



You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice

Title: Dodatki do paliw na bazie produktów acetalizacji polialkoholi na nanokatalitycznym Re domieszkowanym Os, Mo, Ru i Ir

Author: Judyta Popiel-Zielecki

Citation style: Popiel-Zielecki Judyta. (2022). Dodatki do paliw na bazie produktów acetalizacji polialkoholi na nanokatalitycznym Re domieszkowanym Os, Mo, Ru i Ir. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersytet Śląski
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii
Instytut Chemii
Zakład Chemii Organicznej

Rozprawa Doktorska

**„Dodatki do paliw na bazie produktów acetalizacji
polialkoholi na nanokatalitycznym Re domieszkowanym
Os, Mo, Ru i Ir”**

mgr Judyta Popiel - Zielecki

Praca doktorska została wykonana w Zakładzie Chemii Organicznej

Promotor: Prof. dr hab. inż. Jarosław Polański

Katowice 2022

Spis treści

1. Wstęp	5
2. Cel pracy	6
3. Część literaturowa	9
3.1 Zielona chemia	9
3.2 Kataliza.....	10
3.3 Układy bimetaliczne w nanokatalizie	14
3.4 Gliceryna jako surowiec wyjściowy dodatków do paliw.....	18
3.5 Acetale – synteza i zastosowanie	21
4. Badania własne	26
4.1. Projektowanie układów nanokatalitycznych.....	26
4.2. Preparatyka mono- i bimetalicznych katalizatorów na krzemionce.....	27
4.3. Badania właściwości chemicznych wytworzonych katalizatorów.....	30
4.4. Struktura wytworzonych katalizatorów na podstawie wyników EDXRF	31
4.5. Nano-Ru na nanowłóknach Ni	38
4.6. Acetalizacja polialkoholi.....	48
4.7. Aktywność katalizatorów podczas reakcji acetalizacji polialkoholi.....	50
4.8. Cykliczne acetale jako dodatki do paliw.....	71
5. Część eksperymentalna	77
5.1. Odczynniki zastosowane podczas badań własnych	77
5.2. Sprzęt i aparatura zastosowane podczas badań własnych.....	77
5.3. Preparatyka nanokatalizatorów na krzemionce.....	78
5.3.1. Otrzymywanie 1,0% Re/SiO ₂	78
5.3.2. Otrzymywanie 1,0% Ru/SiO ₂	78
5.3.3. Otrzymywanie 1,0% Ir/SiO ₂	79
5.3.4. Otrzymywanie 1,0% Mo/SiO ₂	80
5.3.5. Otrzymywanie 1,0% Os/SiO ₂	80
5.3.6. Otrzymywanie 1,0% ReRu(1:1)/SiO ₂	81
5.3.7. Otrzymywanie 1,0% ReIr(1:1)/SiO ₂	82
5.3.8. Otrzymywanie 1,5% ReMo(2:1)/SiO ₂	82
5.3.9. Otrzymywanie 1,0% ReOs(1:1)/SiO ₂	83
5.4. Reakcje acetalizacji polialkoholi ketonami.....	84
5.4.1. Reakcja acetalizacji glikolu etylenowego acetonem.....	84
5.4.2. Reakcja acetalizacji glikolu propylenowego acetonem.....	84
5.4.3. Reakcja acetalizacji glicerolu acetonem	85
5.4.4. Reakcje acetalizacji glikolu etylenowego 2-butanonem	85
5.4.5. Reakcje acetalizacji glikolu propylenowego 2-butanonem.....	86
5.4.6. Reakcje acetalizacji glicerolu 2-butanonem.....	87
5.4.7. Reakcje acetalizacji glikolu etylenowego 3-pentanonem	87
5.4.8. Reakcje acetalizacji glikolu propylenowego 3-pentanonem.....	88
5.4.9. Reakcje acetalizacji glicerolu 3-pentanonem.....	88
6. Podsumowanie	90
7. Literatura	91

8. Dorobek naukowy	100
8.1. Wykaz publikacji.....	100
8.2. Udzielone patenty.....	100
8.3. Udział w konferencjach naukowych	101
9. Curriculum Vitae	101

*Pragnę wyrazić moją wdzięczność
Prof. dr hab. inż. Jarosławowi Polańskiemu
za poświęcony mi czas i pomoc podczas pisania niniejszej pracy,
bezcenne sugestie i wszelakie wskazówki,
a przede wszystkim za opiekę promotorską i cierpliwość.*

*Dziękuję wszystkim,
którzy przyczynili się do powstania niniejszej pracy
w szczególności dr Maciejowi Kapkowskiemu.*

Pracę dedykuję mojej mamie Teresie, mężowi Tomaszowi i córce Natalii.

1. Wstęp

Wzrost świadomości społeczeństwa na temat zagrożeń płynących ze złego gospodarowania dostępnymi zasobami doprowadził do powstania koncepcji zrównoważonego rozwoju. Koncepcja zrównoważonego rozwoju polega na tym, że obecne potrzeby ludzi są zaspokajane w taki sposób, aby nie ograniczać przyszłym pokoleniom możliwości realizacji swoich potrzeb¹. Jednym z ważniejszych elementów koncepcji zrównoważonego rozwoju jest koncepcja zielonej chemii. Pojęcie zielonej chemii zaczęło pojawiać się w literaturze przedmiotu w latach pięćdziesiątych XX wieku². Koncepcja zielonej chemii polega na otrzymywaniu produktów chemicznych i prowadzeniu takich procesów, które wyeliminują użycie substancji niebezpiecznych, zapewniając społeczeństwu poprawę standardu życia bez negatywnych skutków dla środowiska naturalnego. Zielona chemia jest zarówno inspiracją, jak i bodźcem dla szybszego unowocześniania przemysłu chemicznego. Koncepcja ta wpływa również na sposób postrzegania świata oraz styl życia, który powinien pozostawać w zgodzie z ideą zrównoważonego rozwoju.

Ekologizacja gospodarki wprowadza w życie zarówno koncepcję zrównoważonego rozwoju jak i ideę zielonej chemii. Obecnie preferowaną doktryną jest ekonomizacja środowiska, polegająca na zastosowaniu instrumentów ekonomicznych w procesie ochrony środowiska, w tym obniżeniu normy emisji zanieczyszczeń, czy też unowocześnianiu urządzeń oczyszczających. Zgodnie z ideą zrównoważonego rozwoju i zielonej chemii proces technologiczny powinien być modyfikowany tak, by minimalizować powstawanie groźnych odpadów. Technologia chemiczna prowadzona w myśl zielonej chemii pozwala na ograniczenie zużycia nieodnawialnych zasobów środowiska, jak również na zaprzestaniu jego zanieczyszczania. „Zrównoważona technologia” (z jęz. ang.: „*sustainable technology*”), zwana też „zieloną technologią” (z jęz. ang.: „*green technology*”) lub „czystą technologią” (z jęz. ang.: „*clean technology*”), jest w pełni przyjazna zarówno środowisku jak i człowiekowi i oznacza jej wyidealizowaną wersję³.

¹ <http://www.unic.un.org.pl/strony-2011-2015/zrownowazony-rozwoj-i-cele-zrownowazonego-rozwoju/2860>; data dostępu 17.08.2018.

² P. T. Anastas, M. M. Kirchoff: *Origins, current status, and future challenges of green chemistry*, Acc. Chem. Res., vol. 35, no. 9, 2002, s. 686-694.

³ M. Taniewski: *Technologia chemiczna w epoce zrównoważonego rozwoju* [w:] *Misja nauk chemicznych*, B. Marciniak (red.), Wydawnictwo Nauka i Innowacje, Poznań, 2011, s. 529-566.

2. Cel pracy

Acetale jako grupa związków organicznych są znane i szeroko opisane w literaturze przedmiotu. Syntezę acetalu można prowadzić na wiele sposobów, w szczególności ze związków karbonylowych i (poli)alkoholi, z eterów winylowych, w reakcji fenoli z eterami allilowymi lub w innych reakcjach. Acetale wykazują unikatowe własności i są chętnie stosowane w przemyśle, m.in. jako farmaceutyki, dodatki zapachowe do kosmetyków⁴, dodatki zapachowe do chemii i artykułów gospodarstwa domowego, dodatki smakowe i zapachowe do żywności⁵, dodatki do biopaliw, zwłaszcza biodiesla^{6 7}.

Celem niniejszej pracy jest opracowanie nowych procedur syntetycznych cyklicznych acetalu z alkoholi i związków karbonylowych z zastosowaniem nanokatalizatorów Re domieszkowanych Os, Mo, Ru i Ir oraz sprawdzeniu zakresu stosowalności otrzymanych związków jako dodatków do paliwa – biodiesla, mającego duże znaczenie w idei zielonej chemii i ochrony środowiska.

Praca łączy się z badaniami prowadzonymi w Zakładzie Chemii Organicznej, po obecnej reformie w zespole kierowanym przez profesora Polańskiego (CHEM-BIO-INFO), których celem jest projektowanie i badania nowych materiałów o aktywności (foto)katalitycznej, szczególnie w reakcjach o dużym znaczeniu w inżynierii środowiska. Badania te obejmują potencjalne katalizatory reakcji w fazie gazowej (metanowanie, deNOx) i ciekłej (konwersja biomasy, zagospodarowanie odpadowej gliceryny).

W niniejszej pracy skoncentrowano się na optymalizacji układu Re/SiO₂, jako katalizatora transformacji polioli w acetale w łagodnych warunkach bezrozpuszczalnikowych. Podczas badań określono podstawowe parametry fizykochemiczne syntetycznych acetalu, zmierzono właściwości takie jak gęstość, lepkość, ściśliwość izoentropową, izobaryczną rozszerzalność cieplną, liczbę cetanową oraz pozostałe parametry standardowo stosowane przy charakterystyce nowych kompozycji paliwowych.

Wyniki moich badań zostały opublikowane w publikacjach, patentach i komunikatach konferencyjnych, których jestem współautorem:

1. Publikacje:

⁴ K. Ishida, T. Aida, U.S. Patent 8236970B2, 2012.

⁵ K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg: *Common fragrances and flavour materials*, 2nd edn. VCH, New York.

⁶ E. Oprescu, E. Stepan, R. Dragomir, A. Radu, P. Rosca: *Fuel Processing Technology*, 110, 2013, s. 214-217.

⁷ M. B. Gumez, J. Requies, I. Agirre, P. L. Arias, V. L. Barrio, J. F. Cambra, *Chem. Eng. J.* 228, 2013, s. 300-307.

- M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalcohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, **Applied Catalysis B: Environmental** 239 (2018) 154-167.
 - T. Siudyga, M. Kapkowski, D. Janas, T. Wasiak, R. Sitko, M. Zubko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, D. Lach, J. Popiel, A. Smoliński, J. Polański: *Nano-Ru Supported on Ni Nanowires for Low-Temperature Carbon Dioxide Methanation*, **Catalysts** 2020, 10, 513.
2. Patenty:
- M. Kapkowski, M. Słota, J. Bogocz, J. Polański, J. Popiel, K. Czerny; Patent na wynalazek pt.: *Sposób utylizacji alkoholi monohydroksylowych do kwasu octowego*; nr. P412262.
 - M. Kapkowski, M. Słota, J. Bogocz, J. Polański, J. Popiel, K. Czerny; Patent na wynalazek pt.: *Sposób utylizacji alkoholi dihydroksylowych do kwasu octowego*; nr. P412263.
 - M. Kapkowski, W. Ambrożkiewicz, J. Popiel, J. Polański, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, T. Siudyga; Patent na wynalazek pt.: *Sposób otrzymywania cyklicznych acetalu lub ich mieszanin oraz ich zastosowanie jako dodatków do paliw*; nr. 238647.
3. Konferencje naukowe:
- M. Kapkowski, M. Słota, J. Popiel, K. Czerny, J. Polański, IX Seminarium Naukowe Aktualne Problemy Chemii, poster pt.: *„Analitycznej, Analiza mieszanin poreakcyjnych alkoholi monohydroksylowych technikami 1H , ^{13}C NMR, COSY i HMQC”*, Katowice.
 - M. Kapkowski, M. Słota, J. Popiel, K. Czerny, J. Polański, XXXVIII Sympozjum Chromatograficzne Metody Badania Związków Organicznych, poster pt.: *„Investigation of alcohols and polyols oxidation products over AuNPs and PdNPs catalysts using 1H , ^{13}C NMR and 2D techniques”*, Szczyrk.
 - J. Popiel, IV Ogólnokrajowa Konferencja – Młodzi Naukowcy w Polsce – Badania i Rozwój, prezentacja ustna pt.: *„Studium przydatności nanokatalizatorów metali szlachetnych w reakcjach selektywnego utleniania wybranych alkoholi dihydroksylowych”*, Oleśnica.

- J. Popiel, M. Kapkowski, J. Polański, Conference on the 65th Anniversary of Faculty of Pharmacy, Comenius University in Bratislava - 46th EuroCongress on Drug Synthesis and Analysis (CFPH2017), poster pt.: „*Acetalizing of selected alcohols into cyclic acetals using selected nanocatalysts*”, Bratysława.
- J. Popiel, M. Kapkowski, J. Polański, Konferencja naukowa „Pomiędzy Naukami, poster pt.: „*Acetalizacja polialkoholi do cyklicznych acetalu przy użyciu nanokatalizatorów*”, Chorzów.

Mój udział w niniejszych badaniach polegał na wytworzeniu i zbadaniu szeregu monometalicznych oraz bimetalicznych nanokatalizatorów Re domieszkowanych wybranymi metalami osadzonych na krzemionce (Re/SiO₂; Ru/SiO₂; Ir/SiO₂; Mo/SiO₂; Os/SiO₂; ReRu/SiO₂; ReIr/SiO₂; ReMo/SiO₂; ReOs/SiO₂). Otrzymane nanokatalizatory wykorzystałam w syntezie cyklicznych acetalu z alkoholi i związków karbonylowych oraz sprawdziłam zakres stosowalności otrzymanych związków jako potencjalnych dodatków do paliwa – biodiesla.

Otrzymane wyniki wskazują, że badane acetale można stosować jako składniki mieszanek poprawiające właściwości reologiczne i użytkowe biopaliw, które we współczesnym przemyśle transportowym są poszukiwane ze względu na ograniczenia regulacyjne wprowadzone w celu działania na rzecz ochrony środowiska.

3. Część literaturowa

3.1 Zielona chemia

Koncepcja zielonej chemii jest jedną ze strategii wykorzystywanych w celu ochrony środowiska naturalnego, przez co wpisuje się w ideę zrównoważonego rozwoju. Idea zielonej chemii opiera się na 12 zasadach sformułowanych przez Anastasa i Warnera⁸:

1. zapobieganie - lepiej zapobiegać produkcji odpadów, niż przetwarzać lub usuwać je po ich utworzeniu,
2. ekonomia atomowa - metody syntetyczne powinny być zaprojektowane tak, aby zmaksymalizować inkorporację wszystkich materiałów użytych do powstania produktu końcowego w procesie,
3. mniej niebezpieczne syntezy chemiczne - tam, gdzie jest to wykonalne, metody syntezy powinny być zaprojektowane tak, aby używać i generować substancje, które mają niewielką toksyczność lub nie mają żadnej toksyczności dla zdrowia ludzkiego i środowiska,
4. bezpieczniejsze chemikalia - produkty chemiczne powinny być projektowane tak, aby spełniały pożądaną funkcję, minimalizując ich toksyczność,
5. bezpieczniejsze rozpuszczalniki i materiały pomocnicze - stosowanie rozpuszczalników i substancji pomocniczych powinno być niepotrzebne wszędzie tam, gdzie jest to możliwe i nieszkodliwe po użyciu,
6. wydajność energetyczna - wymagania energetyczne procesów chemicznych należy rozpatrywać ze względu na ich wpływ na środowisko i gospodarkę oraz należy je zminimalizować. Jeśli to możliwe, metody syntetyczne należy prowadzić w temperaturze i ciśnieniu otoczenia,
7. użycie surowców odnawialnych - surowiec powinien być odnawialny, a nie wyczerpujący się, kiedykolwiek jest to technicznie i ekonomicznie możliwe,
8. redukcja pochodnych – niepotrzebna derywatyzacja (stosowanie grup blokujących, zabezpieczanie/ odbezpieczenie, czasowa modyfikacja procesów fizycznych/ chemicznych) powinna być zminimalizowana, lub o ile to możliwe unikana, ponieważ takie etapy wymagają dodatkowych odczynników i może to generować odpady,
9. kataliza - odczynniki katalityczne (tak selektywne, jak to możliwe) są lepsze od odczynników stechiometrycznych,

⁸ P.T. Anastas, J.C. Warner: *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998.

10. degradacja - produkty chemiczne powinny być zaprojektowane tak, aby pod koniec swojej funkcji rozpadały się na nieszkodliwe produkty degradacji i nie utrzymywały się w środowisku,
 11. analityka w „czasie rzeczywistym” dla zapobiegania zanieczyszczeniu środowiska - metody analityczne należy dalej rozwijać, aby umożliwić monitorowanie i kontrolę w czasie rzeczywistym przed tworzeniem niebezpiecznych substancji,
 12. bezpieczniejsza chemia, zapobiegająca wypadkom - substancje i ich postać wykorzystywana w procesie chemicznym powinny być dobrane tak, aby zminimalizować możliwość wystąpienia wypadków chemicznych, w tym uwolnień, wybuchów i pożarów.
- Wszystkie 12 zasad jest niezwykle istotnych w dobie rozwoju technologicznego, ponieważ ich realizacja wpisuje się w zasadę Hipokratesa: „przede wszystkim nie szkodzić” (z łac. *primum non nocere*)⁹ odniesioną wprost do człowieka i środowiska naturalnego.

3.2 Kataliza

Procesy biokataliczne są znane i stosowane od wieków, z czego jednym z bardziej powszechnych jest fermentacja soków winogronowych podczas procesu produkcji wina. Na przełomie XVII-XVIII wieku odkryto pierwsze reakcje katalityczne, np.: w 1746r. opracowano metodę produkcji H_2SO_4 w komorze ołowianej¹⁰, w 1832r. utlenianie SO_2 do SO_3 , w 1875r. produkcję H_2SO_4 z zastosowaniem V_2O_5 , w 1875r. produkcję Cl_2 nad $CuCl_2$ z udziałem HCl z O_2 , natomiast w 1904r. wyprodukowano HNO_3 przy użyciu wiórek Pt ¹¹.

Termin katalizator został użyty przez Berzeliusa w 1836r.¹², wyjaśniając działanie porowatej Pt podczas spalania H_2 i O_2 w temperaturze otoczenia. Berzelius zauważył, że niektóre związki przyspieszają reakcję chemiczną, same nie zmieniając swojej postaci. W 1825r. aktywność Pt została powiązana przez Faradaya z procesem adsorpcji, a już w 1902r. Ostwald stwierdził, że „katalizator to substancja przyspieszająca reakcję chemiczną nie zmieniająca jej stanu”¹³. Następnie definicja Ostwalda została uzupełniona o sformułowanie, że „katalizator to substancja, która zwiększa szybkość, z jaką reakcja chemiczna osiąga stan równowagi, sama się jednak nie zużywa. Symbol katalizatora nie

⁹ T. Biesaga: *Przysięga Hipokratesa a etyka medyczna*, Medycyna Praktyczna 2006/2007 nr 20.

¹⁰ A. Kieboom, J. Moulijn, P. van Leeuwen, R. van Santen: *History of catalysis*, Stud. Surf. Sci. 123, 2000, s. 3–28.

¹¹ J. N. Armor: *A history of industrial catalysis*, Catalysis Today 163, 2011, s. 3–9.

¹² J. J. Berzelius: *Edinburgh New Philosophical Journal*, 1836, XXI, s. 223.

¹³ P. Miedziak: *Selective oxidation reactions catalysed by gold*, ProQuest, East Eisenhower Parkway, 2013, s. 1.

występuje w równaniu stechiometrycznym”¹⁴. Aktualnie obowiązująca definicja to: „katalizator zmienia szybkość dochodzenia układu do stanu równowagi, ale go nie zmienia. Katalizator nie może wywołać reakcji termodynamicznie niemożliwej w danych warunkach. Katalizator zmienia jedynie szybkość reakcji przebiegającej samorzutnie i bez udziału katalizatora”¹⁵.

Kataliza to „zjawisko przyspieszenia szybkości reakcji chemicznej pod wpływem dodania do układu niewielkiej ilości katalizatora”¹⁶. Katalizator znajdujący się w układzie najpierw tworzy z substratem produkt przejściowy, a następnie ulega odtworzeniu po przekształceniu substratu w produkt końcowy¹⁷. Dzięki użyciu katalizatora ścieżka kinetyczna reakcji zostaje zmieniona, wysoka energia aktywacji reakcji zostaje rozbita na dwie lub więcej mniejszych energii.

Katalizę można podzielić na homogeniczną, heterogeniczną oraz enzymatyczną¹⁸. Kataliza homogeniczna oznacza reakcję, w której tak substraty jak i katalizator występują w tej samej fazie¹⁹. Kataliza heterogeniczna to taka, w której substraty i katalizator występują w różnych fazach²⁰. Kataliza enzymatyczna to taka, w której rolę katalizatora przybiera enzym, tzn. organiczna molekula wielkocząsteczkowa, najczęściej białkowa. Znamienita większość zarówno reakcji chemicznych jak i przemian biologicznych w żywych organizmach przebiega w warunkach enzymatycznych²¹, natomiast szacuje się, że w warunkach katalitycznych przebiega 85% wszystkich procesów chemicznych²².

Projektowanie zarówno bezpieczniejszych związków chemicznych, jak i łagodniejszych dla środowiska rozpuszczalników to wprowadzenie w życie zasad zielonej chemii. Takie działania są zdecydowanie bardziej efektywne dzięki użyciu katalizatorów. Procesy katalityczne są obecne we wszystkich zmodyfikowanych przez działalność człowieka

¹⁴ Pr. zb. pod red. T. Kasprzyckiej-Guttman: *Podręcznik do ćwiczeń z technologii chemicznej*, Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, 1996.

¹⁵ Pr. zb. pod red. T. Kasprzyckiej-Guttman: *Podręcznik do ćwiczeń z technologii chemicznej*, Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, 1996.

¹⁶ A. Bielański: *Podstawy chemii nieorganicznej*, PWN, Warszawa, 2002, Wyd. 5, s. 446.

¹⁷ G. C. Bond: *Kataliza heterogeniczna podstawy i zastosowania*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1979.

¹⁸ K. H. Lautenschlager, W. Schroter, A. Wanninger: *Nowoczesne kompendium chemii*, PWN, Warszawa, 2007, s. 169.

¹⁹ K. Pigoń, Z. Ruziewicz: *Chemia fizyczna 1. Podstawy fenomenologiczne*, wyd. 5 zmienione i poprawione, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2005.

²⁰ B. Grzybowska-Świerkosz: *Elementy katalizy heterogenicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1993.

²¹ M. J. Sienko, R. A. Plane: *Chemia - podstawy i zastosowania*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne WNT, Warszawa, 1980.

²² B. Cornils, W. A. Herrmann: *Concepts in homogeneous catalysis: the industrial view*, Journal of Catalysis 216, 2003, s. 23–31.

procesach, począwszy od produkcji żywności, farmaceutyków, produktów codziennego użytku, po produkcję paliw czy procesy przetwarzania odpadów^{23 24}.

Kataliza heterogeniczna jest niezwykle istotna z punktu widzenia postulatów zielonej chemii. Korzyści płynące z tej formy katalizy w porównaniu do jej homogenicznych analogów to: obniżenie wymagań energetycznych, łatwość w oddzieleniu katalizatora, łatwiejszy proces ponownego użycia katalizatora, eliminacja procesów tj. destylacja czy ekstrakcja, większa stabilność katalizatora wobec ekstremalnych warunków ciśnienia czy temperatury oraz brak konieczności użycia dodatkowych rozpuszczalników ze względu na to, że reakcja katalityczna zachodzi na granicy faz^{25 26 27}.

Struktura katalizatorów heterogenicznych jest niejednorodna. Katalizator osadzony jest najczęściej na nośniku w postaci centrów aktywnych. Centrum aktywne to jeden lub wiele atomów ułożonych w konkretnej konfiguracji, geometrii i strukturze elektronowej tworząc w ten sposób fragment katalityczny, konieczny do przeprowadzenia danej reakcji. Centra aktywne mogą mieć charakter kwasowy lub zasadowy, zgodnie z teorią Brønsteda i Lewisa, mogą to być centra redox (cząstki posiadające zmienną wartościowość) lub też mogą to być centra tworzące kompleksy zdolne do przenoszenia ładunku²⁸. Istotną rolę pełni również nośnik katalizatora, który zapewnia odpowiednie rozmieszczenie centrów aktywnych oraz dostęp do nich. Nośnik katalityczny powinien mieć odpowiedni skład, rozmiar, kształt oraz rozwinięcie swojej powierzchni. Rozwinięcie powierzchni nośnika, w tym jego ogólna porowatość, obecność wnęk, otworów czy tuneli, wpływa na ilość centrów katalitycznych w jednostce masy²⁹.

