Butene-1,4-diol, Catal. Letters. 144 (2014) 1118–1126. <https://doi.org/10.1007/s10562-014-1259-8>.
- [94] L. Meng, X. Chen, C. Liang, Zn species decorated Pt/CeO₂ catalysts for selective hydrogenation of 1,4-butyne-1,4-diol in continuous-flow reactor, Appl. Catal. A Gen. 649 (2023) 118969. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118969>.
- [95] M.M. Telkar, C.V. Rode, V.H. Rane, R. Jaganathan, R.V. Chaudhari, Selective hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol to 2-butene-1,4-diol: roles of ammonia, catalyst pretreatment and kinetic studies, Appl. Catal. A Gen. 216 (2001) 13–22. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00547-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00547-6).
- [96] M.G. Musolino, C.M.S. Cutrupi, A. Donato, D. Pietropaolo, R. Pietropaolo, cis-2-Butene-1,4-diol as probe for studying isomerization versus hydrogenation and hydrogenolysis reactions, Appl. Catal. A Gen. 243 (2003) 333–346. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00554-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00554-9).
- [97] Y. Huo, J. Zhu, J. Li, G. Li, H. Li, An active La/TiO₂ photocatalyst prepared by ultrasonication-assisted sol–gel method followed by treatment under supercritical conditions, J. Mol. Catal. A Chem. 278 (2007) 237–243. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.07.054>.
- [98] Á. Molnár, A. Sárkány, M. Varga, Hydrogenation of carbon–carbon multiple bonds: chemo-, regio- and stereo-selectivity, J. Mol. Catal. A Chem. 173 (2001) 185–221. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00150-9](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00150-9).
- [99] J. Wood, L. Bodenes, J. Bennett, K. Deplanche, L.E. Macaskie, Hydrogenation of 2-Butyne-1,4-diol Using Novel Bio-Palladium Catalysts, Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 980–988. <https://doi.org/10.1021/ie900663k>.

- [100] H. Li, X. Wang, X. Chen, C. Li, M. Wang, Y. Yi, M. Ji, H. Wang, Z. Shao, C. Liang, A Schiff Base Modified Pd Catalyst for Selective Hydrogenation of 2-Butyne-1,4-diol to 2-Butene-1,4-diol, *Catal. Letters.* 150 (2020) 2150–2157. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03125-y>.
- [101] D. Ramchandani, F. López-Muñoz, C. Alamo, Meprobamate—Tranquilizer or Anxiolytic? A Historical Perspective, *Psychiatr. Q.* 77 (2006) 43–53. <https://doi.org/10.1007/s11126-006-7960-z>.
- [102] R.S. Vardanyan, V.J. Hruby, Anxiolytics (Tranquilizers), in: *Synth. Essent. Drugs*, Elsevier, 2006: pp. 69–82. <https://doi.org/10.1016/B978-044452166-8/50005-4>.
- [103] M.D. Larrañaga, R.J. Lewis, R.A. Lewis, *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, Sixteenth Edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2016. <https://doi.org/10.1002/9781119312468>.
- [104] D.S. Wishart, Y.D. Feunang, A. Marcu, A.C. Guo, K. Liang, R. Vázquez-Fresno, T. Sajed, D. Johnson, C. Li, N. Karu, Z. Sayeeda, E. Lo, N. Assempour, M. Berjanskii, S. Singhal, D. Arndt, Y. Liang, H. Badran, J. Grant, A. Serra-Cayuela, Y. Liu, R. Mandal, V. Neveu, A. Pon, C. Knox, M. Wilson, C. Manach, A. Scalbert, HMDB 4.0: the human metabolome database for 2018, *Nucleic Acids Res.* 46 (2018) D608–D617. <https://doi.org/10.1093/nar/gkx1089>.
- [105] F. Shahidi, L.J. Rubin, L.A. D'Souza, R. Teranishi, R.G. Buttery, Meat flavor volatiles: A review of the composition, techniques of analysis, and sensory evaluation, *C R C Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 24 (1986) 141–243. <https://doi.org/10.1080/10408398609527435>.
- [106] R. Gorodetsky, Sedatives, in: *Encycl. Toxicol.*, Elsevier, 2014: pp. 226–229. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00749-1>.
- [107] T. Kraemer, H.H. Maurer, Chapter 6 Sedatives and hypnotics, in: 2008: pp. 243–286. [https://doi.org/10.1016/S1567-7192\(06\)06006-2](https://doi.org/10.1016/S1567-7192(06)06006-2).
- [108] R. Ghomari, A. Bouferguene, P.E. Hoggan, S.M. Mekelleche, A Density Functional Theory Study of the Adsorption of 2-Cyclohexenone on Rh(111), in: 2014: pp. 175–190. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800536-1.00009-5>.
- [109] F. Li, L. Yang, Z. Cai, K. Wei, F. Lin, J. You, T. Jiang, Y. Wang, X. Chen, Enhancing exciton binding energy and photoluminescence of formamidinium lead bromide by reducing its dimensions to 2D nanoplates for producing efficient light emitting diodes, *Nanoscale.* 10 (2018) 20611–20617. <https://doi.org/10.1039/C8NR04986F>.
- [110] E. Bailón-García, F. Maldonado-Hódar, A. Pérez-Cadenas, F. Carrasco-Marín, Catalysts Supported on Carbon Materials for the Selective Hydrogenation of Citral, *Catalysts.* 3 (2013) 853–877. <https://doi.org/10.3390/catal3040853>.
- [111] P. Mäki-Arvela, J. Hájek, T. Salmi, D.Y. Murzin, Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 292 (2005) 1–49. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.05.045>.

- [112] X. Lan, T. Wang, Highly Selective Catalysts for the Hydrogenation of Unsaturated Aldehydes: A Review, *ACS Catal.* 10 (2020) 2764–2790. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04331>.
- [113] S. Mukherjee, M.A. Vannice, Solvent effects in liquid-phase reactions: I. Activity and selectivity during citral hydrogenation on Pt/SiO₂ and evaluation of mass transfer effects, *J. Catal.* 243 (2006) 108–130. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.06.021>.
- [114] D.M. Alonso, S.G. Wettstein, J.A. Dumesic, Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 8075. <https://doi.org/10.1039/c2cs35188a>.
- [115] T.T. Pham, S.P. Crossley, T. Sooknoi, L.L. Lobban, D.E. Resasco, R.G. Mallinson, Etherification of aldehydes, alcohols and their mixtures on Pd/SiO₂ catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 379 (2010) 135–140. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.03.014>.
- [116] F. Delbecq, P. Sautet, Competitive C=C and C=O Adsorption of α - β -Unsaturated Aldehydes on Pt and Pd Surfaces in Relation with the Selectivity of Hydrogenation Reactions: A heoretical Approach, *J. Catal.* 152 (1995) 217–236. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1077>.
- [117] H. Shen, H. Tang, H. Yan, W. Han, Y. Li, J. Ni, Geometric effect of Ru/HSAG@mSiO₂: a catalyst for selective hydrogenation of cinnamaldehyde, *RSC Adv.* 4 (2014) 30180–30185. <https://doi.org/10.1039/C4RA04811C>.
- [118] C.J. Stephenson, C.L. Whitford, P.C. Stair, O.K. Farha, J.T. Hupp, Chemoselective Hydrogenation of Crotonaldehyde Catalyzed by an Au@ZIF-8 Composite, *ChemCatChem.* 8 (2016) 855–860. <https://doi.org/10.1002/cctc.201501171>.
- [119] Z. Guo, C. Xiao, R. V. Maligal-Ganesh, L. Zhou, T.W. Goh, X. Li, D. Tesfagaber, A. Thiel, W. Huang, Pt Nanoclusters Confined within Metal–Organic Framework Cavities for Chemoselective Cinnamaldehyde Hydrogenation, *ACS Catal.* 4 (2014) 1340–1348. <https://doi.org/10.1021/cs400982n>.
- [120] K.R. Kahsar, D.K. Schwartz, J.W. Medlin, Control of Metal Catalyst Selectivity through Specific Noncovalent Molecular Interactions, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 520–526. <https://doi.org/10.1021/ja411973p>.
- [121] S. Handjani, E. Marceau, J. Blanchard, J.-M. Krafft, M. Che, P. Mäki-Arvela, N. Kumar, J. Wärnå, D.Y. Murzin, Influence of the support composition and acidity on the catalytic properties of mesoporous SBA-15, Al-SBA-15, and Al₂O₃-supported Pt catalysts for cinnamaldehyde hydrogenation, *J. Catal.* 282 (2011) 228–236. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.06.017>.
- [122] G. Kennedy, L.R. Baker, G.A. Somorjai, Selective Amplification of C=O Bond Hydrogenation on Pt/TiO₂: Catalytic Reaction and Sum-Frequency Generation Vibrational Spectroscopy Studies of Crotonaldehyde Hydrogenation, *Angew. Chemie Int. Ed.* 53 (2014) 3405–3408. <https://doi.org/10.1002/anie.201400081>.
- [123] G. Anger, A. Winkler, K.D. Rendulic, Adsorption and desorption kinetics in the systems H₂/Cu(111), H₂/Cu(110) and H₂/Cu(100), *Surf. Sci.* 220 (1989) 1–17. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(89\)90459-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(89)90459-7).

- [124] G.E. Gdowski, T.E. Felter, R.H. Stulen, Effect of surface temperature on the sorption of hydrogen by Pd(111), *Surf. Sci. Lett.* 181 (1987) L147–L155. [https://doi.org/10.1016/0167-2584\(87\)90365-3](https://doi.org/10.1016/0167-2584(87)90365-3).
- [125] P.H. Keijzer, B. Donoeva, K.P. de Jong, P.E. de Jongh, Supported silver catalysts prepared via melt infiltration: Synthesis, characterization and performance in selective hydrogenation, *Catal. Today.* 375 (2021) 393–400. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.03.017>.
- [126] H. Lieske, J. Voelter, Palladium redispersion by spreading of palladium(II) oxide in oxygen treated palladium/alumina, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 1841–1842. <https://doi.org/10.1021/j100256a001>.
- [127] S.K. Matam, E.H. Otal, M.H. Aguirre, A. Winkler, A. Ulrich, D. Rentsch, A. Weidenkaff, D. Ferri, Thermal and chemical aging of model three-way catalyst Pd/Al₂O₃ and its impact on the conversion of CNG vehicle exhaust, *Catal. Today.* 184 (2012) 237–244. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.09.030>.
- [128] R.T.K. Baker, E.B. Prestridge, G.B. McVicker, The Interaction of palladium with alumina and titanium oxide supports, *J. Catal.* 89 (1984) 422–432. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90318-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90318-X).