Reakcja o charakterze katalitycznym składa się z trzech głównych etapów: adsorpcji, chemisorpcji i desorpcji. Powinowactwo molekuł do dwóch pierwszych etapów warunkuje inicjację całego procesu katalitycznego. Szybkość reakcji katalitycznej zależy od rozprzestrzeniania się cząstek substratu, a następnie produktu po powierzchni katalizatora.

²³ P. T. Anastas, R. H. Cabtree: *Handbook of Green Chemistry, vol. 2, Green Catalysis, Heterogeneous Catalysis*, Wiley-vch, 2013, s. 81-116.

²⁴ F. Zaera: *Nanostructured materials for applications in heterogeneous catalysis*, Chem. Soc. Rev., vol. 2, 2013, s. 2746-2762.

²⁵ M. E. Davis, R. J. Davis: *Heterogeneous Catalysis, Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*, vol. 4, 2012, s. 133-183.

²⁶ D. Astruc: *Transition-metal Nanoparticles in Catalysis: From Historical Background to the State-of-the-art*, Wiley-vch, ISBN: 978-3-527-31572-7, 2008.

²⁷ F. Tao, W. F. Schneider, P. V. Kamat: *Heterogeneous catalysis at nanoscale for energy applications*, Wiley-vch, ISBN: 9781118843468, 2015, s. 1-342.

²⁸ M. E. Davis, R. J. Davis: *Heterogeneous Catalysis, Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*, vol. 4, 2012, s. 133-183.

²⁹ F. Tao, W. F. Schneider, P. V. Kamat: *Heterogeneous catalysis at nanoscale for energy applications*, Wiley-vch, ISBN: 9781118843468, 2015, s. 1-342.

Szybkość takiej reakcji można zwiększyć poprzez rozwinięcie powierzchni katalizatora, zmniejszenie rozmiarów ziaren centrów katalitycznych, czy też zwiększenie powierzchni międzyfazowej³⁰.

W katalizie heterogenicznej wykorzystuje się różne nośniki katalityczne, jednakże najczęściej stosowane są: glinokrzemiany, zeolity, węgiel aktywny, tlenki metali czy też krzemionka. Nośnik katalizatora może być czynnym elementem układu i pełnić funkcję kokatalizatora, dlatego też odpowiednie nośniki są wykorzystywane w konkretnych reakcjach chemicznych. Pierwsze badania pod kątem katalitycznym były prowadzone na zeolitach, które to stosowane są w syntezie organicznej. Tlenek glinu ma zastosowanie w reakcjach selektywnego utleniania, odwodorniania i krakingu. Glinokrzemiany stosowane są w procesach izomeryzacji, jak również w krakingu, natomiast węgiel aktywny z metalami takimi jak rod, pallad czy platyna ma zastosowanie w reakcji selektywnego uwodornienia^{31 32}.

Rolę centrum aktywnego katalizatora tworzą najczęściej cząstki metali przejściowych o rozmiarach nanometrycznych, od 1 do 100 nm, zwanych nanokatalizatorami. Niewielkie rozmiary cząstek katalitycznych przyczyniają się do uzyskania możliwie dużego ich rozprzestrzenienia się po powierzchni nośnika. Nanometryczne rozmiary cząstek metali mają też szersze uzasadnienie, ponieważ z analizy literatury przedmiotu wynika, że aktywność katalizatora rośnie odwrotnie proporcjonalnie do rozmiarów cząstek danego metalu. Takie zjawisko jest spowodowane zmianami na powierzchni atomów pod kątem ich właściwości elektronowych zlokalizowanych na powierzchni i narożach małych cząstek, jak również obecności w nich poszczególnych płaszczyzn krystalograficznych. Metale przejściowe są aktywnymi katalizatorami ze względu na szereg cech którymi się charakteryzują, w tym: przyjmują kilka stopni utlenienia, tworzą kompleksy, posiadają elektrony walencyjne na zwykle niezapełnionym orbitalu d. Analizując rozmieszczenie metali przejściowych w układzie okresowym, można stwierdzić, że kierując się w jego prawą stronę, zdolność danego pierwiastka do chemisorpcji z reguły maleje. Niniejsza zależność może mieć istotny wpływ na dobór odpowiedniego układu katalitycznego^{33 34}.

³⁰ M. E. Davis, R. J. Davis: *Heterogeneous Catalysis*, Fundamentals of Chemical Reaction Engineering, vol. 4, 2012, s. 133-183.

³¹ H. Knözinger, K. Kochloefl: *Heterogeneous catalysis and solid catalysts*, Ullmann's Encycl. Ind. Chem., vol. 1, 2009, s. 2-110.

³² A. Corma, H. Garcia, F. X. Llabrés i Xamena: *Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis*, Chem. Rev., vol. 110, no. 8, 2010, s. 4606-4655.

³³ M. E. Davis, R. J. Davis: *Heterogeneous Catalysis*, Fundamentals of Chemical Reaction Engineering, vol. 4, 2012, s. 133-183.

³⁴ P. L. Gai, E. D. Boyes: *Electron Microscopy in Heterogeneous Catalysis*, Taylor & Francis, 2003, s. 1-232.

3.3 Układy bimetaliczne w nanokatalizie

Wraz ze stale rosnącą liczbą ludności na świecie oraz naszym wpływem na środowisko coraz bardziej istotne jest odpowiedzialne podejście do jego ochrony³⁵. Jak już wspomniano, koncepcja zielonej chemii podkreśla znaczenie efektywności energetycznej i materiałowej, jak również wiąże się z minimalnym ryzykiem i bezpieczną chemią. Kataliza znajduje się w centrum koncepcji zielonej chemii, ponieważ według definicji umożliwia usprawnienie procesów chemicznych poprzez zastosowanie tylko niewielkiej liczby katalizatorów. Przy użyciu odpowiedniej ilości katalizatora, możemy manipulować ilościami produktów reakcji, co oznacza, że kataliza jest metodą wydajną energetycznie i materiałowo³⁶.

Badacze oszacowali, że obecnie ok. 90% procesów chemicznych związanych z żywnością, zdrowiem, paliwami i energią obejmuje co najmniej jeden etap katalityczny. Koncepcja katalizy środowiskowej sprowadza się do katalitycznego rozkładu zanieczyszczeń, produkcji wodoru, redukcji tlenku węgla(IV) oraz waloryzacji biomasy³⁷. Kataliza środowiskowa ma kluczowe znaczenie dla współczesnej cywilizacji. Przykładowo, rozwiązanie łagodzące ekotoksyczną nadprodukcję tlenku węgla(IV) może znacząco przyczynić się do dalszego rozwoju zrównoważonej chemii. Potencjał tego rozwiązania można zobrazować poprzez wizualizację przyszłości, w której to paliwa odnawialne byłyby produkowane z tlenku węgla(IV) w rafineriach przyjaznych środowisku, w konsekwencji CO₂ byłby substratem, a nie odpadem³⁸.

Aktywność katalizatorów zależy w dużej mierze od ich struktury, dlatego też połączenie metali w nanokatalizatorach daje dużą możliwość manipulowania materiałowymi i funkcjonalnymi właściwościami danej struktury, a co za tym idzie, daje szansę na odkrycie układu o oczekiwanej reaktywności. Cząsteczki bimetaliczne są ważną formą połączenia metali, która zyskała na znaczeniu po opublikowaniu koncepcji Sinfelta^{39 40}. Historycznie,

³⁵ M.R. Smith, S.S. Myers: *Impact of anthropogenic CO₂ emissions on global human nutrition*, Nat. Clim. Chang., 2018, 8, s. 834–839.

³⁶ J. Polański, D. Lach, M. Kapkowski, P. Bartczak, T. Siudyga, A. Smoliński: *Ru and Ni-Privileged Metal Combination for Environmental Nanocatalysis*, Catalysts, 2020, 10.

³⁷ D. Rodríguez-Padrón, A.R. Puente-Santiago, A.M. Balu, M.J. Muñoz-Batista, R. Luque: *Environmental Catalysis: Present and Future*. ChemCatChem, 2019, 11, s. 18–38.

³⁸ J. Jia, C. Qian, Y. Dong, Y.F. Li, H. Wang, M. Ghossoub, K.T. Butler, A. Walsh, G.A. Ozin: *Heterogeneous catalytic hydrogenation of CO₂ by metal oxides: Defect engineering—Perfecting imperfection*. Chem. Soc. Rev., 2017, 46, s. 4631–4644.

³⁹ J.H. Sinfelt: *Bimetallic Catalysts: Discoveries, Concepts, and Applications*, Wiley, New York, NY, USA, 1983.

termin kataliza bimetaliczna został przedstawiony przez firmę Exxon w 1960r. Struktury bimetaliczne mogą tworzyć się w różnych formach, w tym: system rdzeń-powłoka, jak również struktury stopowe. W ostatnich latach rośnie zainteresowanie badaczy zastosowaniem struktur bimetalicznych w inżynierii środowiska, dotyczy to zwłaszcza procesu metanizacji tlenku węgla(IV) czy też konwersji biomasy^{41 42}.

Różne połączenia metali to atrakcyjny sposób projektowania nowatorskich materiałów do zastosowań katalitycznych. Katalizatory bimetaliczne są najprostszą formą tych wieloskładnikowych systemów, a katalizatory trimetaliczne są wyraźnym rozszerzeniem tej koncepcji⁴³. Różnorodne zastosowania katalizatorów bimetalicznych w nanokatalizie można znaleźć w literaturze przedmiotu⁴⁴. Synergia to termin, który został pierwotnie użyty w celu opisanego wzmocnienia działania leku, jeśli zamiast jednego leku używamy kombinacji leków. Pragmatyczna zasada „współpraca jest lepsza niż praca w pojedynkę” wykracza daleko poza poszukiwanie synergii. Przez lata synergia była uważana za zbyt złożoną do precyzyjnej kontroli lub zaprojektowania czegoś nowego⁴⁵. Synergiczne interakcje pomiędzy metalami pozwalają, aby właściwości oryginalnego systemu jednometalowego zostały znacząco zmodyfikowane i / lub ulepszone w systemach wieloskładnikowych. Synergia może pociągać za sobą złożone skutki i wydaje się, że warto przeanalizować jej znaczenie w kontekście nanokatalizy.

Określenia „efekt łączenia” (z jęz. ang.: *ensemble effect*) i „efekt ligandu” opisują podstawy molekularnych interakcji między pierwiastkami w mieszanym układzie katalitycznym. Najbardziej oczywistymi formami katalizatorów bimetalicznych są stopy. Poprzez stapianie zmienia się rozmieszczenie poszczególnych metali. Rezultat rozmieszczenia jest nazywany efektem łączenia, który powoduje przykładowo rozcieńczenie jednego z elementów układu przez drugi z nich na powierzchni. Przykładem tego zjawiska jest rozcieńczenie powierzchni Pd przez Au. Wraz ze wzrostem pokrycia powierzchni Au, ciągle zespoły Pd znikają i tworzą się izolowane zespoły Pd. Ten efekt wyjaśnia zwiększenie

⁴⁰ J. Polański, D. Lach, M. Kapkowski, P. Bartczak, T. Siudyga, A. Smoliński: *Ru and Ni-Privileged Metal Combination for Environmental Nanocatalysis*, Catalysts, 2020, 10.

⁴¹ A.R. Calzada Hernandez, D. Gibran González Castañeda, A. Sánchez Enriquez, H. de Lasa, B. Serrano Rosales: *Ru-Promoted Ni/Al₂O₃ fluidized catalyst for biomass gasification*, Catalysts, 2020, 10, 316.

⁴² C. Italiano, K. Bizkarra, V.L. Barrio, J.F. Cambra, L. Pino, A. Vita: *Renewable hydrogen production via steam reforming of simulated bio-oil over Ni-based catalysts*, Int. J. Hydrogen Energy, 2019, 44, s. 14671–14682.

⁴³ Z. Khan: *Trimetallic nanoparticles: Synthesis, characterization and catalytic degradation of formic acid for hydrogen generation*, Int. J. Hydrogen Energy, 2019, 44, s. 11503–11513.

⁴⁴ V. Polshettiwar, T. Asefa, (Eds.): *Nanocatalysis: Synthesis and Applications*, John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2013; ISBN 978-1-118-14886-0.

⁴⁵ R. Musiol, A. Mrozek-Wilczkiewicz, J. Polański: *Synergy against fungal pathogens: Working together is better than working alone*, Curr. Med. Chem., 2014, 21, s. 870–893.

szybkości reakcji poprzez tworzenie wysoce aktywnych miejsc powierzchniowych, np. izolowanych par Pd. Z kolei efekt ligandu opisuje interakcje między elementami katalizatora, np. elektroniczne zaburzenia Pd przez Au⁴⁶. Z teoretycznego punktu widzenia można zaobserwować różnorodne efekty łączenia metali. Zasadniczo zależą one od właściwości metalu. Właściwości metali, które mogą być ważne przy projektowaniu lub mieszaniu katalizatorów to np.: wielkość metalu, energia powierzchniowa, energia dysocjacji, energia jonizacji, elektryczność⁴⁷.

Warto zauważyć, że początki katalizy wiążą się z Sabatierem, który badał w szczególności uwodornienie, odkrywając katalityczne uwodornianie dwutlenku węgla, co było pionierem nowoczesnej katalizy⁴⁸. Pierwotnie, celem nie była kwestia zrównoważonego rozwoju względem środowiska, ale inspiracją były raczej potrzeby technologiczne i ekonomiczne. Wraz ze wzrostem liczby ludzi na świecie, kwestie środowiskowe zyskały na znaczeniu. Obecnie ludzkość zdaje sobie sprawę, że aspekty ekonomiczne są bezpośrednio związane z kwestiami środowiskowymi, które często są czynnikiem wręcz ograniczającym współczesną technologię chemiczną.

W modelu Sabatiera proces katalityczny na metalu obejmuje: adsorpcję reagenta na powierzchni katalizatora, reakcję chemiczną i desorpcję produktów. Efektywna konwersja reagentów w produkty musi być rodzajem homeostazy między potencjałem katalizatora dla adsorpcji reagenta, jak również możliwością desorpcji produktów. W przeciwnym razie, zaadsorbowany reagent lub produkt zablokowałby powierzchnię i proces reakcji nie mógłby przebiegać. Jeśli przeanalizujemy działanie katalizatora jako funkcję jego energii adsorpcji, aktywność metali można dopasować do tak zwanego „wykresu wulkanu”⁴⁹.

Badacze przetestowali szereg metali jako kandydatów na katalizatory do metanizacji CO₂ przy czym zauważono, że wiele pierwiastków z grupy VIII B jest skutecznych. Aktywność różniła się w zależności od badań, np. Fisher i in. wskazali następującą kolejność malejącej aktywności⁵⁰: Ru > Ir > Rh > Ni > Co > Os > Pt > Fe > Mo > Pd > Ag, podczas gdy Graf i in. wskazał następującą kolejność malejącej aktywności⁵¹: Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt >

⁴⁶ F. Gao, D.W. Goodman: *Pd–Au bimetallic catalysts: Understanding alloy effects from planar models and (supported) nanoparticles*, Chem. Soc. Rev. 2012, 41, 8009.

⁴⁷ A. Zaleska-Medynska, M. Marchelek, M. Diak, E. Grabowska: *Noble metal-based bimetallic nanoparticles: The effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties*, Adv. Colloid Interface Sci., 2016, 229, s. 80–107.

⁴⁸ I. Fechte: *Paul Sabatier—The father of the chemical theory of catalysis*, Comptes Rendus Chim., 2016, 19, s. 1374–1381.

⁴⁹ E. Roduner: *Understanding catalysis*, Chem. Soc. Rev., 2014, 43, s. 8226–8239.

⁵⁰ F. Fischer, H. Tropsch, P. Dilthey: *Reduction of carbon monoxide to methane in the presence of various Metals*, Brennst. Chem., 1925, 6, s. 265–271.

⁵¹ F. Graf, M. Götz, M. Henel, T. Schaaf, R. Tichler: *Technoökonomische Studie von Power-to-Gas-Konzepten*,

Ir. Różnice między poszczególnymi badaniami są oczywiste. Sama identyfikacja metalu nie jest jedyną cechą determinującą aktywność katalizatora. Roduner używa przykładu złota, który jako metal szlachetny jest materiałem niereaktywnym, a zatem niekatalitycznym, jednakże jako nanozłoto, jego struktura elektronowa przypomina bardziej pojedynczy atom złota, a zatem posiada atrakcyjny potencjał katalityczny. Konkludując wielkość nanocząstek może być parametrem, który kontroluje działanie katalityczne materiału⁵².

W katalizie mają zastosowanie różne kombinacje pierwiastków. Przykładowo ruten Ru w katalizie, jest stosowany z niklem Ni, ale również z żelazem Fe czy też platyną Pt. W naturze Ru współistnieje z platyną i jest zwykle otrzymywany z rudy platyny. Ru jest metalem przejściowym z grupy VIII układu okresowego pierwiastków. Konfiguracja Ru $4d^75s^1$ w porównaniu z konfiguracją Fe $3d^64s^2$ informuje nas, że liczba elektronów d jest większa w Ru niż w Fe, ponadto efekt ekranowania wewnętrznych elektronów innych niż d jest większy dla Ru niż Fe ze względu na większą odległość od jądra powłoki 4d niż 3d. Wartościowości Ru wahają się od +1 do +8. Z kolei katalizatory niklowe mają dużą wartość, jednakże są one „delikatne, trudne do kontrolowania i niezdolne do zrównoważonej pracy”⁵³. W literaturze przedmiotu opisano różne nanotechnologie sprzężone z Ni związane z systemami opartymi na węglu, w szczególności związane z nanorurkami lub grafenem⁵⁴. Jedną z zalet katalizy Ni jest cena katalizatorów. Ceny w USD za 1 mmol substancji porównuje się jako NiCl_2 0,1 < PdCl_2 5,8 < PtCl_2 32,2 < AuCl_3 35,6 < RhCl_3 51,8⁵⁵. Wraz ze wzrostem możliwości obliczeniowych, projektowanie katalizatorów zyskało na znaczeniu, jednakże badacze zwrócili uwagę na kwestie ekonomiczne przy ich projektowaniu⁵⁶. W związku z tym, poza fizycznymi interakcjami które występują podczas łączenia metali, skutkujące efektem zespołowym i ligandowym, można zauważyć także efekt ekonomiczny. Z uwagi na fakt, że kataliza powinna być wykorzystywana w przemyśle, efekt ekonomiczny połączenia metali jest co najmniej równie ważny jak efekt zespołowy lub efekt ligandowy. Bardziej zaawansowane symulacje zostały ostatnio wykorzystane do modelowania układów katalitycznych Ru. Przykładowo, wyjątkowa wydajność osadzonych na podłożu cząstek rutenu o wielkości poniżej nanometra w katalitycznej metanizacji CO zainspirowała badania

DVGW, Bonn, Germany, 2014.

⁵² K. Ghaib, K. Nitz, F.-Z. Ben-Fares: *Chemical methanation of CO₂: A review*, ChemBioEng Rev., 2016, 3, s. 266–275.

⁵³ P. Sabatier: *Catalysis in Organic Chemistry*, Van Nostrand: New York, NY, USA, 1922.

⁵⁴ V.P. Ananikov: *Nickel: The “Spirited Horse” of Transition Metal Catalysis*, ACS Catal., 2015, 5, s. 1964–1971.

⁵⁵ P. Sabatier: *Catalysis in Organic Chemistry*, Van Nostrand: New York, NY, USA, 1922.

⁵⁶ J.K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C.H. Christensen: *Towards the computational design of solid Catalysts*, Nat. Chem., 2009, 1, s. 37–46.

teoretyczne z wykorzystaniem skupisk rutenu w fazie gazowej, w których Ru_n^+ ($n = 2-6$) jest stosowany jako system modelowy do wyjaśnienia reaktywności systemu⁵⁷.

Łączenie metali może prowadzić do powstawania stopów jednorodnych lub niejednorodnych (składających się z dwóch lub więcej faz). W przeciwieństwie do jednorodnych stopów, które są utworzone z jednorodnej fazy, niejednorodne stopy lub metale niestopowe to układy wielofazowe. Większość badanych układów katalitycznych odnosi się do jednorodnych systemów jednofazowych, jednakże niejednorodne stopy lub układy niestopowe mogą być również użytecznymi katalizatorami⁵⁸.

3.4 Gliceryna jako surowiec wyjściowy dodatków do paliw

Gliceryna to substancja chemiczna, która jak i inne alkohole jest surowcem wyjściowym w procesie produkcji bardziej złożonych produktów. Gliceryna to polialkohol, który jest uzyskiwany jako produkt uboczny hydrolizy tłuszczów do kwasów tłuszczowych, jak również podczas produkcji biodiesla z olejów roślinnych. Gliceryna jest trójwęglowym polialkoholem, bezbarwną, lepką, bezwoną, nietoksyczną oraz higroskopijną cieczą, która miesza się z wodą oraz etanolem w sposób nieograniczony⁵⁹.

Gliceryna, jako ekonomiczny i ogólnodostępny substrat, może również być potencjalnym surowcem wyjściowym w procesie syntezy licznych produktów o zdecydowanie wyższej wartości. W literaturze przedmiotu można znaleźć wiele opracowań, w których to gliceryna stanowi główny surowiec procesu, w tym: odwodnienia^{60 61}, uwodornienia^{62 63}, chlorowania^{64 65}, utleniania^{66 67}, reformingu^{68 69}, estryfikacji czy też

⁵⁷ S.M. Lang, T.M. Bernhardt, M. Krstić, V. Bonačić-Koutecký: *The origin of the selectivity and activity of ruthenium-cluster catalysts for fuel-cell feed-gas purification: A gas-phase approach*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53, s. 5467–5471.

⁵⁸ J. Polański, T. Siudyga, P. Bartczak, M. Kapkowski, W. Ambrożkiewicz, A. Nobis, R. Sitko, J. Klimontko, J. Szade, J. Lełątko: *Oxide passivated Ni-supported Ru nanoparticles in silica: A new catalyst for low-temperature carbon dioxide methanation*, *Appl. Catal. B Environ.*, 2017, 206, s. 16–23.

⁵⁹ M. Pagliaro, M. Rossi: *The future of glycerol: new uses of a versatile raw material*, RSC Green Chemistry Book Series, Cambridge, 2008, s. 1–134.

⁶⁰ M. Kapkowski, T. Siudyga, R. Sitko, J. Lełątko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, P. Bartczak, J. Polański: *Catalytic Gas-Phase Glycerol Processing over SiO₂-, Cu-, Ni- and Fe- Supported Au Nanoparticles*, *PLoS ONE*, 10(11), 2015, s. 1–15.

⁶¹ M. Massa, A. Andersson, E. Finocchio, G. Busca: *Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein over Al₂O₃-, SiO₂-, and TiO₂-supported Nb- and W-oxide catalysts*, *J. Catal.*, 307, 2013, s. 170–184.

⁶² I. Furikado, T. Miyazawa, S. Koso, A. Shima, K. Kunimoria, K. Tomishige: *Catalytic performance of Rh/SiO₂ in glycerol reaction under hydrogen*, *Green Chem.* 9, 2007, s. 582–588.

⁶³ T. Miyazawa, Y. Kusunoki, K. Kunimori, K. Tomishige: *Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C + an ion-exchange resin and its reaction mechanism*, *J. Catal.* 240, 2006, s. 213–221.

⁶⁴ B.M. Bell, J.R. Briggs, R.M. Campbell, S.M. Chambers, P.D. Gaarenstroom, J.G. Hippler, B.D. Hook, K. Kearns, J.M. Kenney, W.J. Kruper, D.J. Schreck, C.N. Theriault, C.P. Wolfe: *Glycerin as a Renewable Feedstock for Epichlorohydrin Production. The GTE Process*, *Clean Soil Air Water* 36, 2008, s. 657–661.

eteryzacji⁷⁰. W przeważającej części gliceryna jest wykorzystywana w procesie produkcji dodatków do paliw, w tym jest to surowiec wyjściowy do produkcji cyklicznych acetalu, pochodnych tert-butyłowych, jak również estrów metylowych i etylowych. Nadwyżki gliceryny mogą być także zagospodarowywane poprzez produkcję dodatków do paliw zmniejszających zawartość CO w spalinach, tzw. oksygenatów. Gliceryna służy również jako substrat w procesie wielkotonażowej produkcji rozpuszczalników, w tym: metanolu, glikolu etylenowego oraz glikolu propylenowego. Niniejszy polialkohol służy także do produkcji związków o znaczeniu przemysłowym, takich jak akroleina, epichlorohydryna, aldehyd 3-hydroksypropionowy^{71 72}. Wymienione procesy chemiczne realizowane są głównie w oparciu o reakcje katalityczne wykorzystujące metale przejściowe. W literaturze przedmiotu można również znaleźć przykłady biotechnologicznego przetwarzania glicerolu⁷³, jednakże znaczne koszty tych procesów oraz powstające w ich wyniku mieszaniny produktów skutecznie odciągają uwagę badaczy.

Degradacja naturalnego środowiska jak również zmniejszające się ilości paliw kopalnych powodują, że badacze szukają rozwiązań, które będą w przyszłości zabezpieczać dostawę energii. Firmy naftowe są aktualnie zobligowane poprzez regulacje prawne do domieszkowania paliw kopalnych biokomponentami. Ciągły wzrost zapotrzebowania na biopaliwa, spowodowany stosowaniem ich na coraz większą skalę, powoduje rozszerzanie się tego rynku. Z analiz wynika, że wielkość produkcji biodiesla w 2013r. wyniosła około 110 miliardów litrów, lecz zgodnie z przewidywaniami w 2022r. wzrośnie ona do poziomu około

⁶⁵ E. Santacesaria, R. Tesser, M. Di Serio, L. Casale, D. Verde: *New Process for Producing Epichlorohydrin via Glycerol Chlorination*, Ind. Eng. Chem. Res. 49, 2010, s. 964–970.

⁶⁶ M. Kapkowski, P. Bartczak, M. Korzec, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Lełątko, J. Polański: *SiO₂-, Cu-, and Ni-supported Au nanoparticles for selective glycerol oxidation in the liquid phase*, J. Catal. 319, 2014, s. 110–118.

⁶⁷ S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, G.J. Hutchings: *Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide*, Chem. Commun. 7, 2002, s. 696–697.

⁶⁸ J.N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic: *Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals*, Angew. Chem. Int. Ed. 46, 2007, s. 7164–7183.

⁶⁹ G.W. Huber, J.W. Shabaker, J.A. Dumesic: *Raney Ni-Sn Catalyst for H₂ Production from Biomass-Derived Hydrocarbons*, Science 300, 2003, s. 2075–2077.

⁷⁰ A.M. Ruppert, J.D. Meeldijk, B.W. Kuipers, B.H. Erné, B.M. Weckhuysen: *Glycerol Etherification over Highly Active CaO-Based Materials: New Mechanistic Aspects and Related Colloidal Particle Formation*, Chem. Eur. J. 14, 2008, s. 2016–2024.

⁷¹ M. Pagliaro, M. Rossi: *The future of glycerol: new uses of a versatile raw material*, RSC Green Chemistry Book Series, Cambridge, 2008, s. 1–134.

⁷² M. Kapkowski, W. Ambrożkiewicz, T. Siudyga, R. Sitko, J. Szade, J. Klimontko, K. Balin, J. Lełątko, J. Polański: *Nano silica and molybdenum supported Re, Rh, Ru or Ir nanoparticles for selective solvent-free glycerol conversion to cyclic acetals with propanone and butanone under mild conditions*, Appl. Catal. B 202, 2017, s. 335–345.

⁷³ J.E. Vancauwenberge, P.J. Slininger, R.J. Bothast: *Bacterial conversion of glycerol to beta-hydroxypropionaldehyde*, Appl. Environ. Microbiol. 56, 1990, s. 329–332.

141 miliardów litrów⁷⁴. Biodiesel w porównaniu z olejem napędowym, który posiada zbliżone właściwości, uważany jest za bardziej korzystną alternatywę ze względu na takie jego cechy jak odnawialność, biodegradowalność i nietoksyczność^{75 76}. Zwiększający się popyt jak i podaż biodiesla powoduje powstawanie znacznych ilości gliceryny, która nie może być dodawana bezpośrednio do paliwa ze względu na jej rozkład i polimeryzację powodujące problemy w pracy silnika. Koszt technicznej gliceryny w 2017r. znajdował się w przedziale 280-300 EUR netto za 1 tonę, a prognozy sugerują, że jej ceny będą spadać. Przekształcenie gliceryny w jej pochodne takie jak cykliczne acetale, estry czy też etery pozwala na zarówno jej utylizację, zwiększenie ceny jako produktu oraz podwyższenie parametrów paliwa. Wielość możliwości przekształcenia gliceryny w różne typy dodatków, skutkuje możliwością modyfikacji takich cech istotnych dla paliwa jak: lepkość, gęstość, punkt zapłonu, liczba oktanowa lub cetanowa, wielkość emisji cząstek stałych^{77 78 79 80}. Domieszkowanie paliwa ma na celu ochronę elementów silnika przed ich zużywaniem się, w tym przykładowo takich elementów silników tłokowych z zapłonem iskrowym jak panewki, korbowód czy łożysko wału korbowego, z kolei w silnikach wysokoprężnych obniżenie hałaśliwości silnika czy też opóźnienie zanieczyszczania się dysz wtryskiwaczy. Właściwa kompozycja mieszanki paliwowej skutkuje zarówno redukcją ilości szkodliwych stuków w silniku, jak również pozwala na dłuższe magazynowanie paliwa poprzez ograniczenie tworzenia się osadów i gum⁸¹.

⁷⁴ A.R. Trifoi, P.Ş. Agachi, T. Pap: *Glycerol acetals and ketals as possible diesel additives. A review of their synthesis protocols*, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 62, 2016, s. 804–814.

⁷⁵ F. Bär, H. Hopf, M. Knorr, O. Schröder, J. Krahl: *Effect of hydrazides as fuel additives for biodiesel and biodiesel blends on NOx formation*, *Fuel* 180, 2016, s. 278–283.

⁷⁶ I. Agirre, M.B. Güemez, A. Ugarte, J. Requies, V.L. Barrio, J.F. Cambra, P.L. Arias: *Glycerol acetals as diesel additives: Kinetic study of the reaction between glycerol and acetaldehyde*, *Fuel Process. Technol.* 116, 2013, s. 182–188.

⁷⁷ F. Bär, H. Hopf, M. Knorr, O. Schröder, J. Krahl: *Effect of hydrazides as fuel additives for biodiesel and biodiesel blends on NOx formation*, *Fuel* 180, 2016, s. 278–283.

⁷⁸ I. Agirre, M.B. Güemez, A. Ugarte, J. Requies, V.L. Barrio, J.F. Cambra, P.L. Arias: *Glycerol acetals as diesel additives: Kinetic study of the reaction between glycerol and acetaldehyde*, *Fuel Process. Technol.* 116, 2013, s. 182–188.

⁷⁹ M.S. Khayoon, A. Abbas, B.H. Hameed, S. Triwahyono, A.A. Jalil, A.T. Harris, A.I. Minett: *Selective Acetalization of Glycerol with Acetone Over Nickel Nanoparticles Supported on Multi-Walled Carbon Nanotubes*, *Catal. Lett.* 144, 2014, s. 1009–1015.

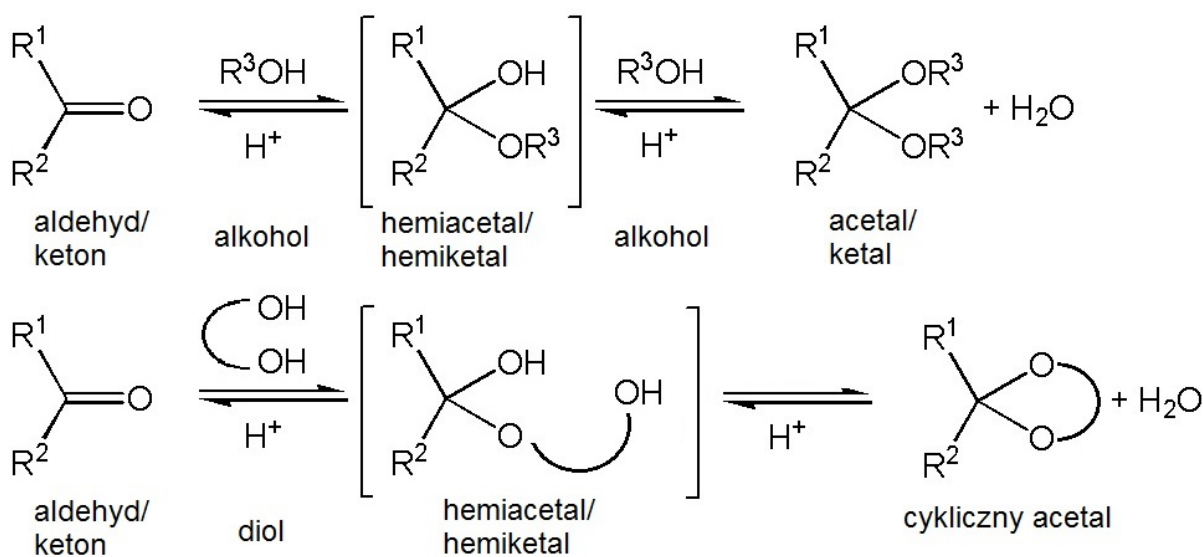
⁸⁰ B. Malleshham, P. Sudarsanam, B.M. Reddy: *Eco-friendly synthesis of bio-additive fuels from renewable glycerol using nanocrystalline SnO₂-based solid acids*, *Catal. Sci. Technol.* 4, 2014, s. 803–813.

⁸¹ M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra: *Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels*, *Green Chem.* 16, 2014, s. 516–547.

3.5 Acetale – synteza i zastosowanie

Acetale to grupa związków organicznych posiadające dwie grupy eterowe przyłączone do jednego atomu węgla. Acetale można otrzymać w wyniku przeprowadzenia różnych reakcji, w tym m. in.: syntezy związków karbonylowych z alkoholami, syntezy z eterów winylowych bądź allilowych, czy też addycji fenoli do eterów allilowych⁸². Z uwagi na obszar badań, w niniejszej pracy zostanie omówiona metoda otrzymywania acetali w wyniku reakcji związku karbonylowego z alkoholem.

Jedną z metod otrzymywania acetali jest reakcja związku karbonylowego (aldehydu bądź ketonu) z alkoholem lub diolem w obecności katalizatora kwasowego. Acetale, które zostały otrzymane w wyniku reakcji ketonu z alkoholem są nazywane ketalami. W wyniku reakcji związku karbonylowego z jedną cząsteczką alkoholu powstaje produkt pośredni zwany hemiacetalem, natomiast w wyniku reakcji związku karbonylowego z diolem produktem końcowym jest cykliczny acetal. W tego typu reakcjach chemicznych produkt uboczny to woda, co jest zgodne z zasadami zielonej chemii. Schemat reakcji tworzenia acetali/ ketalu oraz cyklicznych acetali przedstawiono na rysunku 1.

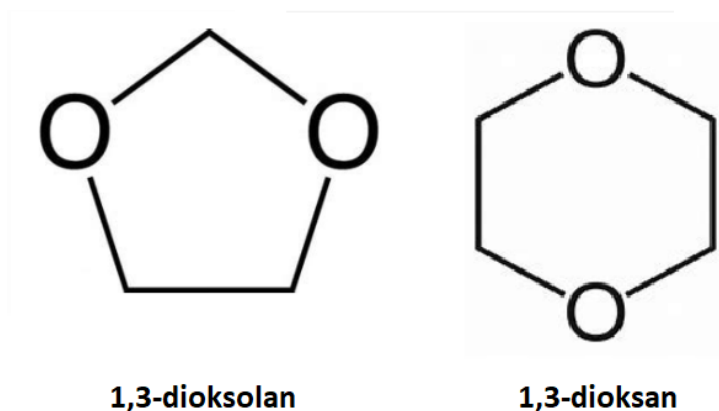


R¹-R³ - wodór, alkil, aryl, heteroaryl

Rys. 1. Reakcja tworzenia acetali/ ketalu oraz cyklicznych acetali.

⁸² S. Krompiec, M. Penkala, K. Szczubiałka, E. Kowalska: *Transition metal compounds and complexes as catalysts in synthesis of acetals and orthoesters: Theoretical, mechanistic and practical aspects*, Coord. Chem. Rev. 256, 2012, s. 2057-2096.

Cykliczne acetale syntetyzuje się w dwuetapowym procesie równowagowym. Proces ten zależy zarówno od efektów elektronowych, jak i sterycznych. Niniejsza reakcja powinna być prowadzona w środowisku kwasowym oraz polarnym. Takie warunki wpływają pozytywnie na proces protonowania hemiacetalu, dzięki czemu następuje również stabilizacja nowo utworzonego kationu. Powstawanie kationu z hemiacetalu jest etapem limitującym całego procesu, ponieważ tworzenie wiązania C-O, a tym samym zamknięcie pierścienia, jest kinetycznie preferowane⁸³. Liczba wiązań C-O w pierścieniu cyklicznego acetalu zależy od użytego w reakcji polialkoholu. W przypadku, gdy substratem niniejszej reakcji jest glicerol, produktami mogą być 1,3-dioksolan oraz 1,3-dioksan, które to w swojej strukturze posiadają odpowiednio pierścień pięcio- i sześciocłonowy (rysunek 2).



Rys. 2. Wzory strukturalne związków: 1,3-dioksolan oraz 1,3-dioksan.

Produktem reakcji acetalizacji jest zazwyczaj mieszanina, w której stosunek konkretnych produktów zależy od warunków prowadzenia reakcji takich jak temperatura, stosunku ilościowego użytych substratów, rozpuszczalnika, jak i użytego katalizatora⁸⁴.

Proces acetalizacji początkowo był prowadzony w obecności katalizatorów homogenicznych, w obecności mocnych kwasów jak HCl, H₃PO₄, H₂SO₄, HF, kwasów Lewisa (np.: ZnCl₂), jak również kwasów organicznych (np.: kwas p-toluenosulfonowy). Niniejsze substancje są zarówno dostępne w sprzedaży, jak i pozwalają uzyskać wydajność do 90%, jednakże konieczność neutralizacji pH produktu oraz niezbędność jego oczyszczania

⁸³ S. Shi, H. Gao, G. Wu, J. Nie: *Cyclic acetals as coinitiator for bimolecular photoinitiating systems*, Polymer (Guildf), vol. 48, no. 10, 2007, s. 2860-2865.

⁸⁴ A. R. Trifoi, P. Ş. Agachi, T. Pap: *Glycerol acetals and ketals as possible diesel additives. A review of their synthesis protocols*, Renew. Sustain. Energy Rev., vol. 62, 2016, s. 804-814.

obniżała atrakcyjność tejże metody⁸⁵. Korzystne właściwości kwasowych katalizatorów heterogenicznych przyciągnęły uwagę badaczy, dzięki czemu zaczęto testować układy złożone z tlenków metali (Al₂O₃, SnO₂, TiO₂), zeolitów, glinokrzemianów oraz różnorodnych kombinacji nanocząstek na odpowiednich nośnikach⁸⁶. W dalszym ciągu prowadzone są badania w zakresie katalizy heterogenicznej w niniejszym obszarze, jednakże to nanoukłady wydają się wzbudzać największe zainteresowanie.

Acetale jako grupa związków organicznych jest znana od początku istnienia tej gałęzi chemii, dlatego też liczba ich zastosowań jest bardzo duża. Acetale mogą mieć zastosowanie w syntezie organicznej jako zabezpieczone formy aldehydów, ketonów, alkoholi czy fenoli. Zarówno ich zabezpieczanie, jak i odbezpieczanie następuje w łagodnych warunkach prowadzenia reakcji, dlatego też acetale mają szczególne znaczenie w przypadku cząsteczek biologicznie czynnych, takich jak np.: środki farmaceutyczne⁸⁷. Acetale mają również istotne znaczenie podczas wieloetapowych syntez, ze względu na niejednokrotną konieczność zabezpieczenia reaktywnych grup funkcyjnych na poszczególnych etapach syntezy⁸⁸. Acetale mają także zastosowanie w przemyśle perfumeryjnym jako substancja zapachowa w kosmetykach⁸⁹ oraz w przemyśle spożywczym jako substancja smakowa jak i zapachowa w żywności⁹⁰. Związki te oraz ich pochodne mają również zastosowanie jako dodatki do paliw, wpływając korzystnie na jego lepkość, w szczególności w produkcji biodiesla^{91 92}. Oprócz wymienionych, acetale mają także zastosowanie jako środki odstraszające owady^{93 94}, środki ochrony roślin, czy też pestycydy⁹⁵.

W zależności od tego jakie zastosowano substraty, cykliczne acetale mogą także posiadać interesujące właściwości. Cechy takie jak biokompatybilność, biodegradowalność

⁸⁵ M. R. Nanda, Y. Zhang, Z. Yuan, W. Qin, H. S. Ghaziaskar, C. Xu: *Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review*, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 56, no.1, 2016, s. 1022-1031.

⁸⁶ A. R. Trifoi, P. Ş. Agachi, T. Pap: *Glycerol acetals and ketals as possible diesel additives. A review of their synthesis protocols*, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 62, 2016, s. 804-814.

⁸⁷ M. J. Ashton, C. Lawrence, J. A. Karlsson, K. A. J. Stuttle, C. G. Newton, B. Y. J. Vacher, S. Webber, M. J. Withnall: *Anti-inflammatory 17β-Thioalkyl-16α,17α-ketal and -acetal Androstanes: A New Class of Airway Selective Steroids for the Treatment of Asthma*, *J. Med. Chem.* 39, 1996, s. 4888-4896.

⁸⁸ C. Yuan, L. Yang, G. Yue, T. Yu, W. Zhong, B. Liu: *A-based promoted deprotection of 1,3-dioxolanes to ketones*, *Tetrahedron Letters* 53, 2012, s. 6972-6976.

⁸⁹ K. Ishida, T. Aida, U.S. Patent 8236970B2, 2012.

⁹⁰ K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg: *Common fragrances and flavour materials*, 2nd edn. VCH, New York.

⁹¹ E. Oprescu, E. Stepan, R. Dragomir, A. Radu, P. Rosca: *Fuel Processing Technology*, 110, 2013, s. 214-217.

⁹² M. B. Gumez, J. Requies, I. Agirre, P. L. Arias, V. L. Barrio, J. F. Cambra, *Chem. Eng. J.* 228, 2013, s. 300-307.

⁹³ F. Bencsits, U. S. Patent 20050249767, 2005.

⁹⁴ M. A. Scialdone, A. Y. Liao, U. S. Patent 7776912B2, 2010.

⁹⁵ M. G. Smith, W. C. Lo, W. Jacks, S. Moore, D. J. Pernich, M. V. Subramanian, J. A. Turner: *Diaryloxyacetate herbicides*, *Pest Management Science* 59, 2003, s. 107-113.

oraz nietoksyczność sprawiają, że cykliczne acetale mogą mieć zastosowanie jako biomateriały⁹⁶, hydrożele⁹⁷, czy też farmaceutyki⁹⁸. Substancje te mają również zastosowanie jako rozpuszczalniki przyjazne środowisku, co jest zgodne z postulatami zielonej chemii⁹⁹.

Wśród cyklicznych acetali znajduje się szczególnie interesujący: (2,2-dimetylo-1,3-dioksolan-4-yl)metanol, znany również pod nazwą solketal. Solketal jest pochodną gliceryny oraz posiada w swojej strukturze pięciocłonowy pierścień. Solketal służy jako odczynnik w syntezie organicznej, rozpuszczalnik, plastyfikator, substancja sprzęgająca oraz dodatek do biopaliw. Jako dodatek do biopaliw przyczynia się do zmniejszenia emisji CO, sadzy oraz węglowodorów, jak również pozytywnie wpływa na płynność paliwa. Solketal dodany do paliwa stabilizuje reakcję utleniania, działa przeciwstukowo oraz podnosi liczbę oktanową¹⁰⁰
101 102.

Istnieją różne rodzaje dodatków do paliw, jednakże do podstawowych należą: wzmacniacze wydajności paliwa i stabilizatory paliwa. Dodatki do paliwa poprawiające wydajność mają na celu poprawę możliwości silnika pojazdu podczas jego pracy lub użytkowania. Stabilizatory paliwa są zaprojektowane tak, aby utrzymać paliwo w stanie funkcjonalnym, gdy jest przechowywane przez długi czas bez użycia.

Oprócz już wymienionych podstawowych rodzajów dodatków do paliw możemy także wyróżnić:

- środki czyszczące do układu paliwowego, mające na celu usuwanie węgla i innych nagromadzeń z układu paliwowego, w konsekwencji pomagają one w ogólnej wydajności samochodu,

⁹⁶ E. E. Falco, M. Patel, J. P. Fisher: *Recent developments in cyclic acetal biomaterials for tissue engineering applications*, Pharm. Res., vol. 25, no. 10, 2008, s. 2348-2356.

⁹⁷ S. Kaihara, S. Matsumura, J. P. Fisher: *Synthesis and characterisation of cyclic acetal based degradable hydrogels*, Eur. J. Pharm. Biopharm., vol. 68, no. 1, 2008, s. 67-73.

⁹⁸ M. R. Nanda, Y. Zhang, Z. Yuan, W. Qin, H. S. Ghaziaskar, C. Xu: *Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review*, Renew. Sustain. Energy Rev., vol. 56, no.1, 2016, s. 1022-1031.

⁹⁹ L. Moity at al.: *Glycerol acetals and ketals as bio-based solvents: positioning in Hansen and COSMO-RS spaces volatility and stability towards hydrolysis and autoxidation*, Green Chem., vol. 17, no. 3, 2015, s. 1779-1792.

¹⁰⁰ L. Moity at al.: *Glycerol acetals and ketals as bio-based solvents: positioning in Hansen and COSMO-RS spaces volatility and stability towards hydrolysis and autoxidation*, Green Chem., vol. 17, no. 3, 2015, s. 1779-1792.

¹⁰¹ W. O. Samoilov, D. N. Ramazanov, A. I. Nekhaev, A. L. Maximov, L. N. Bagdasarov: *Heterogeneous catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additives*, Fuel, vol. 172, 2016, s. 310-319.

¹⁰² M. R. Nanda, Y. Zhang, Z. Yuan, W. Qin, H. S. Ghaziaskar, C. Xu: *Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review*, Renew. Sustain. Energy Rev., vol. 56, no.1, 2016, s. 1022-1031.

- środki czyszczące do wtrysku paliwa, mające na celu usuwanie węgla, który nagromadził się na wtryskiwaczach paliwa, co może mieć negatywny wpływ na przebieg gazu.
- dodatki do paliwa oszczędzające jego zużycie,
- dodatki do układu chłodzenia¹⁰³.

¹⁰³ <https://www.geico.com/living/driving/auto/auto-care/fuel-additives/>; data dostępu 14.09.2021.

4. Badania własne

4.1. Projektowanie układów nanokatalitycznych

Nanokatalizatory metali szlachetnych osadzonych na różnych nośnikach są stosowane i szeroko opisane w literaturze przedmiotu. W literaturze przedmiotu można również znaleźć opisy podobnych katalizatorów heterogenicznych, jakie zastosowałam w badaniach własnych.

Katalizator Re/SiO₂ był stosowany w wielu procesach chemicznych w tym w reakcji konwersji glicerolu do cyklicznych acetalu¹⁰⁴. Wysoka aktywność Ru w procesach chemicznych była i jest przyczyną badania tego metalu przez wielu naukowców. Ru/SiO₂ był badany jako potencjalny katalizator procesu metanizacji tlenków węgla^{105 106}, otrzymywania gazu syntezowego z metanu^{107 108 109}, uwodornienia etanu¹¹⁰, uwodornienia pochodnych butanu¹¹¹, uwodornienia benzenu^{112 113}. Ru/SiO₂ był również badany w reakcji hydrolizy glicerolu^{114 115}, konwersji glukozy¹¹⁶ oraz utlenianiu aniliny¹¹⁷. Katalizator Ir/SiO₂ był także wykorzystywany w wielu reakcjach katalitycznych, w tym w reakcji utleniania aldehydu

¹⁰⁴ M. Kapkowski, W. Ambrożkiewicz, T. Siudyga, R. Sitko, J. Szade, J. Klimontko, K. Balin, J. Lełątko, J. Polański: *Nano silica and molybdenum supported Re, Rh, Ru or Ir nanoparticles for selective solvent-free glycerol conversion to cyclic acetals with propanone and butanone under mild conditions*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 2017, s. 335-345.

¹⁰⁵ I. G. Bajusz and J. G. Goodwin: *Hydrogen and temperature effects on the coverages and activities of surface intermediates during methanation on Ru/SiO₂*, *J. Catal.*, vol. 169, no. 1, 1997, s. 157–165.

¹⁰⁶ Y. H. Kim, S. D. Yim, and E. D. Park: *Selective CO oxidation in a hydrogen-rich stream over Ru/SiO₂*, *Catal. Today*, vol. 185, no. 1, 2012, s. 143–150.

¹⁰⁷ A. Guerrero-Ruiz, P. Ferreira-Aparicio, M. B. Bachiller-Baeza, and I. Rodríguez-Ramos: *Isotopic tracing experiments in syngas production from methane on Ru/Al₂O₃ and Ru/SiO₂*, vol. 46, no. 2–3, 1998, s. 99–105.

¹⁰⁸ W. Z. Weng, Q. G. Yan, C. R. Luo, Y. Y. Liao, and H. L. Wan: *The concentration of oxygen species over SiO₂-supported Rh and Ru catalysts and its relationship with the mechanism of partial oxidation of methane to synthesis gas*, *Catal. Letters*, vol. 74, no. 1, 2001, s. 37–43.

¹⁰⁹ Q. G. Yan et al.: *Partial oxidation of methane to H₂ and CO over Rh/SiO₂ and Ru/SiO₂ catalysts*, *J. Catal.*, vol. 226, no. 2, 2004, s. 247–259.

¹¹⁰ B. Chen and J. G. Goodwin: *Isotopic transient analysis of ethane hydrogenolysis on Ru/SiO₂*, *J. Catal.*, vol. 154, no. 1, 1995, s. 1–10.

¹¹¹ E. Rodriguez, M. Leconte, and J. M. Basset: *Homologation and hydrogenolysis of linear and branched butenes and butanes on Ru/SiO₂ catalysts*, *J. Catal.*, vol. 131, no. 2, 1991, s. 457–481.