- [129] S. Penner, B. Jenewein, K. Hayek, Pd–Al interaction at elevated temperatures: a TEM and SAED study, *Catal. Letters.* 113 (2007) 65–72. <https://doi.org/10.1007/s10562-006-9013-5>.
- [130] M. Radlik, A. Małolepszy, K. Matus, A. Śrębowata, W. Juszczyk, P. Dłużewski, Z. Karpiński, Alkane isomerization on highly reduced Pd/Al₂O₃ catalysts. The crucial role of Pd-Al species, *Catal. Commun.* 123 (2019) 17–22. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.02.002>.
- [131] M. Bonarowska, Z. Kaszukur, D. Łomot, M. Rawski, Z. Karpiński, Effect of gold on catalytic behavior of palladium catalysts in hydrodechlorination of tetrachloromethane, *Appl. Catal. B Environ.* 162 (2015) 45–56. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.007>.
- [132] K. Hubkowska, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, Thermodynamics of hydride formation and decomposition in electrodeposited Pd-rich Pd–Ru alloys, *Electrochem. Commun.* 48 (2014) 40–43. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.08.009>.
- [133] A.L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Phys. Rev.* 56 (1939) 978–982. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
- [134] L.W. McKeehan, The Crystal Structure of Silver-Palladium and Silver-Gold Alloys, *Phys. Rev.* 20 (1922) 424–432. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.20.424>.
- [135] I. Bruno, S. Gražulis, J.R. Helliwell, S.N. Kabekkodu, B. McMahon, J. Westbrook, Crystallography and Databases, *Data Sci. J.* 16 (2017). <https://doi.org/10.5334/dsj-2017-038>.
- [136] M. Ellner, Zusammenhang zwischen strukturellen und thermodynamischen eigenschaften bei phasen der Cu-Familie in den T10-B3-systemen, *J. Less Common Met.* 60 (1978) P15–P39. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(78\)90187-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(78)90187-X).

- [137] L. Vegard, Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome, *Zeitschrift Für Phys.* 5 (1921) 17–26. <https://doi.org/10.1007/BF01349680>.
- [138] A.R. Denton, N.W. Ashcroft, Vegard's law, *Phys. Rev. A.* 43 (1991) 3161–3164. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.43.3161>.
- [139] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics, USA, 1995.
- [140] A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S.W. Gaarenstroom, C.J. Powell, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database 20, Version 4.1. Available online: <http://srdata.nist.gov/xps/>, <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.18434/T4T88K>.
- [141] G. Beamson, D. Briggs, *High Resolution XPS of organic polymers*, John Willey and Sons Ltd., England, 1992.
- [142] H.H. Kung, M.C. Kung, C.K. Costello, Supported Au catalysts for low temperature CO oxidation, *J. Catal.* 216 (2003) 425–432. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00111-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00111-2).
- [143] M.A. Al-Daous, A.A. Manda, H. Hattori, Acid–base properties of γ -Al₂O₃ and MgO–Al₂O₃ supported gold nanoparticles, *J. Mol. Catal. A Chem.* 363–364 (2012) 512–520. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.08.003>.
- [144] D.-M. Lv, Z.-N. Xu, S.-Y. Peng, Z.-Q. Wang, Q.-S. Chen, Y. Chen, G.-C. Guo, (Pd–CuCl₂)/ γ -Al₂O₃: a high-performance catalyst for carbonylation of methyl nitrite to dimethyl carbonate, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 3333–3339. <https://doi.org/10.1039/C5CY00251F>.
- [145] J.A. Wang, X. Bokhimi, O. Novaro, T. López, F. Tzompantzi, R. Gómez, J. Navarrete, M.E. Llanos, E. López-Salinas, Effects of structural defects and acid–basic properties on the activity and selectivity of isopropanol decomposition on nanocrystallite sol–gel alumina catalyst, *J. Mol. Catal. A Chem.* 137 (1999) 239–252. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(98\)00077-6](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(98)00077-6).
- [146] A. Borodziński, G.C. Bond, Selective Hydrogenation of Ethyne in Ethene-Rich Streams on Palladium Catalysts. Part 1. Effect of Changes to the Catalyst During Reaction, *Catal. Rev.* 48 (2006) 91–144. <https://doi.org/10.1080/01614940500364909>.
- [147] M. Kim, M. Bertram, M. Pollmann, A. von Oertzen, A.S. Mikhailov, H.H. Rotermund, G. Ertl, Controlling Chemical Turbulence by Global Delayed Feedback: Pattern Formation in Catalytic CO Oxidation on Pt(110), *Science* 292 (2001) 1357–1360. <https://doi.org/10.1126/science.1059478>.
- [148] Y.-C. Lin, W.K. Kim, J. Dzubiella, Coverage Fluctuations and Correlations in Nanoparticle-Catalyzed Diffusion-Influenced Bimolecular Reactions, *J. Phys. Chem. C.* 124 (2020) 24204–24214. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c06898>.
- [149] A. Borodziński, G.C. Bond, Selective Hydrogenation of Ethyne in Ethene-Rich Streams on Palladium Catalysts, Part 2: Steady-State Kinetics and Effects of Palladium Particle Size, Carbon Monoxide, and Promoters, *Catal. Rev.* 50 (2008) 379–469. <https://doi.org/10.1080/01614940802142102>.