¹¹² T. Lopez, A. Lopez-Gaona, and R. Gomez: *Synthesis, characterization and activity of Ru/SiO₂ catalysts prepared by the sol-gel method*, *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 110, 1989, s. 170–174.

¹¹³ E. V. Spinacé and J. M. Vaz: *Liquid-phase hydrogenation of benzene to cyclohexene catalyzed by Ru/SiO₂ in the presence of water-organic mixtures*, *Catal. Commun.*, vol. 4, no. 3, 2003, s. 91–96.

¹¹⁴ I. G. Bajusz and J. G. Goodwin: *Hydrogen and temperature effects on the coverages and activities of surface intermediates during methanation on Ru/SiO₂*, *J. Catal.*, vol. 169, no. 1, 1997, s. 157–165.

¹¹⁵ Y. H. Kim, S. D. Yim, and E. D. Park: *Selective CO oxidation in a hydrogen-rich stream over Ru/SiO₂*, *Catal. Today*, vol. 185, no. 1, 2012, s. 143–150.

¹¹⁶ E. P. Maris, W. C. Ketchie, V. Oleshko, and R. J. Davis: *Metal particle growth during glucose hydrogenation over Ru/SiO₂ evaluated by X-ray absorption spectroscopy and electron microscopy*, *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 15, 2006, s. 7869–7876.

¹¹⁷ G. R. Reddy and V. V. Mahajani: *Insight into Wet Oxidation of Aqueous Aniline over a Ru/SiO₂ Catalyst*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 19, 2005, s. 7320–7328.

crotonowego^{118 119}, uwodornienia aldehydu cynamonowego¹²⁰, 4-fenyl-3-buten-2-onu¹²¹, czy też glicerolu¹²².

W celu przeprowadzenia badań opisanych w niniejszej pracy w pierwszym etapie otrzymałam bibliotekę nanokatalizatorów Re, Ru, Os, Mo oraz Ir na krzemionce. W kolejnym etapie, po uzyskaniu satysfakcjonujących wyników, wykonałam i opisałam nanokatalizatory Re domieszkowanego Os, Mo, Ru lub Ir. Nanocząstki wybranych metali nanosiłam na amorficzną krzemionkę. Zarówno syntezę jak i aktywność katalityczną poszczególnych układów opisałam w kolejnych rozdziałach.

4.2 Preparatyka mono- i bimetalicznych katalizatorów na krzemionce

Nanokatalizatory krzemionkowe Re mono- lub bimetaliczne zostały domieszkowane Os, Mo, Ru lub Ir oraz przygotowane według zoptymalizowanych przeze mnie procedur. Nośnik krzemionkowy otrzymywano metodą Stöbera¹²³ z ortokrzemianu tetraetylu (TEOS), który dodano do mieszaniny metanolu i wodnego roztworu amoniaku¹²⁴. Mieszaninę poddano działaniu ultradźwięków, następnie zatężono, wysuszono i zredukowano w atmosferze wodoru w 500°C.

¹¹⁸ R. Shibuya, M. A. Ohshima, H. Kurokawa, and H. Miura: *Influence of calcination temperatures on iridium dispersion and hydrogenation activity in silica-supported iridium catalysts*, Bull. Chem. Soc. Jpn., vol. 83, no. 6, 2010, s. 732–734.

¹¹⁹ X. Hong, B. Li, Y. Wang, J. Lu, G. Hu, and M. Luo: *Stable Ir/SiO₂ catalyst for selective hydrogenation of crotonaldehyde*, Appl. Surf. Sci., vol. 270, 2013, s. 388–394.

¹²⁰ H. Rojas, G. Díaz, J. J. Martínez, C. Castañeda, A. Gómez-Cortés, and J. Arenas- Alatorre: *Hydrogenation of α,β -unsaturated carbonyl compounds over Au and Ir supported on SiO₂*, J. Mol. Catal. A Chem., vol. 363–364, 2012, s. 122–128.

¹²¹ H. Rojas, G. Díaz, J. J. Martínez, C. Castañeda, A. Gómez-Cortés, and J. Arenas- Alatorre: *Hydrogenation of α,β -unsaturated carbonyl compounds over Au and Ir supported on SiO₂*, J. Mol. Catal. A Chem., vol. 363–364, 2012, s. 122–128.

¹²² Y. Amada, H. Watanabe, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Okumura, and K. Tomishige: *Structure of ReOx Clusters Attached on the Ir Metal Surface in Ir-ReOx/SiO₂ for the Hydrogenolysis Reaction.*, J. Phys. Chem. C, vol. 116, no. 44, 2012, s. 23503–23514.

¹²³ W. D. Wei, B. C. Sweeny, J. Qiu, J. S. DuChene: *Metallic nanostructures for catalytic applications*, [w:] Yujie Xiong, Xianmao Lu (Eds.): *Metallic Nanostructures: From Controlled Synthesis to Applications*, Springer Inc., New York, 2015, s. 243–271.

¹²⁴ H. Okudera, A. Hozumi: *Thin Solid Films*, 434, 2003, s. 62–68.



Zdjęcie 1. Mieszanina reakcyjna: 1500 mL roztworu bezwodnego metanolu z 528 mL 25% wag. roztworu amoniaku oraz 100 mL ortokrzemianu tetraetylu.

Procedura preparatyki nanokatalizatorów przebiegała następująco: roztwór bezwodnego metanolu zmieszano z roztworem amoniaku. Po 10 minutach mieszania do mieszaniny reakcyjnej dodawano ortokrzemianu tetraetylu, którą następnie mieszano przez 3 godziny w temperaturze pokojowej. Zawiesinę krzemionki koloidalnej odwirowano i przemyto wodą destylowaną w łaźni ultradźwiękowej, aż do uzyskania obojętnego pH (pH ustalono za pomocą uniwersalnego papierka wskaźnikowego). Roztwór prekursora zawierający Re lub Re z Os, Mo, Ru lub Ir w dejonizowanej wodzie dodawano kroplami do otrzymanego nośnika - krzemionki zol-żelowej, a następnie całość mieszano przez 30 minut. Otrzymaną mieszaninę suszono w 60-90°C przez około 4 godziny w ciemności, a następnie rozdrobniono w moździerzu i przesiano przez sito.

W tabeli 1 zostały przedstawione wykonane preparaty katalizatorów osadzonych na SiO_2 z wyszczególnieniem zastosowanych reagentów.

Tab. 1. Wykonane preparaty katalizatorów osadzonych na SiO₂.

Katalizator	Reagent chemiczny				
	HReO ₃	RuCl ₃	IrCl ₃	H ₂ MoO ₄	OsCl ₃
1,0% Re/SiO ₂	0,4498 cm ³	-	-	-	-
1,0% Ru/SiO ₂	-	0,680 g	-	-	-
1,0% Ir/SiO ₂	-	-	0,477 g	-	-
1,0% Mo/SiO ₂	-	-	-	0,49 g	-
1,0% Os/SiO ₂	-	-	-	-	0,45 g
1,0% ReRu(1:1)/SiO ₂	0,2249 cm ³	0,340 g	-	-	-
1,0% ReIr(1:1)/SiO ₂	0,2249 cm ³	-	0,238 g	-	-
1,5% ReMo(2:1)/SiO ₂	0,2249 cm ³	-	-	0,37g	-
1,0% ReOs(1:1)/SiO ₂	0,2249 cm ³	-	-	-	0,23 g



Zdjęcie 2: Wyszuszony produkt reakcji – niezredukowany katalizator.

Redukcję katalizatora przeprowadzono w piecu w atmosferze wodoru w temperaturze 500°C przez 4 godziny¹²⁵.

4.3 Badania właściwości chemicznych wytworzonych katalizatorów

Analizę chemiczną wytworzonych katalizatorów przeprowadzono za pomocą spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (EDXRF), do tego celu użyto spektrometru Epsilon 3 (Panalytical, Almelo, Holandia) z rodową lampą rentgenowską. Urządzenie to obsługiwano przy maksymalnym napięciu 30 keV i maksymalnej mocy 9 W. Spektrometr jest wyposażony w chłodzony termoelektrycznie krzemowy detektor (SDD) z okienkiem berylowym 8 µm i rozdzielczością od 135 eV do 5,9 keV. Analizę ilościową przeprowadzono przy użyciu oprogramowania Omnian w oparciu o metodę podstawowych parametrów i odpowiednich warunków pomiaru.

W celu określenia cech strukturalnych badanych próbek wykonano eksperymenty dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Do badań użyto dyfraktometru o wysokiej rozdzielczości (PANalytical Empyrean) wykorzystującego promieniowanie rentgenowskie emitowane przez lampę miedzianą, wyposażonego w detektor PIXcel. Analizę faz przeprowadzono za pomocą programu komputerowego "X'Pert High Score Plus", wykorzystując dane z bazy danych ICDD PDF-4.

Badania transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) były wykonane z zastosowaniem mikroskopu JEOL o wysokiej rozdzielczości (HRTEM) JEM 3010 pracującego przy napięciu 300 kV i wyposażonego w kamerę Gatan 2k x 2k Orius 833SC200D CCD. Próbki zawieszono w izopropanolu, a otrzymane materiały osadzono na siatce miedzianej, która została pokryta amorficznym filmem węglowym standaryzowanym do obserwacji TEM.

Powstałe mono- i bimetaliczne katalizatory na nośniku krzemionkowym badano przy użyciu spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich (XPS), za pomocą spektrometru fotoelektronowego Prevac/VGScienta. Zastosowano monochromatyczne promieniowanie rentgenowskie Al K_α ($h\nu = 1486,8$ eV) w celu uzyskania widm fotoelektronowych poziomów podstawowych określonych pierwiastków. Strukturę otrzymanych multipletów XPS

¹²⁵ M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154-167.

analizowano za pomocą programu Multipak z Physical Electronics. Badania wykonanych przeze mnie preparatów katalizatorów wykonane zostały we współpracujących zespołach:

- Zakład Fizyki Ciała Stałego, Uniwersytet Śląski w Katowicach,
- Zakład Chemii Analitycznej, Uniwersytet Śląski w Katowicach,
- Zakład Badań Strukturalnych w Śląskim Międzyuczelnianym Centrum Edukacji i Badań Interdyscyplinarnych,
- Dr Tomasz Siudyga, Wydział Chemii, Politechnika Śląska w Gliwicach.

4.4 Struktura wytworzonych katalizatorów na podstawie wyników EDXRF

Analizę chemiczną wytworzonych katalizatorów przeprowadzono za pomocą spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (EDXRF), którą to przedstawiono w tabeli 2.

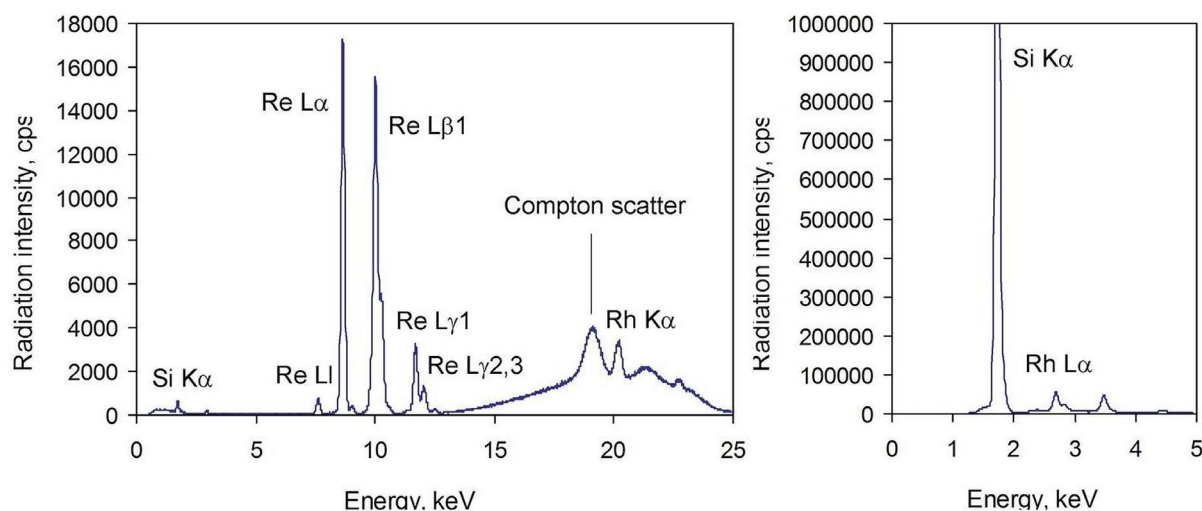
Tab. 2. Analiza ilościowa widm EDXRF katalizatorów osadzonych na SiO₂¹²⁶.

Katalizator	Pierwiastek chemiczny [wt%]				
	Re	Ru	Ir	Mo	Os
1,0% Re/SiO ₂	0,95 +/- 0,019	-	-	-	-
1,0% Ru/SiO ₂	-	1,12 +/- 0,023	-	-	-
1,0% Ir/SiO ₂	-	-	0,98 +/- 0,023	-	-
1,0% Mo/SiO ₂	-	-	-	0,87 +/- 0,055	-
1,0% Os/SiO ₂	-	-	-	-	1,09 +/- 0,041
1,0% ReRu(1:1)/SiO ₂	0,55 +/- 0,012	0,56 +/- 0,010	-	-	-
1,0% ReIr(1:1)/SiO ₂	0,53 +/- 0,010	-	0,49 +/- 0,016	-	-
1,5% ReMo(2:1)/SiO ₂	1,07 +/- 0,066	-	-	0,50 +/- 0,029	-
1,0% ReOs(1:1)/SiO ₂	0,84 +/- 0,050	-	-	-	0,56 +/- 0,031

Widma EDXRF wytworzonych katalizatorów charakteryzowały się wysokim natężeniem Si (pik K α przy 1,74 keV), a także posiadały kilka pików nanocząstek Re, Mo i Os. Widmo EDXRF Re/SiO₂ miało kilka pików linii emisyjnych L, która odpowiadała krawędzi L3 (Re L α i L β przy 8,65, 7,60 keV), krawędzi L2 (Re L β 1 i L γ 1 na 10,01, 11,69 keV) i krawędzi L1 (L γ 2,3 przy 12,08 keV). Widmo EDXRF katalizatora 1,0% Re/SiO₂

¹²⁶ M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154-167.

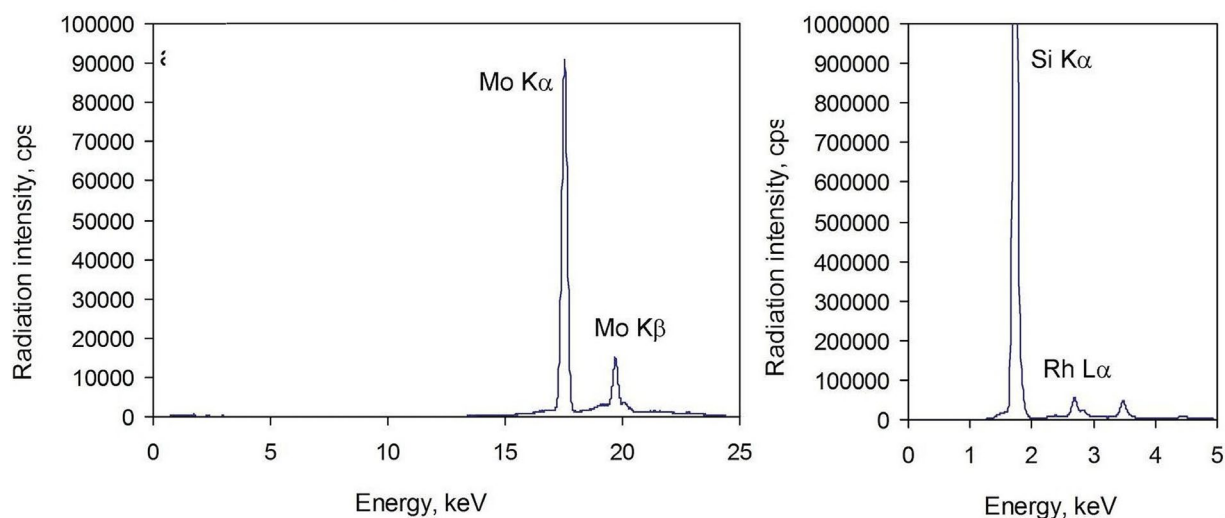
wykonane za pomocą rodowej lampy rentgenowskiej pracującej przy 30kV podczas oznaczania Re oraz 5kV podczas oznaczania Si zostało przedstawione na rysunku 3.



Rys. 3. Widmo EDXRF katalizatora 1,0% Re/SiO₂ które zostały wykonane za pomocą Rh lampy rentgenowskiej pracującej przy 30 kV (oznaczenie Re) i 5 kV (oznaczenie Si)¹²⁷.

Widmo EDXRF katalizatora Mo/SiO₂ miało dwa piki Mo K α i Mo K β o wysokiej intensywności przy 17,48 i 19,61 keV. Widmo EDXRF 1,0% Mo/SiO₂ zostało wykonane za pomocą rodowej lampy rentgenowskiej pracującej przy 30kV podczas oznaczania Mo oraz 5kV podczas oznaczania Si zostało przedstawione na rysunku 4.

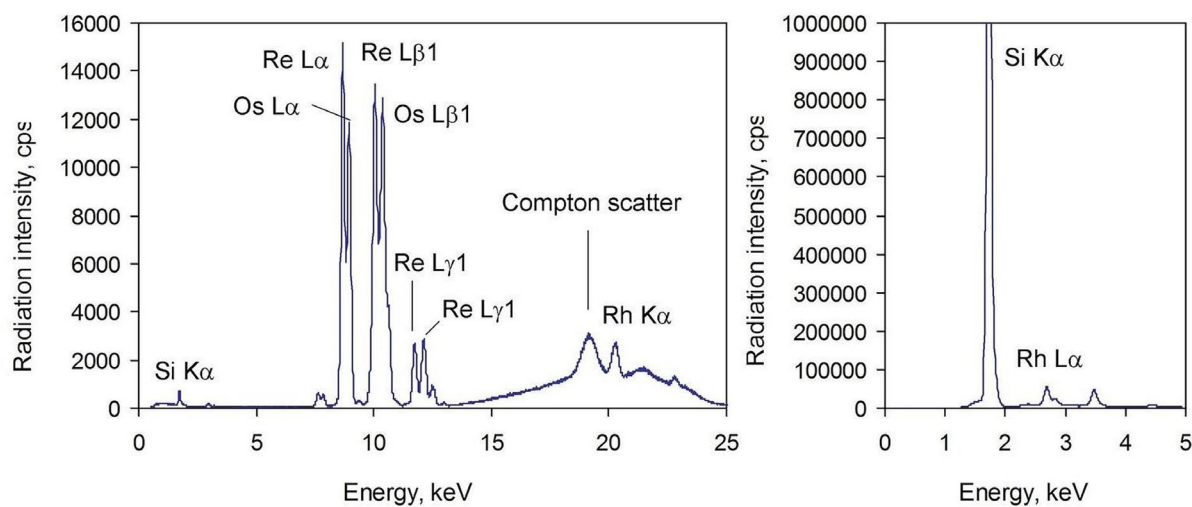
¹²⁷ M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154-167.



Rys. 4. Widmo EDXRF katalizatora 1,0% Mo/SiO₂ które zostały wykonane za pomocą Rh lampy rentgenowskiej pracującej przy 30 kV (oznaczenie Mo) i 5 kV (oznaczenie Si)¹²⁸.

Widma katalizatorów, które zawierały nanocząstki Re i Os (katalizator 1,0% ReOs(1:1)/SiO₂) miały piki obu pierwiastków Re (L α , L β 1 i L γ 1 przy 8,65, 10,01 i 11,69 keV) oraz Os (L α , L β 1 i L γ 1 przy 8,91, 10,35 i 12,09 keV). Widmo EDXRF 1,0% ReOs(1:1)/SiO₂ zostało wykonane za pomocą rodowej lampy rentgenowskiej pracującej przy 30kV podczas oznaczania Re i Os oraz 5kV podczas oznaczania Si co zostało przedstawione na rysunku 5.

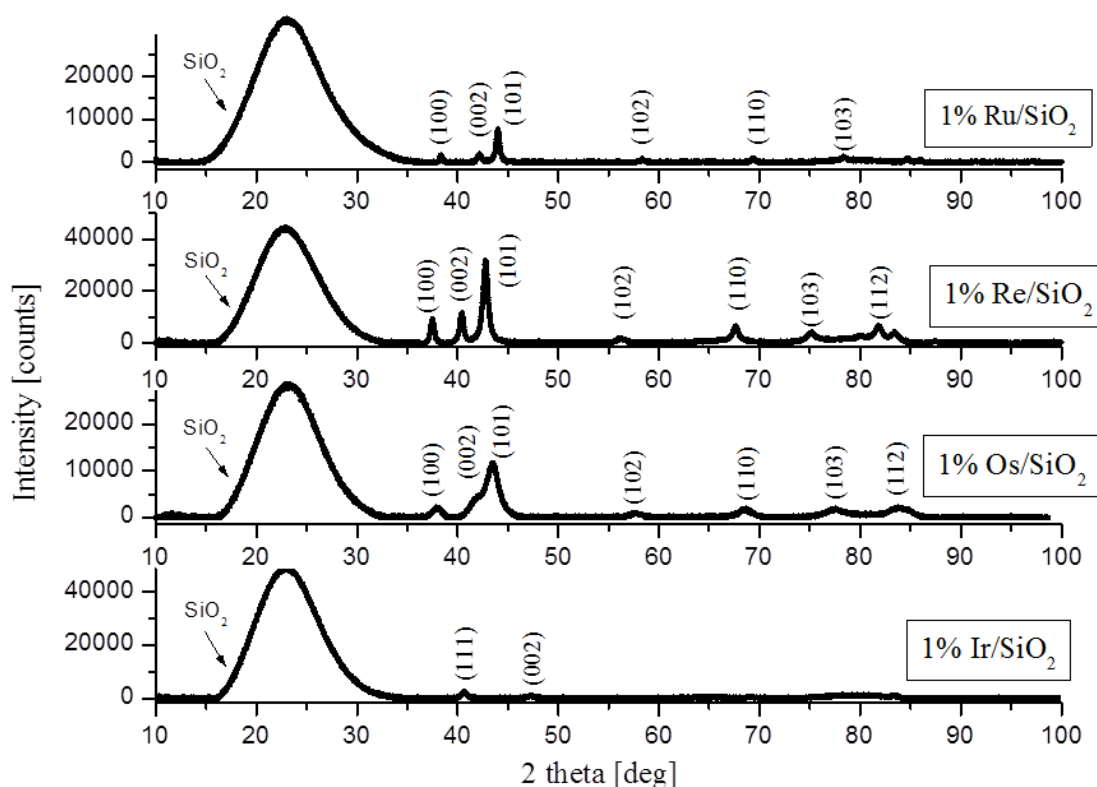
¹²⁸ M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154-167.



Rys. 5. Widmo EDXRF katalizatora 1,0% ReOs(1:1)/SiO₂ które zostały wykonane za pomocą Rh lampy rentgenowskiej pracującej przy 30 kV (oznaczenie Re i Os) i 5 kV (oznaczenie Si)¹²⁹.

Widma dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) nanokatalizatorów Re, Ru, Os i Ir na nośniku krzemionkowym przedstawiono na rysunku 6. Przedstawione widma pokazują dyfrakcję rentgenowską w zakresie kąta 2θ od 10 do 100°.

¹²⁹ M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154-167.

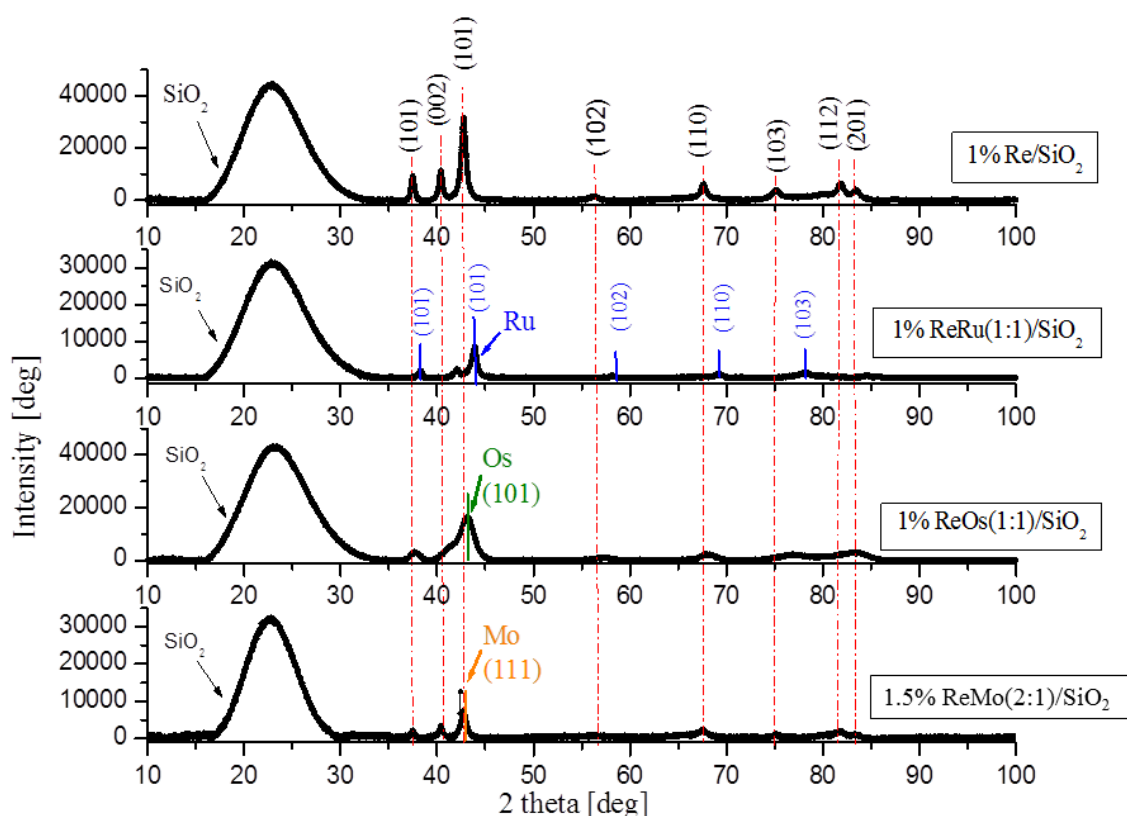


Rys. 6. Widmo XRD katalizatorów 1,0% Ru/SiO₂, 1,0% Re/SiO₂, 1,0% Os/SiO₂ oraz 1,0% Ir/SiO₂¹³⁰.