- [150] A. Prestianni, M. Crespo-Quesada, R. Cortese, F. Ferrante, L. Kiwi-Minsker, D. Duca, Structure Sensitivity of 2-Methyl-3-butyn-2-ol Hydrogenation on Pd: Computational and

- Experimental Modeling, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 3119–3128. <https://doi.org/10.1021/jp4114859>.
- [151] N.A. Khan, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, Acetylene and Ethylene Hydrogenation on Alumina Supported Pd-Ag Model Catalysts, *Catal. Letters.* 108 (2006) 159–164. <https://doi.org/10.1007/s10562-006-0041-y>.
- [152] D. Childers, A. Saha, N. Schweitzer, R.M. Rioux, J.T. Miller, R.J. Meyer, Correlating Heat of Adsorption of CO to Reaction Selectivity: Geometric Effects vs Electronic Effects in Neopentane Isomerization over Pt and Pd Catalysts, *ACS Catal.* 3 (2013) 2487–2496. <https://doi.org/10.1021/cs400527p>.
- [153] L. Kępiński, M. Wołczyr, J.M. Jabłoński, Effect of high-temperature reduction on carburization of alumina-supported palladium: Evidence for palladium-aluminium alloy formation, *Appl. Catal.* 54 (1989) 267–276. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82369-6](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82369-6).
- [154] H. Lindlar, Ein neuer Katalysator für selektive Hydrierungen, *Helv. Chim. Acta.* 35 (1952) 446–450. <https://doi.org/10.1002/hlca.19520350205>.
- [155] I. AO, K. SK, The Reduction of Alkynes Over Pd-Based Catalyst Materials - A Pathway to Chemical Synthesis, *J. Chem. Eng. Process Technol.* 09 (2017). <https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000376>.
- [156] E.H. Voogt, A.J.M. Mens, O.L.J. Gijzeman, J.W. Geus, XPS analysis of palladium oxide layers and particles, *Surf. Sci.* 350 (1996) 21–31. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(96\)01028-X](https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)01028-X).
- [157] A. V. Bukhtiyarov, I.P. Prosvirin, V.I. Bukhtiyarov, XPS/STM study of model bimetallic Pd–Au/HOPG catalysts, *Appl. Surf. Sci.* 367 (2016) 214–221. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.173>.
- [158] Y. Elias, P. Rudolf von Rohr, W. Bonrath, J. Medlock, A. Buss, A porous structured reactor for hydrogenation reactions, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 95 (2015) 175–185. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.05.012>.
- [159] A.A. Shesterkina, L.M. Kustov, A.A. Strekalova, V.B. Kazansky, Heterogeneous iron-containing nanocatalysts – promising systems for selective hydrogenation and hydrogenolysis, *Catal. Sci. Technol.* 10 (2020) 3160–3174. <https://doi.org/10.1039/D0CY00086H>.
- [160] B. Su, Z.-C. Cao, Z.-J. Shi, Exploration of Earth-Abundant Transition Metals (Fe, Co, and Ni) as Catalysts in Unreactive Chemical Bond Activations, *Acc. Chem. Res.* 48 (2015) 886–896. <https://doi.org/10.1021/ar500345f>.
- [161] N. Yamanaka, S. Shimazu, Selective Hydrogenation Properties of Ni-Based Bimetallic Catalysts, *Eng.* 3 (2022) 60–77. <https://doi.org/10.3390/eng3010006>.
- [162] C. Xu, E. Paone, D. Rodríguez-Padrón, R. Luque, F. Mauriello, Recent catalytic routes for the preparation and the upgrading of biomass derived furfural and 5-hydroxymethylfurfural, *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 4273–4306. <https://doi.org/10.1039/D0CS00041H>.

- [163] B. Zhao, R. Zhang, Z. Huang, B. Wang, Effect of the size of Cu clusters on selectivity and activity of acetylene selective hydrogenation, *Appl. Catal. A Gen.* 546 (2017) 111–121. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.08.001>.
- [164] R. Ricciardi, J. Huskens, W. Verboom, Nanocatalysis in Flow, *ChemSusChem.* 8 (2015) 2586–2605. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500514>.
- [165] Q.-X. Luo, L.-P. Guo, S.-Y. Yao, J. Bao, Z.-T. Liu, Z.-W. Liu, Cobalt nanoparticles confined in carbon matrix for probing the size dependence in Fischer-Tropsch synthesis, *J. Catal.* 369 (2019) 143–156. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.11.002>.
- [166] M. Mehrbod, M. Martinelli, J.D. Castro, N. Alhraki, D.C. Cronauer, A.J. Kropf, C.L. Marshall, G. Jacobs, Fischer-Tropsch synthesis: Direct cobalt nitrate reduction of promoted Co/Al₂O₃ catalysts, *Catal. Today.* 369 (2021) 129–143. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.03.033>.
- [167] K.H. Stern, High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts Part 3, Nitrates and Nitrites, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1 (1972) 747–772. <https://doi.org/10.1063/1.3253104>.
- [168] J.A. Díaz, H. Akhavan, A. Romero, A.M. Garcia-Minguillan, R. Romero, A. Giroir-Fendler, J.L. Valverde, Cobalt and iron supported on carbon nanofibers as catalysts for Fischer–Tropsch synthesis, *Fuel Process. Technol.* 128 (2014) 417–424. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.08.005>.