Na widmach Re, Ru i Os widoczne są piki, które można przypisać do grup sześciokątnych (P6₃/mmc), natomiast na widmie Ir widoczne są znacznie słabsze piki grupy sześcienniej (Fm3m). Nanocząsteczki Mo okazały się być poniżej poziomu wykrywalności dla tej techniki. Szeroki pik w zakresie niskiego kąta był wynikiem niskokątowego rozpraszania związanego z obecnością krzemionki w próbce. Ponadto wyraźnie widoczna jest różnica pomiędzy szerokością pików Os oraz pozostałych nanocząstek, co sugeruje, że są one bardzo małej wielkości.

Widma dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) nanokatalizatorów 1,0% Re/SiO₂, 1,0% ReRu(1:1)/SiO₂, 1,0% ReOs(1:1)/SiO₂ oraz 1,5% ReMo(2:1)/SiO₂ przedstawiono na rysunku 7. Tak jak poprzednio, przedstawione widma ukazują dyfrakcje rentgenowskie w zakresie kąta 2θ od 10 do 100°.

¹³⁰ M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154-167.

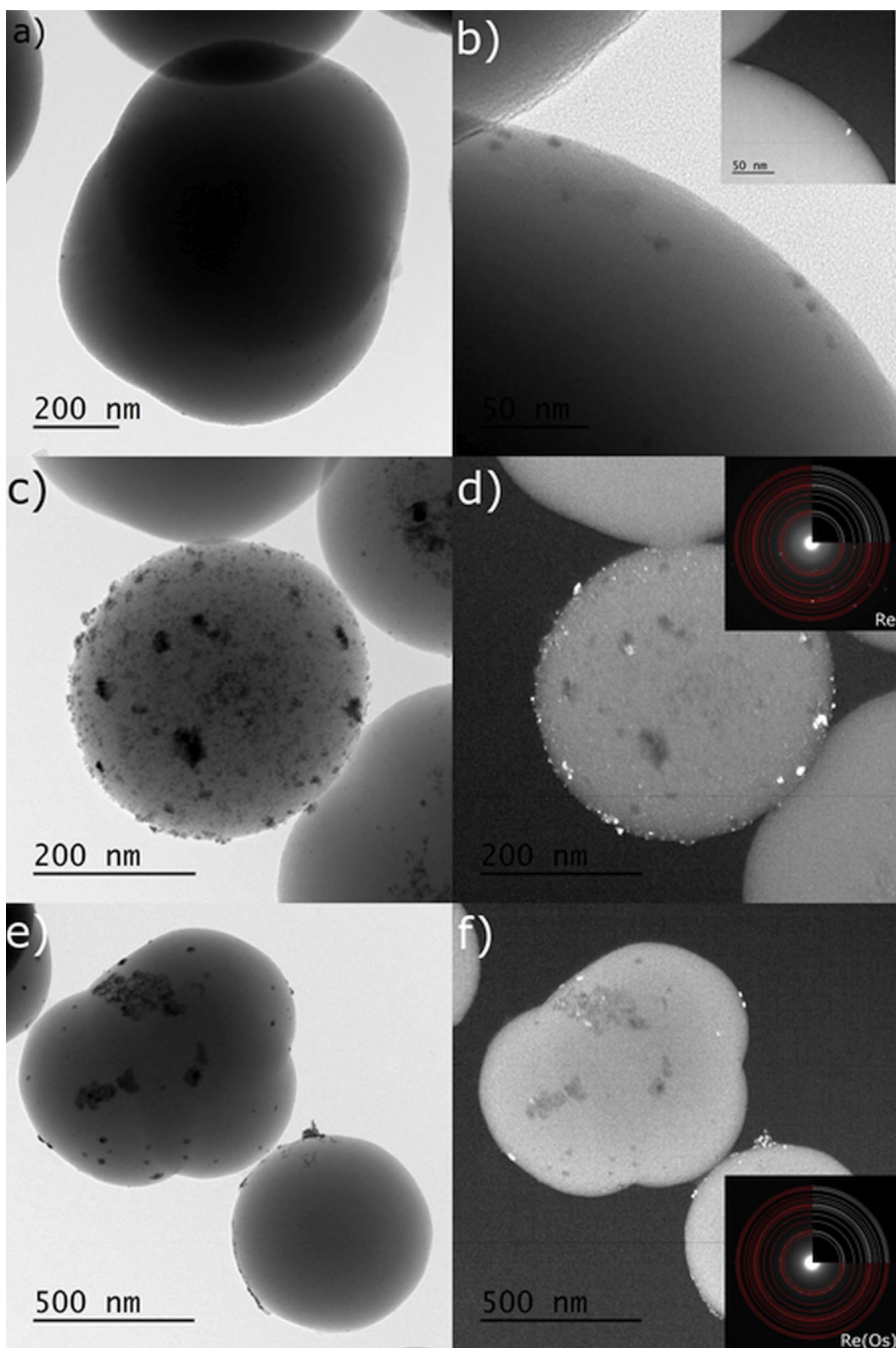


Rys. 7. Widmo XRD katalizatorów 1,0% Re/SiO₂, 1,0% ReRu(1:1)/SiO₂, 1,0% ReOs(1:1)/SiO₂ oraz 1,5% ReMo(2:1)/SiO₂¹³¹.

Widma bimetaliczne porównano z katalizatorem 1,0% Re/SiO₂. Szeroki pik w zakresie niskiego kąta powstał, jak poprzednio, na skutek obecności krzemionki w próbce. Z uwagi na fakt, że katalizatory Re, Ru i Os miały tę samą strukturę heksagonalną i parametr sieci, to różniły się one tylko nieznacznie, co z kolei spowodowało nakładanie się linii dyfrakcyjnych.

W utworzonych układach katalitycznych metaliczne nanocząstki zostały rozmieszczone na powierzchni SiO₂ w postaci pojedynczych cząstek bądź też konglomeratów. Przykładowe obrazy TEM zostały przedstawione na rysunku 8.

¹³¹ M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154-167.



Rys. 8. Wybrane obrazy TEM katalizatorów 1,0% Mo/SiO₂, 1,0% Re/SiO₂ i 1,0% ReOs(1:1)/SiO₂¹³².

¹³² M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as*

Rysunek 8a przedstawia nanocząstki Mo na powierzchni SiO₂. Rysunek 8b przedstawia powiększenie cząstek wraz z wglądem w ciemne pole. Rysunki 8c oraz 8d przedstawiają nanocząstki Re na nośniku SiO₂. Rysunki 8e oraz 8f przedstawiają natomiast nanocząsteczki ReOs na powierzchni krzemionki. Analizując zdjęcia TEM można stwierdzić, że cząstki Re (a także Ru) były rozłożone niejednorodnie na powierzchni SiO₂ (Rys. 8e). Natomiast nanocząstki Re i Os miały taką samą strukturę (grupa przestrzenna P63/mmc), a promień atomowy i ich parametr sieciowy różniły się tylko nieznacznie. Takie czynniki sprawiły, że pierwiastki te utworzyły stałe roztwory o wymiarach krystalitów rzędu około 5–15 nm (Rys. 8f).

4.5 Nano-Ru na nanowłóknach Ni

Węgiel jest pierwiastkiem który pełni istotną rolę w życiu człowieka. Z jednej strony produkcja dwutlenku węgla zagraża bezpieczeństwu energetycznemu dostaw ze względu na potencjalną potrzebę znacznej redukcji emisji gazów spalinowych. Z drugiej jednak strony dostępność CO₂ to szansa na rozwój nowych, ekologicznie zrównoważonych technologii opartych na tym surowcu¹³³. W związku z tym CO₂ jest potencjalnie bezpiecznym i tanim budulcem dla chemii organicznej i inżynierii paliwowej. Wysoka stabilność termodynamiczna cząsteczki dwutlenku węgla jest jednak jej wyraźną wadą, dlatego też istotnym jest znalezienie nowej technologii efektywnego przetwarzania CO₂.

Metanizacja CO₂ to technologia wolna od paliw kopalnych, która wytwarza syntetyczny zamiennik dla gazu ziemnego przy jednoczesnej kontroli emisji CO₂ do atmosfery i umożliwieniu produkcji cennych paliw lub związków chemicznych^{134 135 136}. Z punktu widzenia środowiska naturalnego, metan w postaci gazu ziemnego uważany jest za najkorzystniejszy spośród różnych rodzajów paliw^{137 138}. Niewątpliwe zalety tego surowca to:

nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154-167.

¹³³ Z.W. Seh, J. Kibsgaard, D.F. Dickens, I. Chorkendor, J.K. Nørskov, T.F. Jaramillo: *Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design*, Science, 2017, 355, s. 1–12.

¹³⁴ C. Song: *Proceedings of the 8th international conference on carbon dioxide utilization*, Catal. Today, 2006, 115, s. 2–32.

¹³⁵ E.V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G.O. Larrazábal, J. Pérez-Ramírez: *Status and perspectives of CO₂ conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes*, Energ. Environ. Sci., 2013, 6, s. 3112–3135.

¹³⁶ K. Müller, M. Städter, F. Rachow, F.; D. Hoffmannbeck, D. Schmeißer: *Sabatier- based CO₂-Methanation by catalytic conversion*, Environ. Earth Sci., 2013, 70, s. 3771–3778.

¹³⁷ J. Zhang, W. Xiang, Y. Liu, M. Hu, K. Zhao: *Synthesis of high-aspect-ratio nickel nanowires by dropping Method*, Nanoscale Res. Lett., 2016, 11, s. 118–122.

łatwy do kontrolowania proces spalania, sprawny transport rurociągami oraz liczne terminale gazu płynnego i rozległe sieci dystrybucyjne. Dlatego też syntetyczny zamiennik gazu ziemnego produkowany z alternatywnych lub odnawialnych materiałów przyciąga uwagę badaczy^{139 140}. Produkcję syntetycznego zamiennika gazu ziemnego z dwutlenku węgla można wyrazić poprzez reakcję przedstawioną na rysunku 9.



Rys. 9. Reakcja konwersji dwutlenku węgla do metanu¹⁴¹.

Metanizacja dwutlenku węgla jest termodynamicznie korzystna¹⁴², jednakże kinetyka redukcji całkowicie utlenionego węgla do metanu jest niekorzystna, co powoduje ograniczenia wymagające zastosowania katalizatora w celu osiągnięcia akceptowalnych szybkości i selektywności. Metanizacja jest również procesem wieloetapowym¹⁴³.

Różne metale, np. Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir i Pt, które są zwykle aktywne w temperaturze 300–400°C, uznano za użyteczne katalizatory w procesie metanizacji¹⁴⁴. Z kolei produkcja katalizatorów różnych tlenków metali oraz mechanizmy ich działania zostały szczegółowo omówione w literaturze przedmiotu¹⁴⁵.

Jednym z najważniejszych wymagań dla efektywnego, katalitycznego procesu metanizacji jest niska temperatura. Metanizacja jest reakcją egzotermiczną, której termodynamika staje się korzystniejsza gdy temperatura maleje, ponieważ stała termodynamiczna K znacznie wzrasta w niskich temperaturach. Ponadto, procesy spiekania które niszczą centra aktywne katalizatora, są mniej istotne w niższej temperaturze. W obecnej

¹³⁸ S. Ma, Y. Tan, Y. Han: *Methanation of syngas over coral reef-like Ni/Al₂O₃ catalysts*, J. Nat. Gas Chem., 2011, 20, s. 435–440.

¹³⁹ J. Kopyscinski, M.C. Seemann, R. Moergeli, S.M.A. Biollaz, T.J. Schildhauer: *Synthetic natural gas from wood: Reactions of ethylene in fluidised bed methanation*, Appl. Catal. A, 2013, 462–463, s. 150–156.

¹⁴⁰ I. Kiendl, M. Klemm, A. Clemens, A. Herrman: *Dilute gas methanation of synthesis gas from biomass Gasification*, Fuel, 2014, 123, s. 211–217.

¹⁴¹ T. Siudyga, M. Kapkowski, D. Janas, T. Wasiak, R. Sitko, M. Zubko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, D. Lach, J. Popiel, A. Smoliński and J. Polański: *Nano-Ru Supported on Ni Nanowires for Low-Temperature Carbon Dioxide Methanation*, Catalysts, 2020, 10, 513.

¹⁴² T. Siudyga, M. Kapkowski, D. Janas, T. Wasiak, R. Sitko, M. Zubko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, D. Lach, J. Popiel, A. Smoliński and J. Polański: *Nano-Ru Supported on Ni Nanowires for Low-Temperature Carbon Dioxide Methanation*, Catalysts, 2020, 10, 513.

¹⁴³ J.N. Park, E.W. McFarland: *A highly dispersed Pd-Mg/SiO₂ catalyst active for methanation of CO₂*. J. Catal., 2009, 266, s. 92–97.

¹⁴⁴ A.L. Kustov, A.M. Frey, K.E. Larsen, T. Johannessen, J.K. Norskov, C.H. Christensen: *CO methanation over supported bimetallic Ni-Fe catalysts: From computational studies towards catalyst optimization*, Appl. Catal. A., 2007, 320, s. 98–104.

¹⁴⁵ J. Jia, C. Qian, Y. Dong, Y.F. Li, H. Wang, M. Ghossoub, K.T. Butler, A. Walsh, G.A. Ozin: *Heterogeneous catalytic hydrogenation of CO₂ by metal oxides: Defect engineering—Perfecting imperfectio*, Chem. Soc. Rev., 2017, 46, s. 4631–4644.

praktyce, katalizatory są zaprojektowane do działania poniżej 320°C, ponieważ w wyższych temperaturach istotną rolę odgrywa reakcja konwersji tlenku węgla z parą wodną¹⁴⁶. W celu konstrukcji katalizatora niskotemperaturowego, należy w szczególności zwrócić uwagę na: równomierne rozmieszczenie centrów aktywnych na podłożu, wysoką porowatość oraz dużą powierzchnię materiału nośnika.

W literaturze przedmiotu można znaleźć różne powierzchnie dla katalizatorów, przykładowo:

- metaloorganiczna struktura testowana jako potencjalny nośnik dla Ni umożliwia konwersję osiągając wartości ok. 75% w 300°C z selektywnością CH₄ 100% w 200–300°C¹⁴⁷,
- układ Ru/TiO₂ sporządzony metodą mokrą był skutecznym w temperaturze reakcji wynoszącej ok. 260°C¹⁴⁸,
- pasywowane tlenkowo nanocząstki Ru na nośniku Ni mogą również być skutecznym katalizatorem procesu metanizacji w początkowej temperaturze reakcji ok. 150°C. Schemat prezentujący niniejszy proces przedstawiono na rysunku 10¹⁴⁹.



Rys. 10. Schemat przedstawiający proces przygotowania katalizatora reakcji metanizacji CO₂¹⁵⁰.

¹⁴⁶ X. Xu, J. Moulijn: *Mitigation of CO₂ by chemical conversion: Plausible chemical reactions and promising products*, Energy Fuels, 1996, 10, s. 305–325.

¹⁴⁷ W. Zhen, B. Li, G. Lu, J. Maa: *Enhancing catalytic activity and stability for CO₂ methanation on Ni@MOF-5 via control of active species dispersion*, Chem. Commun., 2015, 51, s. 1728–1731.

¹⁴⁸ T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe, A. Taguchi: *CO₂ methanation property of Ru nanoparticle-loaded TiO₂ prepared by polygonal barrel-sputtering method*, Energy Environ. Sci., 2009, 2, s. 315–321.

¹⁴⁹ J. Polański, T. Siudyga, P. Bartczak, M. Kapkowski, W. Ambrożkiewicz, A. Nobis, R. Sitko, J. Klimontko, J. Szade, J. Lelątko: *Oxide passivated Ni-supported Ru nanoparticles in silica: A new catalyst for low-temperature carbon dioxide methanation*, Appl. Catal. B, 2017, 206, s. 16–23.

¹⁵⁰ J. Polański, T. Siudyga, P. Bartczak, M. Kapkowski, W. Ambrożkiewicz, A. Nobis, R. Sitko, J. Klimontko, J. Szade, J. Lelątko: *Oxide passivated Ni-supported Ru nanoparticles in silica: A new catalyst for low-temperature carbon dioxide methanation*, Appl. Catal. B, 2017, 206, s. 16–23.

Mając na uwadze doświadczenie innych badaczy, testowaliśmy innowacyjny układ katalityczny niskotemperaturowej metanizacji dwutlenku węgla. Istnieje pewna optymalna aktywność katalizatora, która umożliwia wydajną adsorpcję i reakcję odczynników, jednocześnie pozwalając na to, by produkty były desorbowane z jego powierzchni. Powyżej optymalnej aktywności, całkowita wydajność katalizatora spada. Reguła Sabatiera opisuje prawo mikroskopowe. Ta sama reguła może dotyczyć makroskopowej struktury katalizatora, którą należy odpowiednio zaprojektować dla złoża katalizatora. W szczególności w przypadku nanokatalizatorów, ważną kwestią jest budowa układu katalizator-nośnik. Zaobserwowano, że jeśli układy katalityczne miały dużą powierzchnię właściwą nośnika, aktywność katalizatora paradoksalnie zmniejszała się. Decydowały o tym niespecyficzne procesy, takie jak polimeryzacja niskocząsteczkowego produktu, które prowadziły do blokowania powierzchni oraz centrów aktywnych¹⁵¹. Dlatego też z makroskopowego punktu widzenia wymagana jest pewna optymalna powierzchnia nośnika.

W mojej pracy testowaliśmy Ni o strukturze nanodrutu. Stwierdziliśmy, że może on być skutecznym nośnikiem dla nanocząstek Ru. Taki układ katalityczny jest wysoko wydajny w reakcji niskotemperaturowej metanizacji dwutlenku węgla. Początek reakcji osiągnąć jest w 130°C, natomiast w 179°C zaobserwowano 100% konwersję do metanu, ponadto reakcja przebiega z wysoką wartością TOF 2479,2 h⁻¹. Pd i Ru są często badane jako alternatywne katalizatory. Oprócz Ni o strukturze nanoprzewodu przebadano również pianki Ni. Pianki Ni wydawały się atrakcyjne jako nośniki katalizatora ze względu na ich małe opory przepływu, które wynikają ze znacznej wolnej objętości (około 90%). Z przeprowadzonych badań na piankach Ni, uznanych jako alternatywne nośniki, okazało się, że są one znacznie mniej skuteczne.

Nanowłókna Ni zostały przygotowane zgodnie ze zoptymalizowaną metodą opisaną w literaturze przedmiotu¹⁵². Do 70 ml 0,1 M NaOH w glikolu etylenowym dodawano 20 ml hydrazyny. Mieszaninę ogrzewano ciągle mieszając do osiągnięcia temperatury 100°C, a następnie wkraplano 10 ml 0,1 M NiCl₂ w glikolu etylenowym. Reakcję prowadzono do momentu, gdy przestał się tworzyć szary magnetycznie aktywny osad. W kolejnym etapie substancję stałą oddzielano od rozpuszczalnika metodą dekantacji magnetycznej oraz przemywano produkt dużą ilością izopropanolu i wody destylowanej w celu usunięcia

¹⁵¹ J. Polański, T. Siudyga, P. Bartzak, M. Kapkowski, W. Ambrozkiewicz, A. Nobis, R. Sitko, J. Klimontko, J. Szade, J. Lełątko: *Oxide passivated Ni-supported Ru nanoparticles in silica: A new catalyst for low-temperature carbon dioxide methanation*, Appl. Catal. B, 2017, 206, s. 16–23.

¹⁵² J. Zhang, W. Xiang, Y. Liu, M. Hu, K. Zhao: *Synthesis of high-aspect-ratio nickel nanowires by dropping Method*, Nanoscale Res. Lett., 2016, 11, s. 118–122.

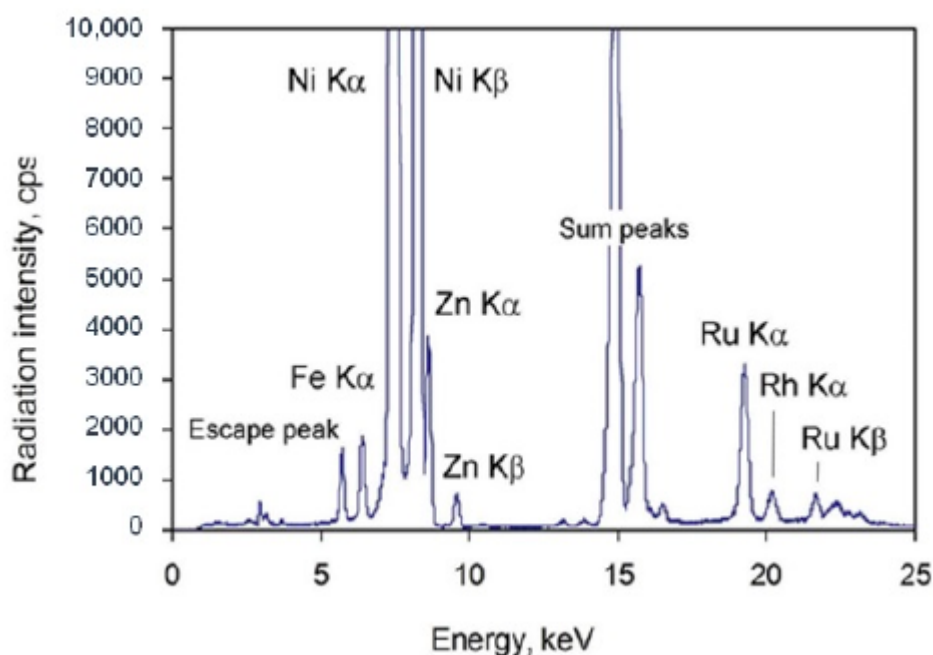
domieszek. Następnie otrzymane nanowłókna Ni suszono przez noc w 100°C w warunkach otoczenia.

Procedura preparatyki nanocząstek Pd oraz Ru na krzemionce przebiegała zgodnie z procedurą, tj.: 1500 mL roztworu bezwodnego metanolu (99,8% Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA) zmieszano z 528 mL 25% wag. roztworu amoniaku (Chempur, Piekary Śląskie, Polska) oraz 305 mL wody dejonizowanej. Po 10 minutach mieszania do mieszaniny reakcyjnej dodano 100 mL ortokrzemianu tetraetylu (99,0% Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA), którą następnie mieszano przez 5 godzin w temperaturze pokojowej. Zawiesinę krzemionki koloidalnej odwirowano i przemyto wodą destylowaną w łaźni ultradźwiękowej, aż do uzyskania obojętnego pH (pH ustalono za pomocą uniwersalnego papierka wskaźnikowego). Roztwór prekursora zawierający Pd lub Ru (0,435 g PdCl₂ lub 0,00285 g 35–40% RuCl₃·H₂O) w dejonizowanej wodzie (10 mL dla RuCl₃·H₂O lub 8 mL wody z 2 mL 35% HCl dla PdCl₂) dodawano kroplami do otrzymanego nośnika - krzemionki zol-żelowej, a następnie całość mieszano przez 30 minut, suszono w temperaturze 60–90°C (12 godzin w ciemności), zmielono i przesiano. Otrzymany produkt redukowano wodorem (500°C, 4 godziny).

Rozwinięcie, czy też uzupełnienie metody Stöbera stanowi tzw. metoda transferowa. Krzemionka, która występuje jako nośnik w metodzie Stöbera, pełni funkcję nośnika pośredniego w metodzie transferowej, umożliwiającej transfer nanometali na inne nośniki oraz syntezę złożonych nanokatalizatorów. Krzemionkę z osadzonym nanometalem (10,10 g 1,0% Ni lub 10,10 g 1,0% Ru) wraz z materiałem docelowym umieszczano w myjce ultradźwiękowej w wodzie dejonizowanej (80 mL) przez 10 minut, aby za pomocą ultradźwięków otrzymać docelową zawiesinę. W kolejnym etapie wytrawiano krzemionkę stężonym roztworem wodorotlenku sodu (23,3 mL 40% wag./wag.) przez 2 godziny, w efekcie czego nanometal z krzemionki został przetransferowany na materiał docelowy. Otrzymany produkt pozostawiano do sedymentacji (ok. 18 godz.), a następnie odwirowywano. Po dekantacji powstały supernatant przemywano wodą dejonizowaną (osiem razy) i odwirowano do obojętnego pH. Otrzymany katalizator suszono w temperaturze 120°C. Otrzymane katalizatory scharakteryzowano z wykorzystaniem: techniki fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (EDXRF), analizy transmisyjnym mikroskopem elektronowym (HRTEM), pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), techniki rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS), pomiary powierzchni właściwej

przeprowadzono metodą analizy izotermii adsorpcji par azotu z wykorzystaniem aparatu 3Flex¹⁵³.

Na widmie EDXRF katalizatora 1,0% Ru/ nanowłóknach Ni (rys. 11) przedstawione są piki o wysokiej intensywności: Ni K α oraz Ni K β przy energiach 7,48 keV i 8,26 keV, piki Ru K α oraz Ru K β przy energiach 19,28 keV i 21,66 keV, piki Fe K α , Zn K α oraz Zn K β przy energiach 6,40 keV, 8,64 keV oraz 9,57 keV. Analizę ilościową przedstawiono w tabeli 3. Pianki Ni użyte w celach porównawczych były zakupione komercyjnie, jednakże ich powierzchnia właściwa była stosunkowo niska w porównaniu do nanowłóknien.



Rys. 11. Widmo EDXRF katalizatora 1,0% Ru/ nanowłóknach Ni¹⁵⁴.

Tab. 3. Wyniki analizy widm EDXRF wybranych katalizatorów¹⁵⁵.

Katalizator	Pierwiastek chemiczny [wt%]								
	Pd	Ru	Zn	Fe	Ni	Si	Ca	P	Cl
SiO ₂	-	-	Brak	brak	brak	Brak	Brak	brak	Brak
1% Pd/SiO ₂	1,14 +/-	-	Brak	brak	brak	Brak	Brak	brak	Brak

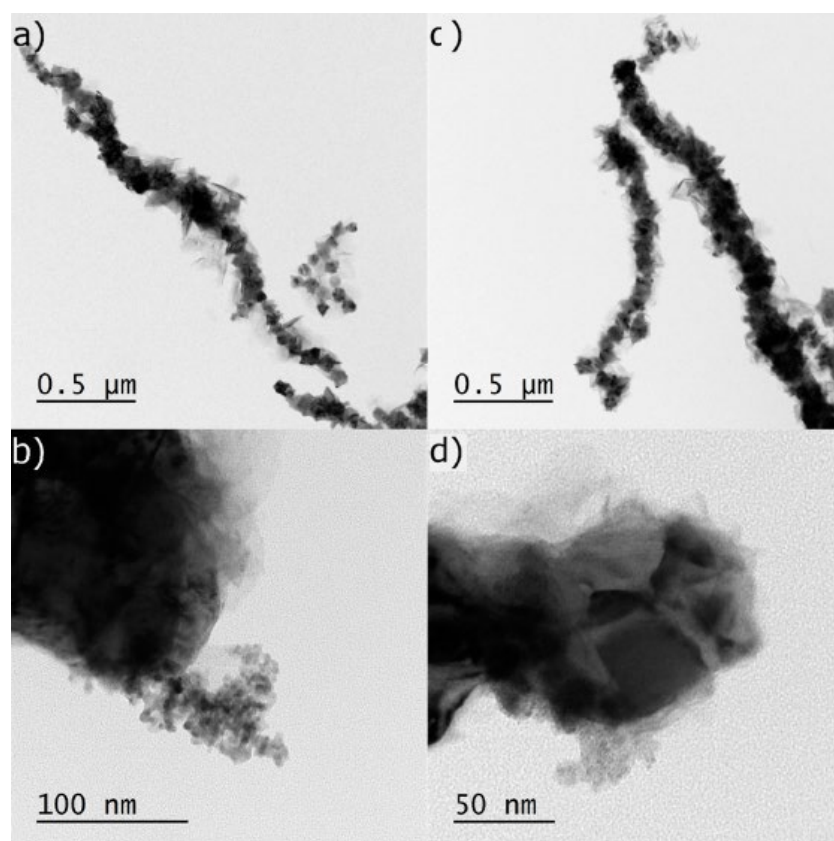
¹⁵³ T. Siudyga, M. Kapkowski, D. Janas, T. Wasiak, R. Sitko, M. Zubko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, D. Lach, J. Popiel, A. Smoliński and J. Polański: *Nano-Ru Supported on Ni Nanowires for Low-Temperature Carbon Dioxide Methanation*, *Catalysts*, 2020, 10, s. 513.

¹⁵⁴ T. Siudyga, M. Kapkowski, D. Janas, T. Wasiak, R. Sitko, M. Zubko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, D. Lach, J. Popiel, A. Smoliński and J. Polański: *Nano-Ru Supported on Ni Nanowires for Low-Temperature Carbon Dioxide Methanation*, *Catalysts*, 2020, 10, 513.

¹⁵⁵ T. Siudyga, M. Kapkowski, D. Janas, T. Wasiak, R. Sitko, M. Zubko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, D. Lach, J. Popiel, A. Smoliński and J. Polański: *Nano-Ru Supported on Ni Nanowires for Low-Temperature Carbon Dioxide Methanation*, *Catalysts*, 2020, 10, 513.

	0,035								
1% Ru/SiO ₂	-	1,12 +/- 0,023	Brak	brak	brak	Brak	Brak	brak	Brak
Nanowłókna Ni	-	-	2,2 +/- 0,10	0,21 +/- 0,015	96 +/- 3,9	-	-	0,34 +/- 0,023	-
1% Pd/nanowłóknach Ni	0,98 +/- 0,057	-	1,72 +/- 0,074	0,19 +/- 0,014	97 +/- 5,1	0,15 +/- 0,011	0,10 +/- 0,010	0,28 +/- 0,018	-
1% Ru/nanowłóknach Ni	-	1,33 +/- 0,068	1,70 +/- 0,083	0,23 +/- 0,013	95 +/- 5,7	0,67 +/- 0,042	0,15 +/- 0,010	0,26 +/- 0,015	-
Pianka Ni	-	-	-	-	92 +/- 5,2	0,23 +/- 0,013	5,4 +/- 0,35	0,42 +/- 0,025	0,62 +/- 0,032
1% Pd/piance Ni	0,65 +/- 0,057	-	-	-	87 +/- 4,3	2,91 +/- 0,15	7,0 +/- 0,44	0,58 +/- 0,035	0,79 +/- 0,046
1% Ru/piance Ni	-	0,86 +/- 0,045	-	-	95 +/- 4,8	0,22 +/- 0,018	2,3 +/- 0,12	0,66 +/- 0,035	0,25 +/- 0,016

Zdjęcia wykonane transmisyjnym mikroskopem elektronowym (TEM) (rys. 12) potwierdziły nanostrukturalny charakter włókien Ni.

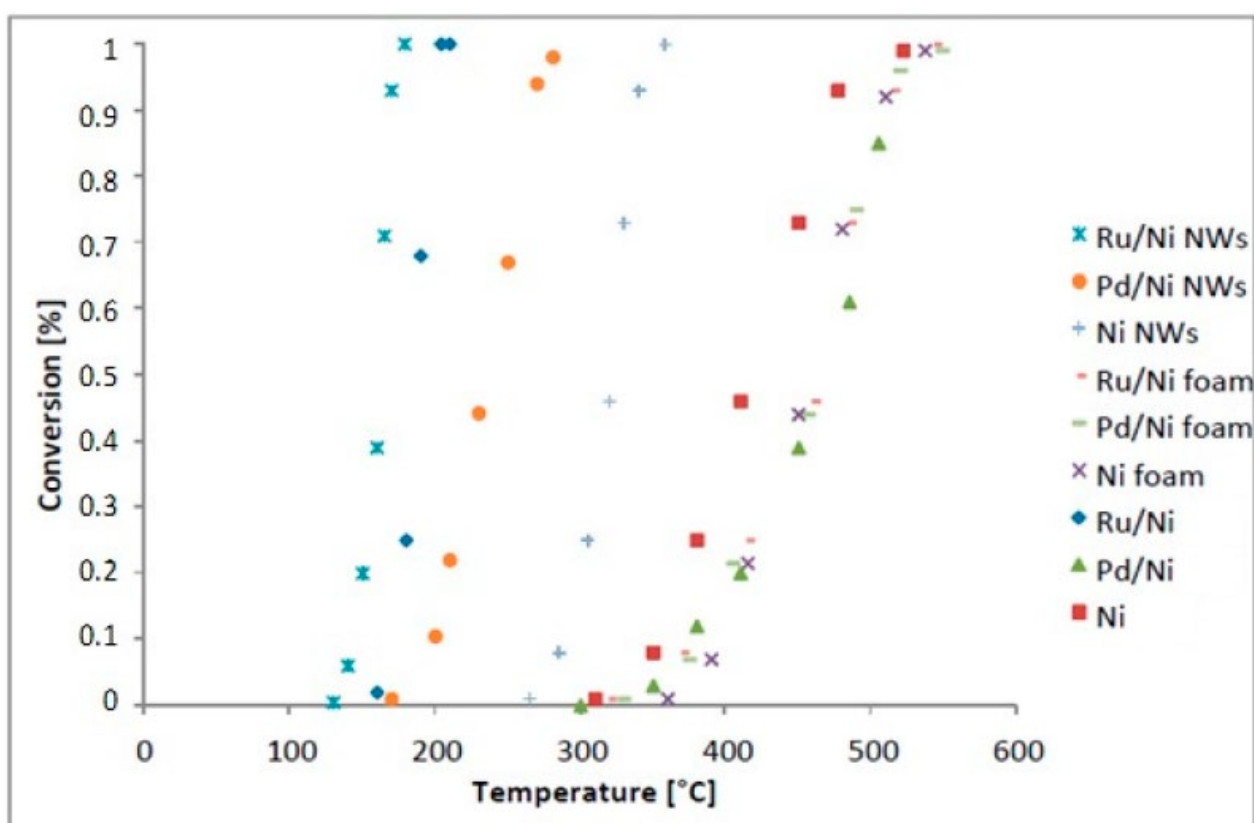


Rys. 12. Mikrografy TEM nanowłókien Ni¹⁵⁶.

¹⁵⁶ T. Siudyga, M. Kapkowski, D. Janas, T. Wasiak, R. Sitko, M. Zubko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, D. Lach, J. Popiel, A. Smoliński and J. Polański: *Nano-Ru Supported on Ni Nanowires for Low-Temperature Carbon Dioxide Methanation*, *Catalysts*, 2020, 10, 513.

Rysunki 12a oraz 12b przedstawiają nanowłókna Ni z naniesionym Pd, natomiast rysunki 12c oraz 12d nanowłókna Ni z naniesionym Ru. Jak widać na rysunkach 12a oraz 12c nanowłókna Ni składały się z połączonych bloków. Na powierzchni nanowłókien Ni zaobserwowano zarówno nanocząstki Pd, jak i Ru. Mikrografie TEM pokazują, że oba typy nanocząstek ułożono pojedynczo i jako konglomeraty.

Zależność między wydajnością reakcji w kierunku powstawania metanu (stopień konwersji) a temperaturą dla wybranych katalizatorów przedstawiono na rysunku 13. Na rysunku 13 zastosowano następujące oznaczenia katalizatorów: Ru/Ni NWs – nanocząstki Ru na nanowłóknach Ni, Pd/Ni NWs – nanocząstki Pd na nanowłóknach Ni, Ni NWs – nanowłókna Ni, Ru/Ni foam – nanocząstki Ru na piance Ni, Pd/Ni foam – nanocząstki Pd na piance Ni, Ni foam – pianka Ni, Ru/Ni – bimetalik Ru na Ni, Pd/Ni – bimetalik Pd na Ni, Ni – nikiel.



Rys. 13. Zależność pomiędzy stopniem konwersji reakcji tworzenia metanu a temperaturą dla wybranych katalizatorów¹⁵⁷.

¹⁵⁷ T. Siudyga, M. Kapkowski, D. Janas, T. Wasiak, R. Sitko, M. Zubko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, D. Lach, J. Popiel, A. Smoliński and J. Polański: *Nano-Ru Supported on Ni Nanowires for Low-Temperature Carbon Dioxide Methanation*, *Catalysts*, 2020, 10, 513.

Układ Ru/Ni NWs okazał się najbardziej aktywnym katalizatorem ze stopniem konwersji 100% w temperaturze 179°C. Początek reakcji można zaobserwować w temperaturze ok. 125°C. Aktywność układów z nanowłóknami wyraźnie przewyższała aktywność nośnika Ni jako materiału odniesienia, który wymagał 358°C dla konwersji 100%. Porównanie nanokatalizatora Ru/Ni NWs do analogicznego Pd/Ni NWs wyraźnie ilustruje korzystniejszą wydajność układu na bazie Ru, aby uzyskać konwersję 100%. Katalizator Ru/Ni NWs okazał się również lepszy niż inne układy opisane w literaturze, dla których katalizatory bimetaliczne wymagały 400°C, aby osiągnąć konwersję 82,7% przy 100% selektywności metanu¹⁵⁸.

Porównanie osiągniętych wyników dla katalizatorów na nanowłóknach Ni z katalizatorami na piankach Ni oraz z katalizatorami bimetalicznymi przedstawia tabela 4.

Tab. 4. Metanizacja CO₂ przeprowadzona przy użyciu wybranych katalizatorów¹⁵⁹.

Lp.	Katalizator	T [°C]	TOF [h ⁻¹]
1	1,0% Ru/ nanowłóknach Ni	179	2479,2
2	1,0% Pd/ nanowłóknach Ni	281	2265,4
3	1,0% Ru/ piance Ni	544	442,3
4	1,0% Pd/ piance Ni	549	419,1
5	Nanowłókna Ni	358	528,6
6	Ni	522	514,0
7	Pianka Ni	537	499,7
8	1,0% Ru/SiO ₂	381	1208,6
9	1,5% Ru/Ni	204	940,0
10	0,5% Pd/Ni	505	2423,0

W celach porównawczych wykorzystano parametr TOF, który jest parametrem pozwalającym na bezpośrednie porównanie różnych układów katalitycznych. Układ katalityczny Ru/Ni NWs, którego wartość TOF wyniosła 2479,2 t⁻¹ w temperaturze 179°C z jednoczesną 100% konwersją do metanu, osiągnął najlepsze wyniki względem pozostałych układów. Aktywność katalityczna wszystkich pozostałych układów katalitycznych była

¹⁵⁸ J. Polański, T. Siudyga, P. Bartzak, M. Kapkowski, W. Ambrożkiewicz, A. Nobis, R. Sitko, J. Klimontko, J. Szade, J. Lelaćko: *Oxide passivated Ni-supported Ru nanoparticles in silica: A new catalyst for low-temperature carbon dioxide methanation*, Appl. Catal. B, 2017, 206, s. 16–23.

¹⁵⁹ T. Siudyga, M. Kapkowski, D. Janas, T. Wasiak, R. Sitko, M. Zubko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, D. Lach, J. Popiel, A. Smoliński and J. Polański: *Nano-Ru Supported on Ni Nanowires for Low-Temperature Carbon Dioxide Methanation*, Catalysts, 2020, 10, 513.

niższa, a zarazem podobna do tych, które zostały opisane w literaturze¹⁶⁰. Większa reaktywność badanego układu (1,0% Ru/nanowłóknach Ni) w niskich temperaturach w porównaniu do pozostałych układów katalitycznych ma w tym przypadku kluczowe znaczenie, ponieważ metanizacja może być znacznie ulepszona w niskich temperaturach.

Interesującą kwestią jest to, że powierzchnia wysokoaktywnego katalizatora 1,0% Ru/nanowłóknach Ni składa się w dużej mierze z utlenionych form metali Ru i Ni. W szczególności powierzchnia katalizatora składała się z Ni(OH)₂ i RuO₂. Ok. 92% Ni wystąpiło w postaci Ni²⁺, podczas gdy jedynie 4% przybrało postać Ni⁰. Na uwagę zasługuje również obecność niestechiometrycznych tlenków RuO_x/Ru. Obecność tlenków metali w postaci związków niestechiometrycznych, zwłaszcza tych z defektami, może w znacznym stopniu przyczynić się do katalitycznej aktywności układu. W konsekwencji może to umożliwić efektywne heterogeniczne uwodornianie gazowego dwutlenku węgla¹⁶¹. Co więcej, katalizator 1,0% Ru/nanowłóknach Ni różnił się od 1,0% Pd/nanowłóknach Ni. Aktywność 1,0% Pd/nanowłóknach Ni była wyraźnie niższa, mianowicie konwersja do 100% następowała przy temperaturze 281°C przy TOF = 2265,4 t⁻¹. Ponadto pallad był obecny w postaci dobrze zdefiniowanych związków, tj. prawie 80% wszystkich atomów Pd występowało w stanie metalicznym, a około 21% Pd istniało w formie PdO. Zaobserwowana różnica może wyjaśniać również różnicę w reaktywności badanych układów. Układ 1,0% Ru/nanowłóknach Ni okazał się również bardzo stabilny, czego powodem może być jego niskotemperaturowa aktywność.

Przetestowane zostały również pianki Ni jako potencjalne nośniki nanostrukturalnych Ru i Pd. Oba systemy katalityczne okazały się znacznie mniej aktywne niż układy z nanowłóknami Ni. Powodem takich efektów może być zbyt mała powierzchnia właściwa pianek w porównaniu do powierzchni nanowłókien Ni.

Z praktycznego punktu widzenia testowany katalizator 1,0% Ru/nanowłóknach Ni, wydaje się być wysoce reaktywny w metanizacji CO₂ w niskich temperaturach takich jak 130°C.

¹⁶⁰ J. Polanski, T. Siudyga, P. Bartzak, M. Kapkowski, W. Ambrożkiewicz, A. Nobis, R. Sitko, J. Klimontko, J. Szade, J. Lelaćko: *Oxide passivated Ni-supported Ru nanoparticles in silica: A new catalyst for low-temperature carbon dioxide methanation*, Appl. Catal. B, 2017, 206, 16–23.

¹⁶¹ J. Jia, C. Qian, Y. Dong, Y.F. Li, H. Wang, M. Ghoussoub, K.T. Butler, A. Walsh, G.A. Ozin: *Heterogeneous catalytic hydrogenation of CO₂ by metal oxides: Defect engineering—Perfecting imperfection*, Chem. Soc. Rev., 2017, 46, 4631–4644.

4.6 Acetalizacja polialkoholi

Synteza cyklicznych acetai z wybranych polialkoholi (glikolu etylenowego, glikolu propylenowego, glicerolu) i acetonu może przebiegać w sposób przedstawiony na rysunku 14.

Zastosowane skróty na rysunku 14 to:

DMD - 2,2-dimetylo-1,3-dioksolan,

HEP - 2-(2-hydroksyetoxy)propan-2-ol,

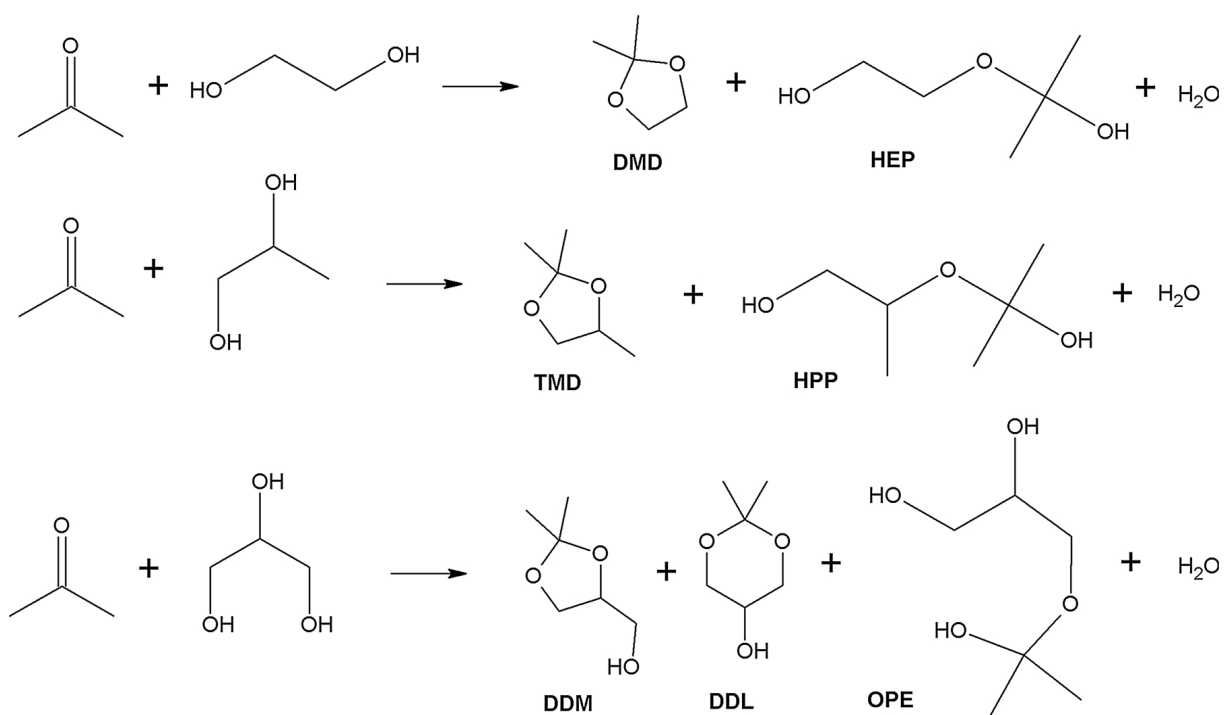
TMD - 2,2,4-trimetylo-1,3-dioksolan,

HPP - 2-(2-hydroksypropan-2-yloksy)propan-1-ol,

DDM - (2,2-dimetylo-1,3-dioksolan-4-yl)metanol - (solketal),

DDL - 2,2-dimetylo-1,3-dioksan-5-ol,

OPE - 3-(2-oksydanopropan-2-yloksy)propan-1,2-diol.



Rys. 14. Możliwe produkty reakcji acetalizacji wybranych polialkoholi i acetonu¹⁶².

Reakcje acetalizacji polialkoholi przeprowadzano według ściśle określonej procedury. Mono- lub bimetaliczny heterogeniczny nanokatalizator Re domieszkowany Ru, Os, Ir lub Mo (50 mg, 1,3–5,2 μ mola nanometalu) zawieszano w temperaturze pokojowej przez

¹⁶² M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154-167.

10 minut za pomocą ultradźwięków w myjce ultradźwiękowej (RK 52 H, Bandelin Sonorex, 35 kHz) w mieszaninie 3,86 mL (0,05 mola) acetonu (99,0% Avantor) i 0,28 mL (0,005 mola) glikolu etylenowego (99,0% Across Organics) lub 0,37 mL (0,005 mola) glikolu propylenowego (99,0% Across Organics) lub 0,37 mL (0,005 mola) glicerolu (99,5% Fisher BioReagents® - Glicerol For Molecular Biology, Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Roztwór odczynnika mieszano przy 200 obrotach na minutę w szczelnie zamkniętej rurce (w systemie septa), którą umieszczano na 1 godzinę w termostатовanej łaźni olejowej w temperaturze 55°C. Powstałą mieszaninę reakcyjną odwirowywano i zdekantowano. Otrzymywany supernatant rozpuszczono w tlenku deuteru i analizowano z zastosowaniem metod ^1H i ^{13}C NMR. Dodatkowo zastosowano metody 2D identyfikacji i kwantyfikacji produktów COSY i HMQC. Widma NMR rejestrowano na spektrometrze Bruker Avance (500 MHz dla ^1H oraz 126 MHz dla ^{13}C) w temperaturze pokojowej. Sygnał z wody był wygaszany na widmach za pomocą komendy 90 impulsów selektywnych względem wody (zgppwg).

Jako technikę uzupełniającą stosowano również chromatografię GC-FID w celu potwierdzenia obecności otrzymywanych cyklicznych acetalii. Skład produktu określano metodą chromatografii gazowej przy użyciu chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym FID (kolumna kapilarna 60m x 0,25mm z DB-Wax jako fazą stacjonarną, temperatura wlotu 250°C, objętość wtrysku 1,0 μL , gaz nośny He, przepływ gazu 10 dm^3/h , temperatura kolumny 150°C i temperatura detektora 275°C). Zależności od a) do d) wykorzystano do obliczenia odpowiednio współczynnika konwersji, selektywności produktu, wydajności oraz wielkości TON:

- a) **współczynnik konwersji (α)** reakcji obliczano na podstawie stosunku ilości moli substratu, który przereagował do początkowej ilości moli substratu,
- b) **współczynnik selektywności (S)** reakcji obliczano na podstawie stosunku ilości moli, która przereagowała do konkretnego produktu do ilości moli substratu, który przereagował,
- c) **Wydajność (W)** reakcji obliczano na podstawie stosunku iloczynu selektywności i konwersji do liczby 100,
- d) **Wielkość TON** reakcji obliczano na podstawie stosunku iloczynu konwersji i całkowitej ilości moli substratu do ilości moli atomów metalu – katalizatora.