- [169] Y. Ren, P.G. Bruce, Z. Ma, Solid-solid conversion of ordered crystalline mesoporous metal oxides under reducing atmosphere, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 9312. <https://doi.org/10.1039/c1jm10336a>.
- [170] O.J. Olusola, M. Sudip, Temperature programme reduction (TPR) studies of cobalt phases in -alumina supported cobalt catalysts, *J. Pet. Technol. Altern. Fuels.* 7 (2016) 1–12. <https://doi.org/10.5897/JPTAF2015.0122>.
- [171] S. Chotiwan, H. Tomiga, M. Katagiri, Y. Yamamoto, S. Yamashita, M. Katayama, Y. Inada, Particle size effect of redox reactions for Co species supported on silica, *J. Solid State Chem.* 241 (2016) 212–218. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.06.020>.
- [172] D.G. Castner, P.R. Watson, I.Y. Chan, X-ray absorption spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy, and analytical electron microscopy studies of cobalt catalysts. 2. Hydrogen reduction properties, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 819–828. <https://doi.org/10.1021/j100365a057>.
- [173] J.-Y. Park, Y.-J. Lee, P.R. Karandikar, K.-W. Jun, K.-S. Ha, H.-G. Park, Fischer–Tropsch catalysts deposited with size-controlled Co₃O₄ nanocrystals: Effect of Co particle size on catalytic activity and stability, *Appl. Catal. A Gen.* 411–412 (2012) 15–23. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.10.010>.
- [174] P.A. Chernavskii, G. V Pankina, A.S. Lermontov, V. V Lunin, Size Distribution of Cobalt Particles in Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis, *Kinet. Catal.* 44 (2003) 657–661. <https://doi.org/10.1023/A:1026146123264>.

- [175] H.L. Feldkirchner, J. Huebler, Reaction of Coal with Steam-Hydrogen Mixtures at High Temperatures and Pressures, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 4 (1965) 134–142. <https://doi.org/10.1021/i260014a002>.
- [176] G.E. Goring, G.P. Curran, R.P. Tarbox, E. Gorin, Kinetics of Carbon Gasification by Steam. Effect of High Temperature Pretreatment on Reactivity of Low Temperature Char to Steam and Carbon Dioxide, *Ind. Eng. Chem.* 44 (1952) 1051–1057. <https://doi.org/10.1021/ie50509a040>.
- [177] O. Akbarzadeh, N. Mohd Zabidi, Y. Abdul Wahab, N. Hamizi, Z. Chowdhury, Z. Aljunid Merican, M. Ab Rahman, S. Akhter, M. Shalauddin, M. Johan, Effects of Cobalt Loading, Particle Size, and Calcination Condition on Co/CNT Catalyst Performance in Fischer–Tropsch Reactions, *Symmetry (Basel)*. 11 (2018) 7. <https://doi.org/10.3390/sym11010007>.
- [178] Y.-T. Tsai, X. Mo, A. Campos, J.G. Goodwin, J.J. Spivey, Hydrotalcite supported Co catalysts for CO hydrogenation, *Appl. Catal. A Gen.* 396 (2011) 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.01.043>.
- [179] G. Słowik, A. Gawryszuk-Rzysko, M. Greluk, A. Machocki, Estimation of Average Crystallites Size of Active Phase in Ceria-Supported Cobalt-Based Catalysts by Hydrogen Chemisorption vs TEM and XRD Methods, *Catal. Letters*. 146 (2016) 2173–2184. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1843-1>.
- [180] Z. Kowalczyk, S. Jodzis, W. Raróg, J. Zieliński, J. Pielaszek, A. Presz, Carbon-supported ruthenium catalyst for the synthesis of ammonia. The effect of the carbon support and barium promoter on the performance, *Appl. Catal. A Gen.* 184 (1999) 95–102. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00090-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00090-3).
- [181] L.J. Durndell, C.M.A. Parlett, N.S. Hondow, M.A. Isaacs, K. Wilson, A.F. Lee, Selectivity control in Pt-catalyzed cinnamaldehyde hydrogenation, *Sci. Rep.* 5 (2015) 9425. <https://doi.org/10.1038/srep09425>.
- [182] S. Natesakhawat, J.W. Lekse, J.P. Baltrus, P.R. Ohodnicki, B.H. Howard, X. Deng, C. Matranga, Active Sites and Structure–Activity Relationships of Copper-Based Catalysts for Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol, *ACS Catal.* 2 (2012) 1667–1676. <https://doi.org/10.1021/cs300008g>.
- [183] R.M. Rioux, H. Song, J.D. Hoefelmeyer, P. Yang, G.A. Somorjai, High-Surface-Area Catalyst Design: Synthesis, Characterization, and Reaction Studies of Platinum Nanoparticles in Mesoporous SBA-15 Silica, *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 2192–2202. <https://doi.org/10.1021/jp048867x>.
- [184] P. Gallezot, D. Richard, Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes, *Catal. Rev.* 40 (1998) 81–126. <https://doi.org/10.1080/01614949808007106>.
- [185] A.C. Ghogia, A. Nzihou, P. Serp, K. Soulantica, D. Pham Minh, Cobalt catalysts on carbon-based materials for Fischer-Tropsch synthesis: a review, *Appl. Catal. A Gen.* 609 (2021) 117906. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117906>.