W ramach badań przeprowadzono syntezę cyklicznych acetalii z wybranych polialkoholi (glikolu etylenowego, glikolu propylenowego, glicerolu) oraz wybranych ketonów (2-butanon, 3-pentanon). Monometaliczny heterogeniczny nanokatalizator Re

(50 mg, 2,7 μmol Re) zawieszano w mieszaninie 4,49 ml (0,05 mola) 2-butanonu (99,0% Sigma Aldrich) lub 5,39 ml (0,05 mola) 3-propanonu (98,0% Acros Organics) z jednym z polioli 0,28 ml (0,005 mola) glikolu etylenowego (99,0% Across Organics) lub 0,37 ml (0,005 mola) glikolu propylenowego (99,0% Across Organics) lub 0,37 ml (0,005 mola) glicerolu (99,5% Fisher BioReagents® - Glycerol For Molecular Biology, Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) przy użyciu myjki ultradźwiękowej w temperaturze pokojowej przez 10 min (RK 52 H, Bandelin Electronics, 35 kHz). Roztwór odczynnika mieszano przy 200 obrotach na minutę w szczelnie zamkniętej probówce, umieszczonej w termostатовanej łaźni olejowej w temperaturze 55°C przez 1 godzinę. Powstałą mieszaninę poreakcyjną odwirowywano i zdekantowywano. Mieszanina poreakcyjna była przeanalizowywana zgodnie z opisem analizy supernatantu reakcji acetalizacji wybranych polioli acetonem.

4.7 Aktywność katalizatorów podczas reakcji acetalizacji polialkoholi

Reakcja acetalizacji polioli i acetonu była katalizowana przez nanokatalizatory Re, domieszkowane Os, Ir, Ru lub Mo. Stosunek moli polioli (glicerolu, glikolu propylenowego lub glikolu etylenowego) do acetonu stanowiącego jednocześnie rozpuszczalnik ustalono na 1:10. Syntezę przeprowadzano w gazie obojętnym, ponadto nie wymagała ona dodania silnego kwasu organicznego lub nieorganicznego jak również dodatkowego współrozpuszczalnika. Temperatura otoczenia jest wystarczającą do otrzymania planowanych produktów, jednakże stwierdzono, że jej podniesienie do 55°C, przy ciśnieniu otoczenia jest optymalne dla uzyskania produktu w czasie 1 godziny. Na podstawie wcześniejszych doświadczeń zespołu działającego w Zakładzie Chemii Organicznej Uniwersytetu Śląskiego z zastosowaniem metody katalitycznej syntezy różnych produktów^{163 164 165} użyto krzemionki zol-żelowej (<4 μm) jako nośnika dla nanocząstek metali. Takie działanie pozwoliło na poprawną zdolność zwilżania układu katalitycznego, jak również zapewniło jednolitą porowatość i polidispersyjność nanocząstek umieszczonych na

¹⁶³ M. Kapkowski, T. Siudyga, R. Sitko, J. Lełątko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, P. Bartczak, J. Polański: *Catalytic Gas-Phase Glycerol Processing over SiO₂-, Cu-, Ni- and Fe-Supported Au Nanoparticles*, PLoS One 10, 11, 2015, s. 1–15.

¹⁶⁴ M. Kapkowski, P. Bartczak, M. Korzec, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Lełątko, J. Polański: *SiO₂-, Cu-, and Ni-supported Au nanoparticles for selective glycerol oxidation in the liquid phase*, J. Catal. 319, 2014, s. 110–118.

¹⁶⁵ M. Kapkowski, W. Ambrozkiewicz, T. Siudyga, R. Sitko, J. Szade, J. Klimontko, K. Balin, J. Lełątko, J. Polański: *Nano silica and molybdenum supported Re, Rh, Ru or Ir nanoparticles for selective solvent-free glycerol conversion to cyclic acetals with propanone and butanone under mild conditions*, Appl. Catal. B 202, 2017, s. 335–345.

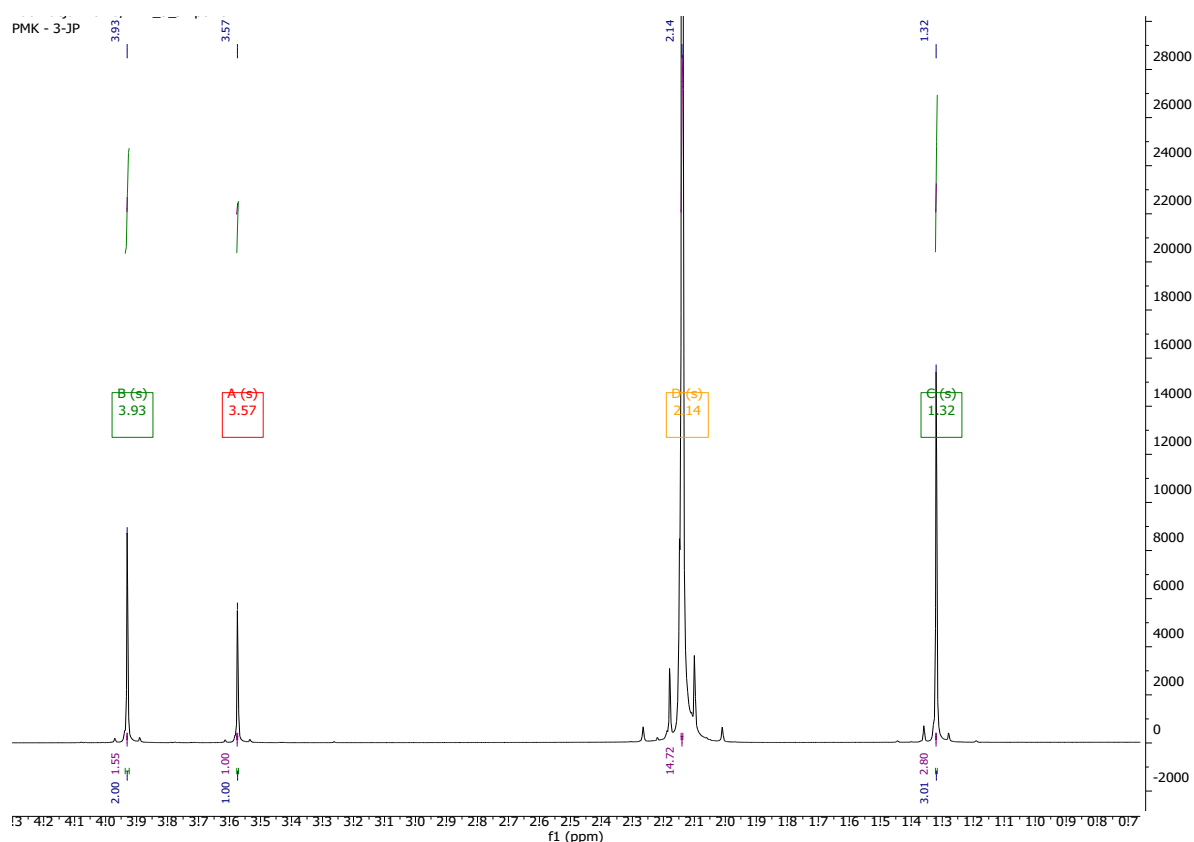
krzemionce. Dodatkowo łagodna kwasowość niniejszego nośnika poprawiła proces acetalizacji¹⁶⁶.

Widma ¹H NMR, ¹³C NMR, COSY, HMQC oraz GC-FID mieszaniny poreakcyjnej układu glikol etylenowy - aceton katalizowanego przez 1,0% Re/SiO₂ przedstawiono na rysunkach 15-19. Poszczególne kolory przypisane są następującym substancjom:

Żółty - propanon (aceton);

Czerwony - glikol etylenowy;

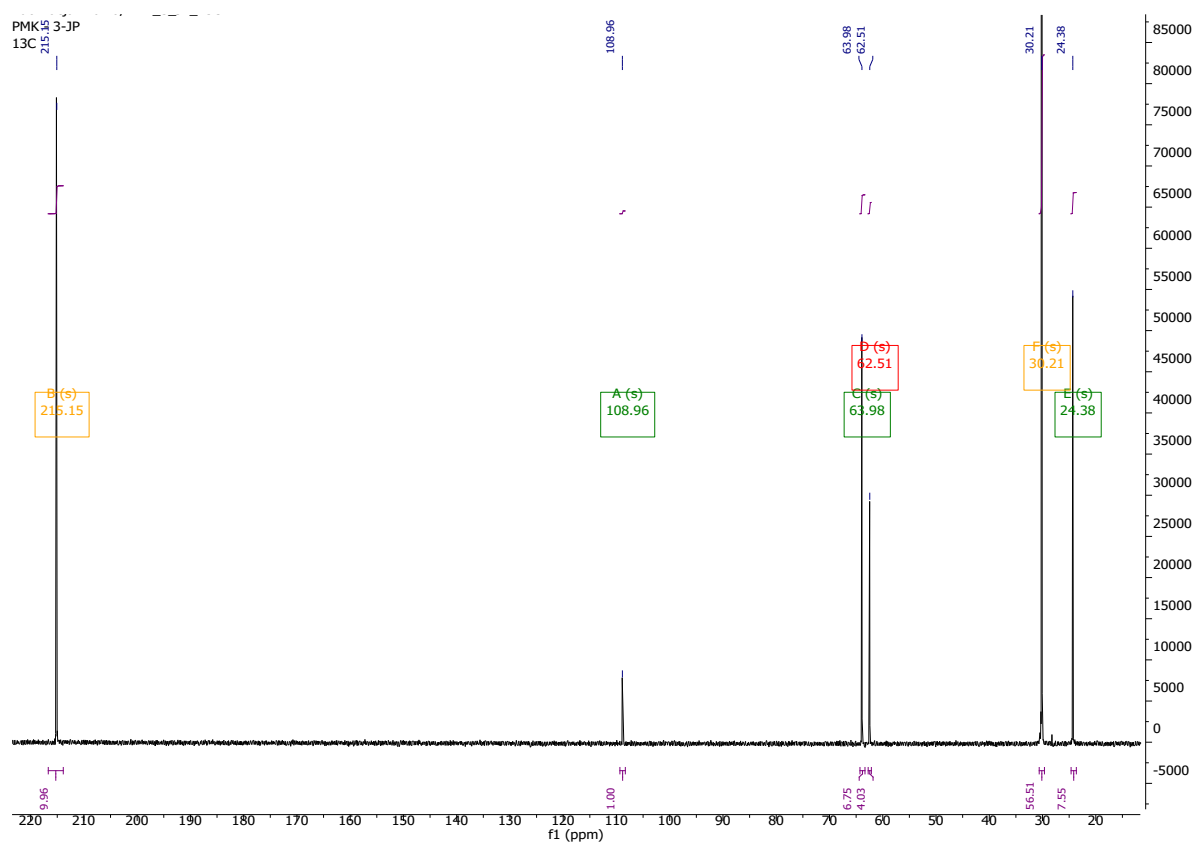
Zielony - 2,2-dimetylo-1,3-dioksalan.



Rys. 15. Widmo ¹H NMR mieszaniny poreakcyjnej układu glikol etylenowy - aceton katalizowanego przez 1,0% Re/SiO₂¹⁶⁷.

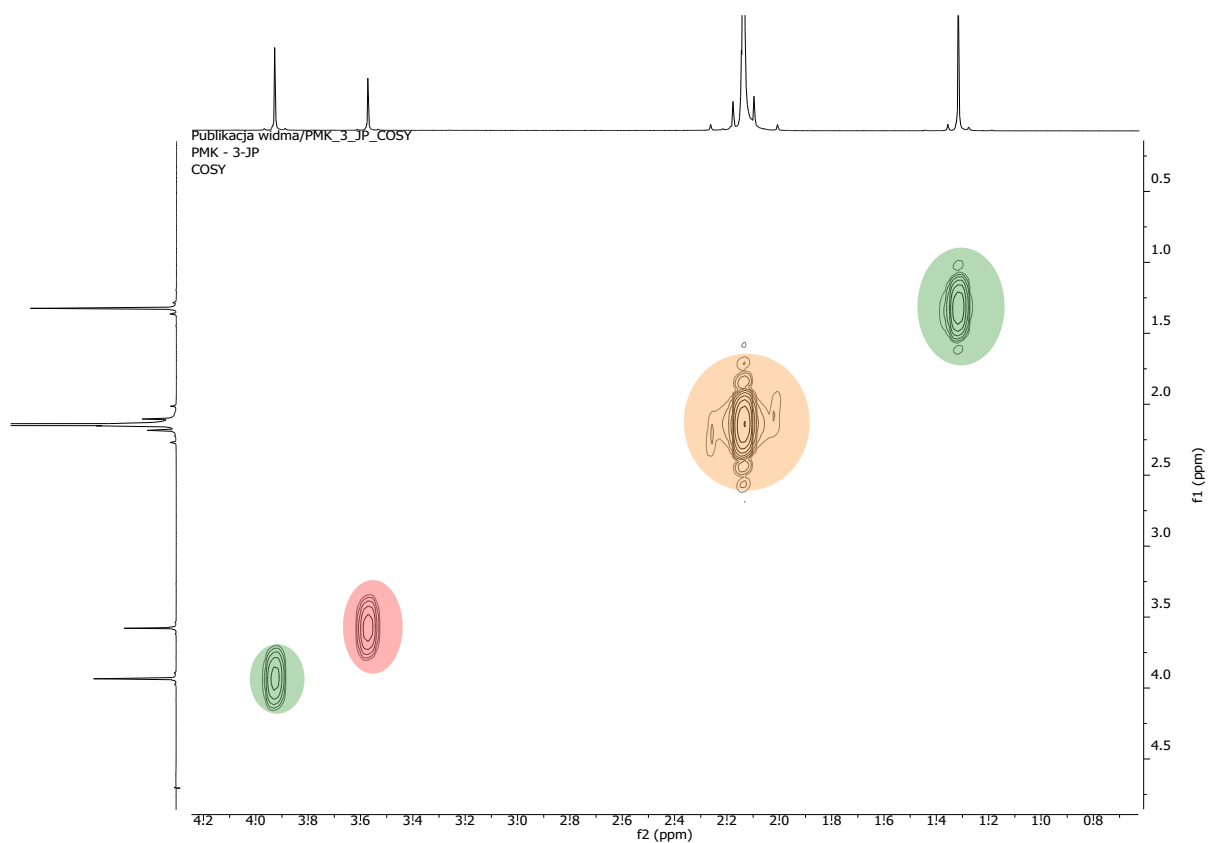
¹⁶⁶ M. Kapkowski, W. Ambrozkiewicz, T. Siudyga, R. Sitko, J. Szade, J. Klimontko, K. Balin, J. Lełątko, J. Polański: *Nano silica and molybdenum supported Re, Rh, Ru or Ir nanoparticles for selective solvent-free glycerol conversion to cyclic acetals with propanone and butanone under mild conditions*, Appl. Catal. B 202, 2017, s. 335–345.

¹⁶⁷ M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154-167.



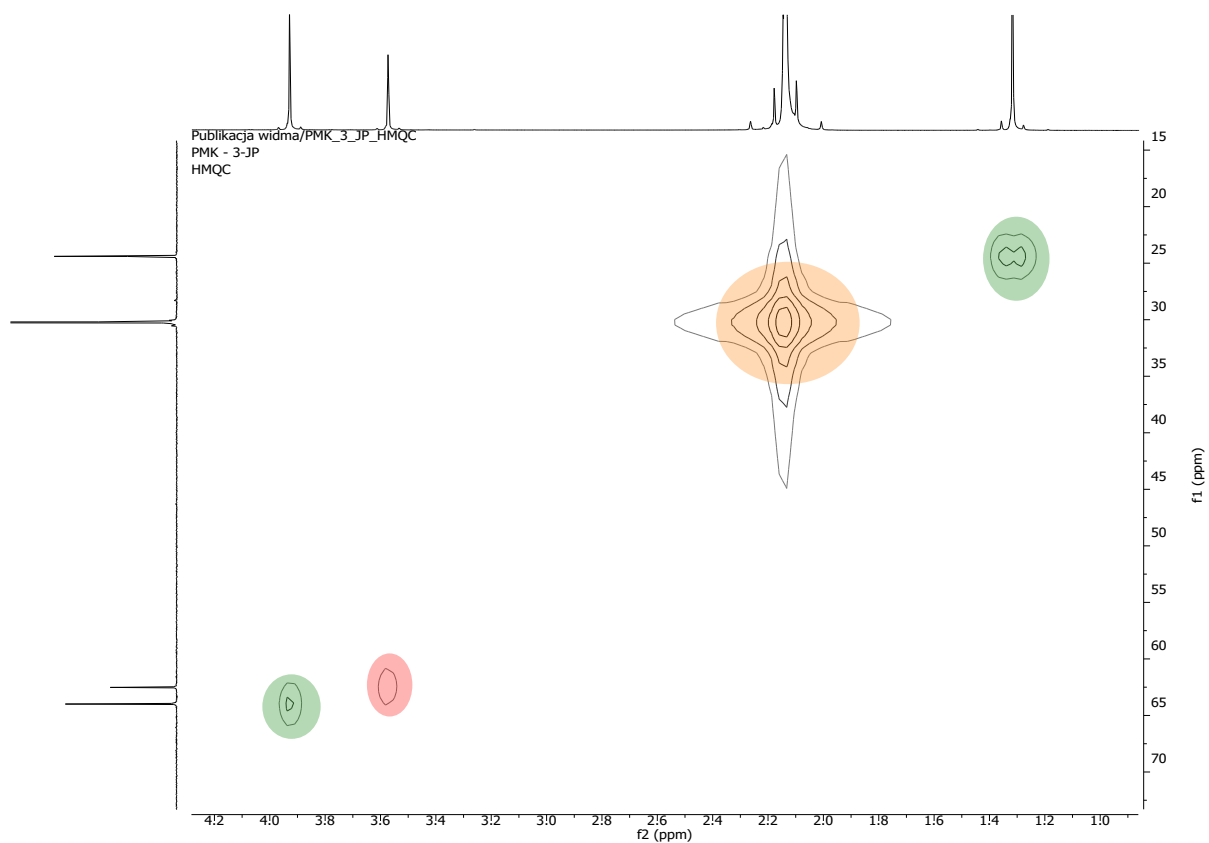
Rys. 16. Widmo ^{13}C NMR mieszaniny poreakcyjnej układu glikol etylenowy - aceton katalizowanego przez 1,0% Re/SiO₂¹⁶⁸.

¹⁶⁸ M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154-167.



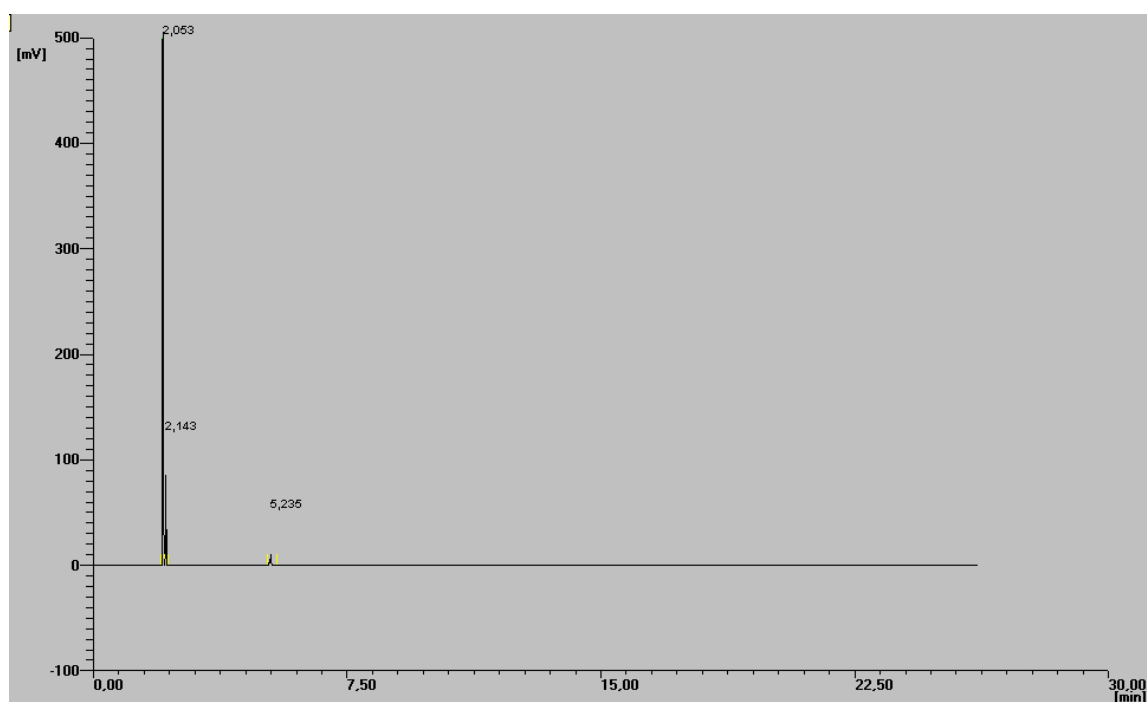
Rys. 17. Widmo COSY mieszaniny poreakcyjnej układu glikol etylenowy - aceton katalizowanego przez 1,0% Re/SiO₂¹⁶⁹.

¹⁶⁹ M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154-167.



Rys. 18. Widmo HMQC mieszaniny poreakcyjnej układu glikol etylenowy - aceton katalizowanego przez 1,0% Re/SiO₂¹⁷⁰.

¹⁷⁰ M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154-167.



Rys. 19. Widmo GC-FID mieszaniny poreakcyjnej układu glikol etylenowy - aceton katalizowanego przez 1,0% Re/SiO₂¹⁷¹.

Wyniki acetalizacji glikolu etylenowego acetonem podsumowano w tabeli 5.

Tab. 5. Wydajność katalityczna układów mono- i bimetalicznych w reakcjach acetalizacji glikolu etylenowego acetonem¹⁷².

Lp.	Katalizator	Konwersja α [%]	TON	Selektywność [%]		Wydajność DMD [%]
				DMD	HEP	
1	1,0% Re/SiO ₂	66,7	1242	100	0	66,7
2	1,0% Mo/SiO ₂	20,6	198	84,6	15,4	17,4
3	1,0% Os/SiO ₂	4,5	86	0	100	0
4	1,0% Ru/SiO ₂	6,4	65	41,2	58,8	2,6
5	1,0% Ir/SiO ₂	2,7	52	0	100	0
6	1,0% ReIr(1:1)/SiO ₂	68,4	1294	100	0	68,4
7	1,0% ReOs(1:1)/SiO ₂	62,3	1172	100	0	62,3
8	1,0% ReRu(1:1)/SiO ₂	65,6	860	100	0	65,6
9	1,5% ReMo(2:1)/SiO ₂	61,7	583	93,3	6,7	57,6
10	SiO ₂	2	0	0	100	0

¹⁷¹ M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154-167.

¹⁷² M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154-167.