- [186] T. Hu, L. Zhang, Y. Wang, Z. Yue, Y. Li, J. Ma, H. Xiao, W. Chen, M. Zhao, Z. Zheng, J. Jia, Defect Engineering in Pd/NiCo₂O_{4-x} for Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated

- Carbonyl Compounds under Ambient Conditions, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 7851–7859. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c00677>.
- [187] M.C. Pereira, F.S. Coelho, C.C. Nascentes, J.D. Fabris, M.H. Araújo, K. Sapag, L.C.A. Oliveira, R.M. Lago, Use of activated carbon as a reactive support to produce highly active-regenerable Fe-based reduction system for environmental remediation, *Chemosphere*. 81 (2010) 7–12. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.07.056>.
- [188] Z. Tian, C. Wang, Z. Si, L. Ma, L. Chen, Q. Liu, Q. Zhang, H. Huang, Fischer-Tropsch synthesis to light olefins over iron-based catalysts supported on KMnO_4 modified activated carbon by a facile method, *Appl. Catal. A Gen.* 541 (2017) 50–59. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.05.001>.
- [189] A.A. Ibrahim, A.S. Al-Fatesh, W.U. Khan, M.A. Soliman, R.L. AL Otaibi, A.H. Fakeeha, Influence of Support Type and Metal Loading in Methane Decomposition over Iron Catalyst for Hydrogen Production, *J. Chinese Chem. Soc.* 62 (2015) 592–599. <https://doi.org/10.1002/jccs.201500052>.
- [190] S.A. Messele, O.S.G.P. Soares, J.J.M. Órfão, F. Stüber, C. Bengoa, A. Fortuny, A. Fabregat, J. Font, Zero-valent iron supported on nitrogen-containing activated carbon for catalytic wet peroxide oxidation of phenol, *Appl. Catal. B Environ.* 154–155 (2014) 329–338. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.02.033>.
- [191] H.M. Torres Galvis, J.H. Bitter, T. Davidian, M. Ruitenbeek, A.I. Dugulan, K.P. de Jong, Iron Particle Size Effects for Direct Production of Lower Olefins from Synthesis Gas, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 16207–16215. <https://doi.org/10.1021/ja304958u>.
- [192] A. Shukla, J. V. Pande, A. Bansiwala, P. Osiceanu, R.B. Biniwale, Catalytic Hydrogenation of Aqueous Phase Nitrate Over Fe/C Catalysts, *Catal. Letters*. 131 (2009) 451–457. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-9899-9>.
- [193] R. Arrigo, M. Schuster, On the High Structural Heterogeneity of Fe-Impregnated Graphitic-Carbon Catalysts from Fe Nitrate Precursor, *Catalysts*. 9 (2019) 303. <https://doi.org/10.3390/catal9040303>.
- [194] Z. Tian, C. Wang, J. Yue, X. Zhang, L. Ma, Effect of a potassium promoter on the Fischer–Tropsch synthesis of light olefins over iron carbide catalysts encapsulated in graphene-like carbon, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 2728–2741. <https://doi.org/10.1039/C9CY00403C>.
- [195] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2717–2730. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>.
- [196] I. Uhlig, R. Szargan, H. Nesbitt, K. Laajalehto, Surface states and reactivity of pyrite and marcasite, *Appl. Surf. Sci.* 179 (2001) 222–229. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00283-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00283-5).
- [197] H. Liu, Y. Fu, M. Li, J. Wang, A. Noreen, E. Maturura, X. Gao, R. Yang, C.C. Amoo, C. Xing, Activated carbon templated synthesis of hierarchical zeolite Y-encapsulated iron catalysts for enhanced gasoline selectivity in CO hydrogenation, *J. Mater. Chem. A*. 9 (2021) 8663–8673. <https://doi.org/10.1039/D0TA12423K>.

- [198] J. Xie, H.M. Torres Galvis, A.C.J. Koeken, A. Kirilin, A.I. Dugulan, M. Ruitenbeek, K.P. de Jong, Size and Promoter Effects on Stability of Carbon-Nanofiber-Supported Iron-Based Fischer–Tropsch Catalysts, *ACS Catal.* 6 (2016) 4017–4024. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00321>.
- [199] D. Barkhuizen, I. Mabaso, E. Viljoen, C. Welker, M. Claeys, E. van Steen, J.C.Q. Fletcher, Experimental approaches to the preparation of supported metal nanoparticles, *Pure Appl. Chem.* 78 (2006) 1759–1769. <https://doi.org/10.1351/pac200678091759>.
- [200] J.M. Gracia, F.F. Prinsloo, J.W. Niemantsverdriet, Mars-van Krevelen-like Mechanism of CO Hydrogenation on an Iron Carbide Surface, *Catal. Letters.* 133 (2009) 257–261. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-0179-5>.
- [201] D.-B. Cao, F.-Q. Zhang, Y.-W. Li, H. Jiao, Density Functional Theory Study of CO Adsorption on Fe₅C₂ (001), -(100), and -(110) Surfaces, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 9094–9104. <https://doi.org/10.1021/jp049470w>.
- [202] E. Tabor, K. Závěta, N.K. Sathu, Z. Tvarůžková, Z. Sobalík, Characterization of iron cationic sites in ferrierite using Mössbauer spectroscopy, *Catal. Today.* 169 (2011) 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.09.017>.
- [203] J.B. Taboada, E.J.M. Hensen, I.W.C.E. Arends, G. Mul, A.R. Overweg, Reactivity of generated oxygen species from nitrous oxide over [Fe,Al]MFI catalysts for the direct oxidation of benzene to phenol, *Catal. Today.* 110 (2005) 221–227. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.09.036>.
- [204] A. Overweg, Remarkable N₂ affinity of a steam-activated FeZSM-5 catalyst: a ⁵⁷Fe Mössbauer study, *J. Catal.* 223 (2004) 262–270. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.12.012>.
- [205] A.J. Fernández-Roperro, B. Zawadzki, K. Matus, W. Patkowski, M. Krawczyk, D. Lisovytskiy, W. Raróg-Pilecka, A. Śrębowata, Co Loading Adjustment for the Effective Obtention of a Sedative Drug Precursor through Efficient Continuous-Flow Chemoselective Hydrogenation of 2-Methyl-2-Pentenal, *Catalysts.* 12 (2021) 19. <https://doi.org/10.3390/catal12010019>.
- [206] T.T. Pham, L.L. Lobban, D.E. Resasco, R.G. Mallinson, Hydrogenation and Hydrodeoxygenation of 2-methyl-2-pentenal on supported metal catalysts, *J. Catal.* 266 (2009) 9–14. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.05.009>.
- [207] A.B. Cundy, L. Hopkinson, R.L.D. Whitby, Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review, *Sci. Total Environ.* 400 (2008) 42–51. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.07.002>.
- [208] K.V.R. Chary, G.V. Sagar, C.S. Srikanth, V.V. Rao, Characterization and Catalytic Functionalities of Copper Oxide Catalysts Supported on Zirconia, *J. Phys. Chem. B.* 111 (2007) 543–550. <https://doi.org/10.1021/jp063335x>.
- [209] W.-P. Dow, Y.-P. Wang, T.-J. Huang, Ytria-Stabilized Zirconia Supported Copper Oxide Catalyst, *J. Catal.* 160 (1996) 155–170. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0135>.
- [210] S.D. Robertson, B.D. McNicol, J.H. de Baas, S.C. Kloet, J.W. Jenkins, Determination of reducibility and identification of alloying in copper-nickel-on-silica catalysts by

- temperature-programmed reduction, *J. Catal.* 37 (1975) 424–431. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(75\)90179-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(75)90179-7).
- [211] C.J.G. Van Der Grift, A. Mulder, J.W. Geus, Characterization of silica-supported copper catalysts by means of temperature-programmed reduction, *Appl. Catal.* 60 (1990) 181–192. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82181-8](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82181-8).
- [212] S. Ali, N.A. Mohd Zabid, D. Subbarao, Effect of Loading on the Physicochemical Properties of Alumina Supported Co/Mo Bimetallic Nanocatalysts, *J. Appl. Sci.* 11 (2011) 1421–1425. <https://doi.org/10.3923/jas.2011.1421.1425>.
- [213] B. Kunwar, B.R. Moser, S.R. Chandrasekaran, N. Rajagopalan, B.K. Sharma, Catalytic and thermal depolymerization of low value post-consumer high density polyethylene plastic, *Energy.* 111 (2016) 884–892. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.06.024>.
- [214] S. Sharma, M. Kaur, C. Sharma, A. Choudhary, S. Paul, Biomass-Derived Activated Carbon-Supported Copper Catalyst: An Efficient Heterogeneous Magnetic Catalyst for Base-Free Chan–Lam Coupling and Oxidations, *ACS Omega.* 6 (2021) 19529–19545. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01830>.
- [215] M. Hou, L. Ma, H. Ma, M. Yue, In situ characterization of Cu–Fe–O_x catalyst for water–gas shift reaction, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 1065–1075. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1559-7>.
- [216] C.-K. Wu, M. Yin, S. O’Brien, J.T. Koberstein, Quantitative Analysis of Copper Oxide Nanoparticle Composition and Structure by X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Chem. Mater.* 18 (2006) 6054–6058. <https://doi.org/10.1021/cm061596d>.
- [217] D. Barreca, A. Gasparotto, E. Tondello, CVD Cu₂O and CuO Nanosystems Characterized by XPS, *Surf. Sci. Spectra.* 14 (2007) 41–51. <https://doi.org/10.1116/11.20080701>.
- [218] Z. Wang, W. Zhang, C. Li, C. Zhang, Recent Progress of Hydrogenation and Hydrogenolysis Catalysts Derived from Layered Double Hydroxides, *Catalysts.* 12 (2022) 1484. <https://doi.org/10.3390/catal12111484>.
- [219] G. Fan, F. Li, D.G. Evans, X. Duan, Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7040–7066. <https://doi.org/10.1039/C4CS00160E>.
- [220] P. Gao, F. Li, H. Zhan, N. Zhao, F. Xiao, W. Wei, L. Zhong, H. Wang, Y. Sun, Influence of Zr on the performance of Cu/Zn/Al/Zr catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol, *J. Catal.* 298 (2013) 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.10.030>.
- [221] P. Gao, F. Li, N. Zhao, F. Xiao, W. Wei, L. Zhong, Y. Sun, Influence of modifier (Mn, La, Ce, Zr and Y) on the performance of Cu/Zn/Al catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol, *Appl. Catal. A Gen.* 468 (2013) 442–452. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.026>.
- [222] X. Fu, X. Ren, J. Shen, Y. Jiang, Y. Wang, Y. Orooji, W. Xu, J. Liang, Synergistic catalytic hydrogenation of furfural to 1,2-pentanediol and 1,5-pentanediol with LDO derived from CuMgAl hydrotalcite, *Mol. Catal.* 499 (2021) 111298. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111298>.

- [223] A.J. Marchi, D.A. Gordo, A.F. Trasarti, C.R. Apesteguía, Liquid phase hydrogenation of cinnamaldehyde on Cu-based catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 249 (2003) 53–67. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00199-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00199-6).
- [224] K. Frolich, J. Kocik, J. Mück, J. Kolena, L. Skuhrovcová, The role of Zn in the Cu-Zn-Al mixed oxide catalyst and its effect on glycerol hydrogenolysis, *Mol. Catal.* 533 (2022) 112796. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112796>.
- [225] X. Kong, R. Ge, T. Liu, S. Xu, P. Hao, X. Zhao, Z. Li, X. Lei, H. Duan, Super-stable mineralization of cadmium by calcium-aluminum layered double hydroxide and its large-scale application in agriculture soil remediation, *Chem. Eng. J.* 407 (2021) 127178. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127178>.
- [226] F. Mao, P. Hao, Y. Zhu, X. Kong, X. Duan, Layered double hydroxides: Scale production and application in soil remediation as super-stable mineralizer, *Chinese J. Chem. Eng.* 41 (2022) 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2021.09.023>.
- [227] E. Kowalewski, M. Krawczyk, G. Słowik, J. Kocik, I.S. Pieta, O. Chernyayeva, D. Lisovytskiy, K. Matus, A. Śrębowata, Continuous-flow hydrogenation of nitrocyclohexane toward value-added products with CuZnAl hydrotalcite derived materials, *Appl. Catal. A Gen.* 618 (2021) 118134. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118134>.
- [228] S.S.R. Gupta, M.L. Kantam, Selective hydrogenation of levulinic acid into γ -valerolactone over Cu/Ni hydrotalcite-derived catalyst, *Catal. Today.* 309 (2018) 189–194. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.007>.
- [229] X. Guo, D. Mao, G. Lu, S. Wang, G. Wu, Glycine–nitrate combustion synthesis of CuO–ZnO–ZrO₂ catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation, *J. Catal.* 271 (2010) 178–185. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.01.009>.
- [230] S.-Y. Cheng, J.-W. Kou, Z.-H. Gao, W. Huang, Preparation of complexant-modified Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts via hydrotalcite-like precursors and its highly efficient application in direct synthesis of isobutanol and ethanol from syngas, *Appl. Catal. A Gen.* 556 (2018) 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.02.027>.
- [231] S. Kühn, A. Tarasov, S. Zander, I. Kasatkin, M. Behrens, Cu-Based Catalyst Resulting from a Cu,Zn,Al Hydrotalcite-Like Compound: A Microstructural, Thermoanalytical, and In Situ XAS Study, *Chem. - A Eur. J.* 20 (2014) 3782–3792. <https://doi.org/10.1002/chem.201302599>.
- [232] M. Wang, L. Jiang, E.J. Kim, S.H. Hahn, Electronic structure and optical properties of Zn(OH)₂: LDA+U calculations and intense yellow luminescence, *RSC Adv.* 5 (2015) 87496–87503. <https://doi.org/10.1039/C5RA17024A>.
- [233] M. Brzezińska, N. Keller, A.M. Ruppert, Self-tuned properties of CuZnO catalysts for hydroxymethylfurfural hydrodeoxygenation towards dimethylfuran production, *Catal. Sci. Technol.* 10 (2020) 658–670. <https://doi.org/10.1039/C9CY01917K>.
- [234] A. Dandekar, R.T.K. Baker, M.A. Vannice, Carbon-Supported Copper Catalysts, *J. Catal.* 184 (1999) 421–439. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2357>.

- [235] F. Coloma, B. Bachiller-Baeza, C.H. Rochester, J.A. Anderson, Infrared study of competitive crotonaldehyde and CO adsorption on Cu/TiO₂, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 4817–4825. <https://doi.org/10.1039/b106244c>.
- [236] M.E. Chiu, D.J. Watson, G. Kyriakou, M.S. Tikhov, R.M. Lambert, Tilt the Molecule and Change the Chemistry: Mechanism of S-Promoted Chemoselective Catalytic Hydrogenation of Crotonaldehyde on Cu(111), *Angew. Chemie.* 118 (2006) 7692–7696. <https://doi.org/10.1002/ange.200603408>.
- [237] J. Hajek, N. Kumar, H. Karhu, L. Cervený, J. Vayrynen, T. Salmi, D.Y. Murzin, Preparation and properties of bimetallic Ru-Sn sol-gel catalysts: influence of catalyst reduction, in: 2000: pp. 757–765. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(00\)80719-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(00)80719-3).
- [238] Y. Pei, P. Guo, M. Qiao, H. Li, S. Wei, H. He, K. Fan, The modification effect of Fe on amorphous CoB alloy catalyst for chemoselective hydrogenation of crotonaldehyde, *J. Catal.* 248 (2007) 303–310. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.03.024>.
- [239] M.S. Ide, B. Hao, M. Neurock, R.J. Davis, Mechanistic Insights on the Hydrogenation of α,β -Unsaturated Ketones and Aldehydes to Unsaturated Alcohols over Metal Catalysts, *ACS Catal.* 2 (2012) 671–683. <https://doi.org/10.1021/cs200567z>.