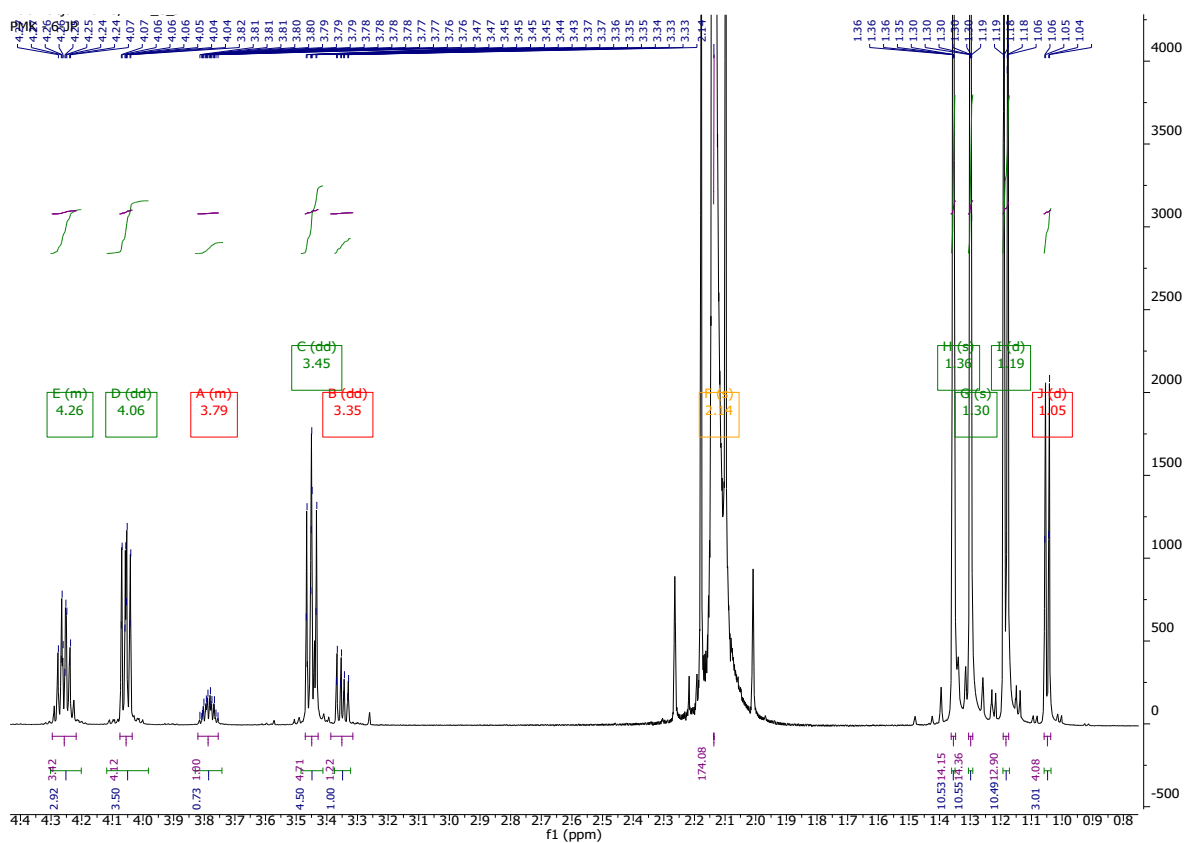
Spośród pięciu metali bloku d (Re, Ru, Ir, Mo, Os), które zostały osadzone na krzemionce zol-żelowej, najwyższą aktywność katalityczną zaobserwowano dla Re (TON=1242), otrzymując 100% selektywność syntezy 2,2-dimetylo-1,3-dioksolanu (DMD). W porównaniu z monometalicznym nanokatalizatorem Re, dla katalizatorów Mo i Ru zaobserwowano zmianę selektywności na 2-(2-hydroksyetoksy)propan-2-ol (HEP) 0% vs. 15,4% vs. 58,8% (tabela 5, pozycje 1, 2, 4). Zaobserwowano również znacznie wyższy współczynnik konwersji dla Re (66,7%) i Mo (20,6%) w porównaniu z Ru (6,4%). Inne układy katalityczne, np. Os i Ir charakteryzowały się niskim współczynnikiem konwersji ($\alpha = 2,7-4,5\%$) przy 100% selektywności do HEP (tabela 5, pozycje 3 i 5). Najwyższy współczynnik konwersji i TON (odpowiednio 68,4% i 1294) uzyskano dla układu 1,0% ReIr(1:1)/SiO₂. W porównaniu do 1,0% Mo/SiO₂, 1,5% ReMo(2:1)/SiO₂, zwiększył selektywność głównego produktu (84,6% vs. 93,3%). Bimetaliczne układy katalityczne Re domieszkowane Os czy Ru charakteryzują się porównywalnymi wartościami współczynnika konwersji (tabela 5, pozycje 7, 8), jednakże zaobserwowano w tych przypadkach znaczny wzrost selektywności względem DMD w porównaniu z ich monometalicznymi odpowiednikami (tabela 5, pozycje 3, 4 vs. 7, 8).

Widma ¹H NMR, ¹³C NMR, COSY, HMQC oraz GC-FID mieszaniny poreakcyjnej układu glikol propylenowy - aceton katalizowanego przez 1,0% Re/SiO₂ przedstawiono na rysunkach 20-24. Poszczególne kolory przypisane są następującym substancjom:

Żółty - propanon (aceton);

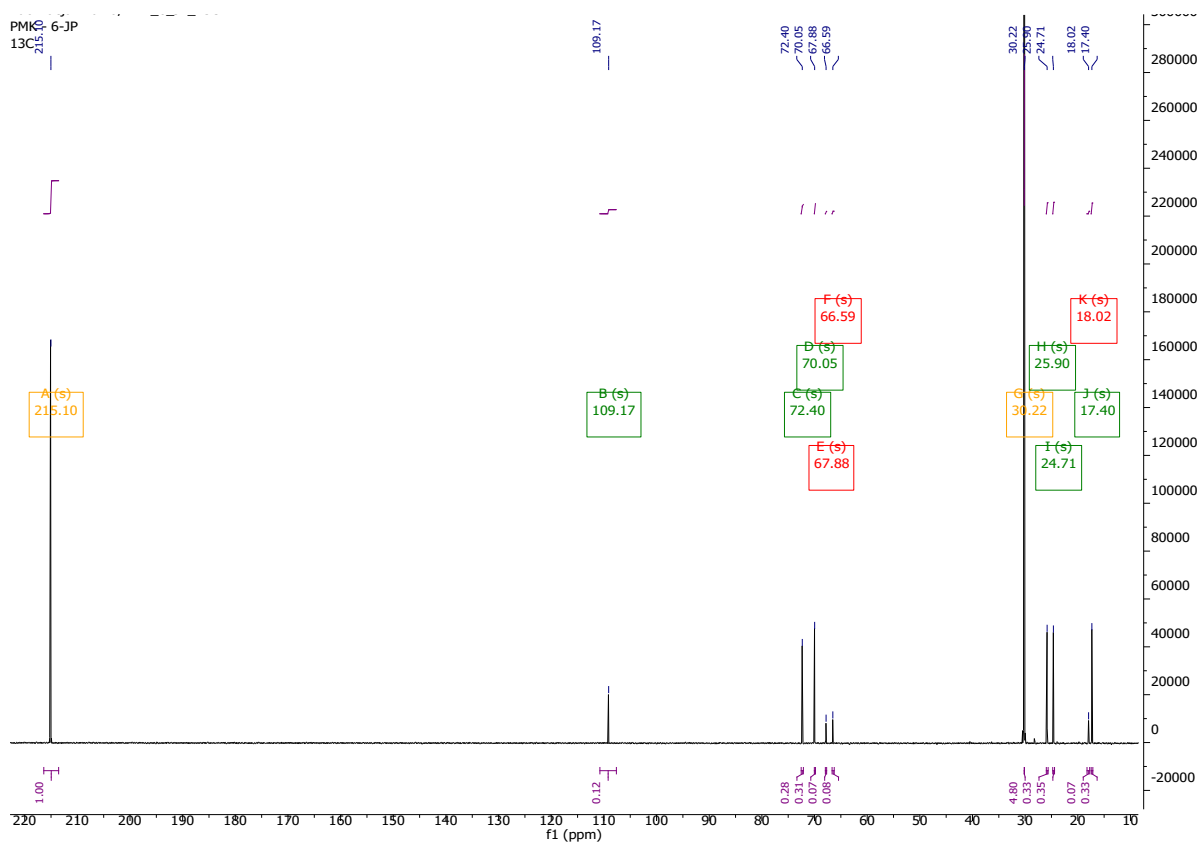
Czerwony - glikol propylenowy;

Zielony - 2,2,4-trimetylo-1,3-dioksalan.



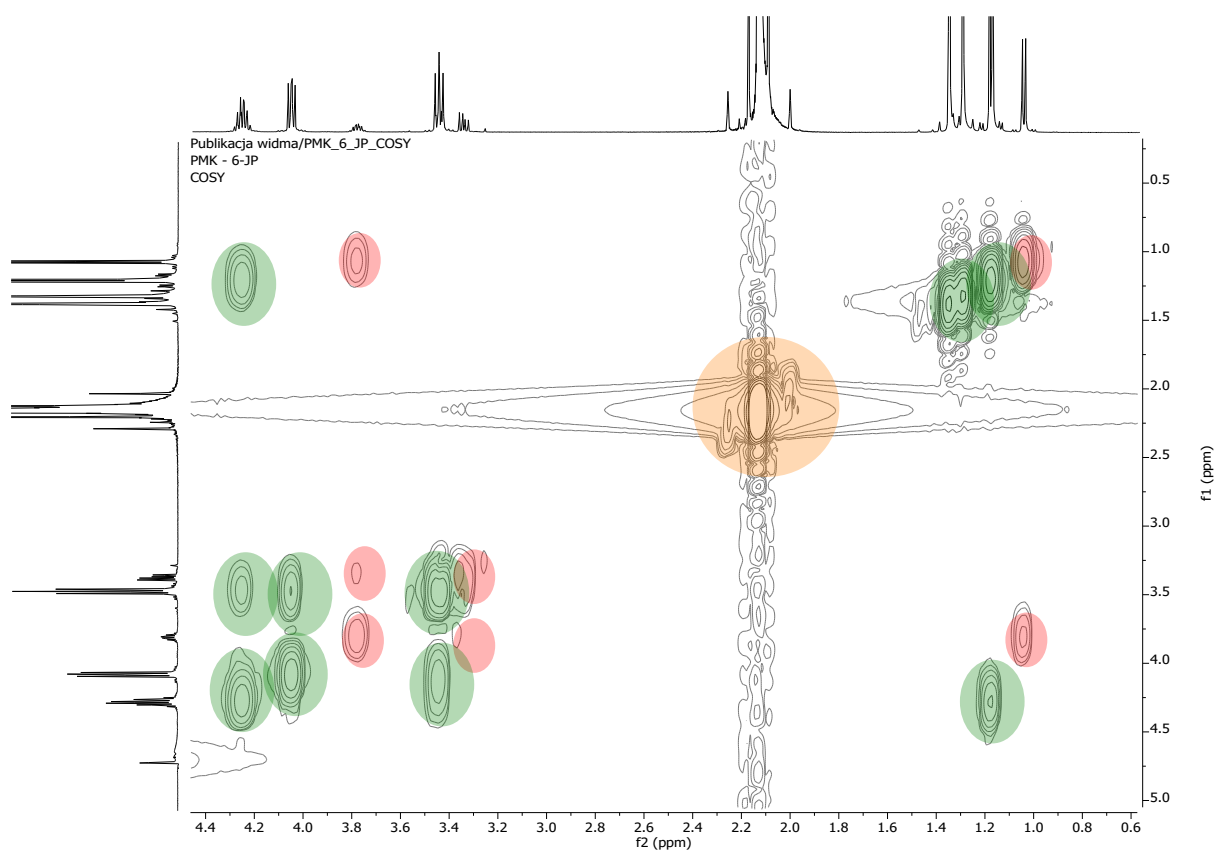
Rys. 20. Widmo ^1H NMR mieszaniny poreakcyjnej układu glikol propylenowy - aceton katalizowanego przez 1,0% $\text{Re}/\text{SiO}_2^{173}$.

¹⁷³ M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154-167.



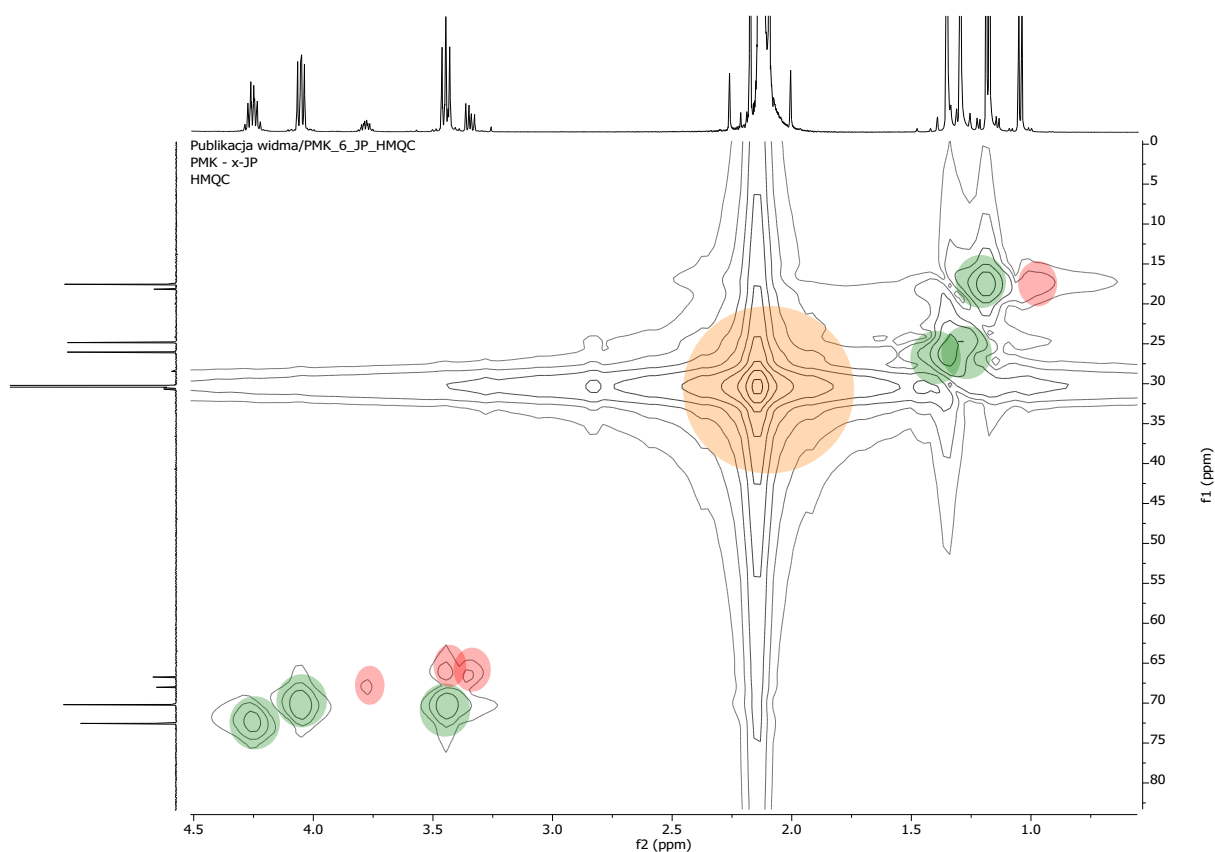
Rys. 21. Widmo ^{13}C NMR mieszaniny poreakcyjnej układu glikol propylenowy - aceton katalizowanego przez 1,0% Re/SiO₂¹⁷⁴.

¹⁷⁴ M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154-167.



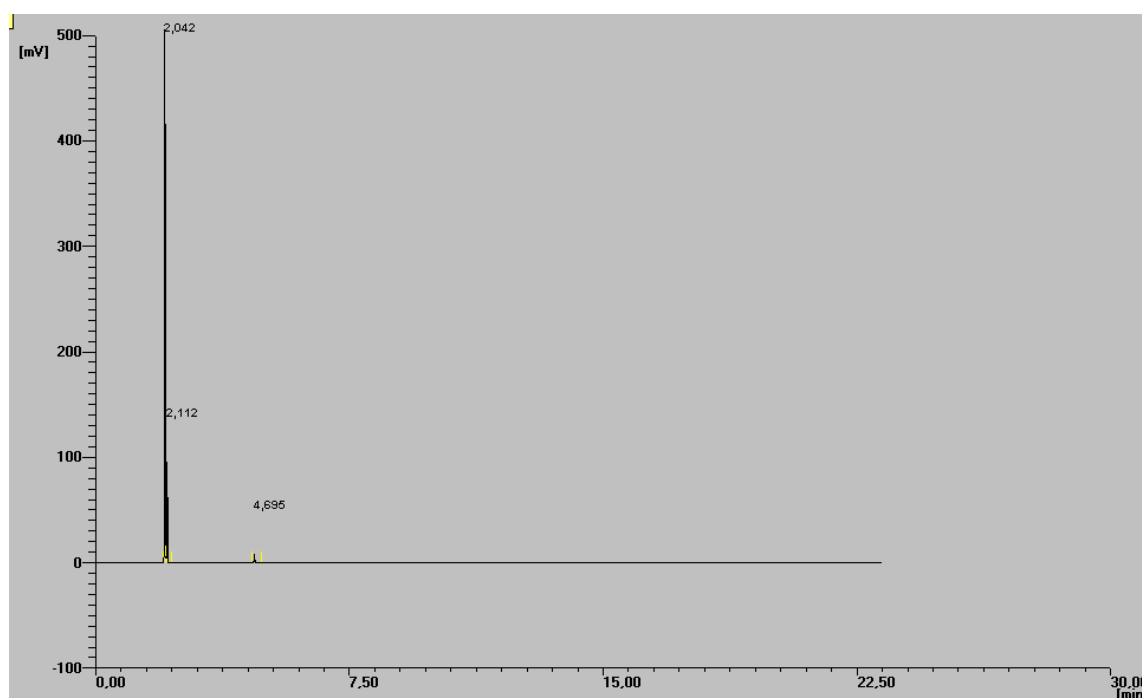
Rys. 22. Widmo COSY mieszaniny poreakcyjnej układu glikol propylenowy - aceton katalizowanego przez 1,0% Re/SiO₂¹⁷⁵.

¹⁷⁵ M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154-167.



Rys. 23. Widmo HMQC mieszaniny poreakcyjnej układu glikol propylenowy - aceton katalizowanego przez 1,0% Re/SiO₂¹⁷⁶.

¹⁷⁶ M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154-167.



Rys. 24. Widmo GC-FID mieszaniny poreakcyjnej układu glikol propylenowy - aceton katalizowanego przez 1,0% Re/SiO₂¹⁷⁷.

Ten sam zestaw katalizatorów badano również pod kątem reakcji glikolu propylenowego z acetonem. Wyniki przedstawiono w tabeli 6.

Tab. 6. Wydajność katalityczna układów mono- i bimetalicznych w reakcjach acetalizacji glikolu propylenowego acetonem¹⁷⁸.

Lp.	Katalizator	Konwersja α [%]	TON	Selektywność [%]		Wydajność TMD [%]
				TMD	HPP	
1	1,0% Re/SiO ₂	77,8	1449	100	0	77,8
2	1,0% Mo/SiO ₂	33,8	324	100	0	33,8
3	1,0% Os/SiO ₂	2,3	44	0	100	2,3
4	1,0% Ru/SiO ₂	2,6	26	0	100	2,6
5	1,0% Ir/SiO ₂	2	38	0	100	2
6	1,0% ReIr(1:1)/SiO ₂	84,1	1591	100	0	84,1
7	1,0% ReOs(1:1)/SiO ₂	76,4	1438	100	0	76,4
8	1,0% ReRu(1:1)/SiO ₂	92	1205	100	0	92
9	1,5% ReMo(2:1)/SiO ₂	78,2	739	100	0	78,2
10	SiO ₂	1,9	0	0	100	0

¹⁷⁷ M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154-167.

¹⁷⁸ M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154-167.

Wśród katalizatorów monometalicznych, Re i Mo miały odpowiednio współczynnik konwersji 77,8% i 33,8%. Zaobserwowano również w tym przypadku 100% selektywność 2,2,4-trimetylo-1,3-dioksolanu (TMD). Inne katalizatory monometaliczne, Os, Ru i Ir miały bardzo niski współczynnik konwersji (około 2–2,6%), który jest porównywalny do samych nośników metali oraz 2-(2-hydroksypropan-2-yloksy)propan-1-ol (HPP) był w tych przypadkach preferowanym produktem (tabela 6, pozycje 3–5 vs. 10). Zaobserwowano również lepsze współczynniki konwersji dla bimetalicznych katalizatorów ReIr i ReRu (84,1% vs. 92%), zwłaszcza, w porównaniu z katalizatorami monometalicznym Re oraz bimetalicznymi ReOs i ReMo (tabela 6, pozycja 1 vs. 6–9).

W testowanych katalizatorach bimetalicznych Re, domieszkowanych Os, Mo, Ir lub Ru, użyte nanometale mogły oddziaływać synergistycznie, indukując zarówno wzrost jak i spadek wydajności reakcji. Część reakcji przebiegło selektywnie, pomimo to produkty przejściowe towarzyszyły oczekiwany końcowy produktom reakcji. Zarówno parametr konwersji oraz TON wydają się lepiej wyjaśniać proces niecałkowitego przereagowania reagentów. Na ogół każdy katalizator bimetaliczny jest bardziej aktywny we wszystkich trzech reakcjach w odniesieniu do swojego monometalicznego odpowiednika (tabela 6, pozycja 1 vs. 6–9). Niektóre inne efekty mogą być spowodowane tworzeniem się stopu metalicznego. Jednym z warunków tworzenia stopu metalicznego jest krystalizacja w tym samym układzie krystalograficznym. Metale Re, Os i Ru krystalizują w układzie heksagonalnym - hcp, Mo w układzie regularnym przestrzennie centrowanym (bcc) i Ir w układzie ściennie centrowanym (fcc). Obecność stopowych struktur metalicznych potwierdzono za pomocą techniki XPS dla katalizatorów ReOs i ReRu, jednakże nie uzyskano potwierdzenia dla katalizatorów ReIr i ReMo. Przykładowo zaobserwowano wyższe współczynniki konwersji w układzie glikol propylenowy-aceton (tabela 6, pozycja 6 i 8 vs. 1) w stopowym katalizatorze ReRu ($\alpha = 92\%$), w stosunku do niestopowego ReIr ($\alpha = 84,1\%$). Oba katalizatory bimetaliczne Re porównano korzystnie z katalizatorem monometalicznym Re ($\alpha = 77,8\%$). Dla metali z grup VIII – XI aktywność katalityczną można częściowo wyjaśnić stopniem wypełnienia powłoki d, wpływa to na siłę adsorpcji odczynników i produktów pośrednich¹⁷⁹. Rozmiary nanocząstek w bimetalicznych

¹⁷⁹ W.D. Wei, B.C. Sweeny, J. Qiu, J.S. DuChene: *Metallic nanostructures for catalytic applications*, in: Yujie Xiong, Xianmao Lu (Eds.): *Metallic Nanostructures: From Controlled Synthesis to Applications*, Springer Inc., New York, 2015, s. 243–271.

katalizatorach Re były znacznie mniejsze, co może wyjaśnić wyższą aktywność tych układów katalitycznych¹⁸⁰.

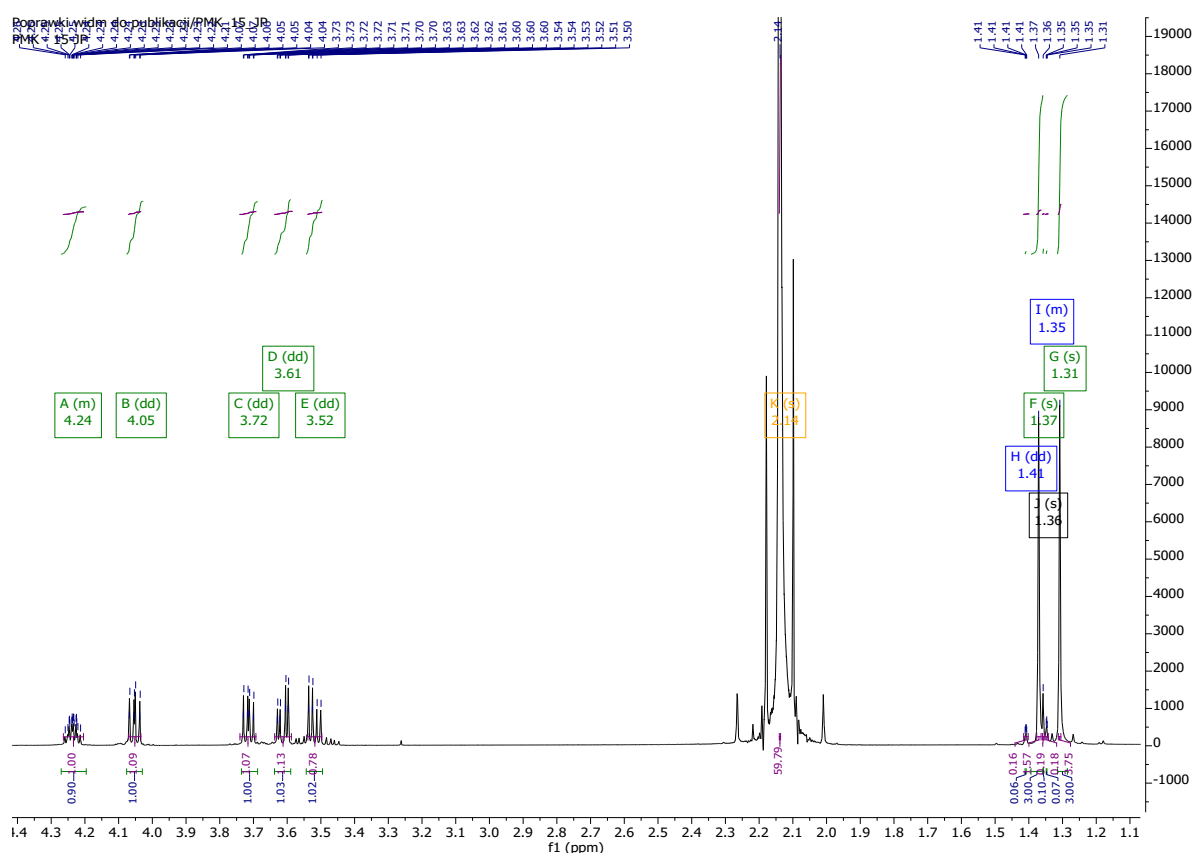
Widma ¹H NMR, ¹³C NMR, COSY, HMQC oraz GC-FID mieszaniny poreakcyjnej układu glicerol - aceton katalizowanego przez 1,0% Re/SiO₂ przedstawiono na rysunkach 25-29. Poszczególne kolory przypisane są następującym substancjom:

Żółty - propanon (aceton);

Zielony - solketal (2,2-dimetylo-1,3-dioksolan-4-ylo) metanol;

Niebieski - 2,2-dimetylo-1,3-dioksan-5-ol;

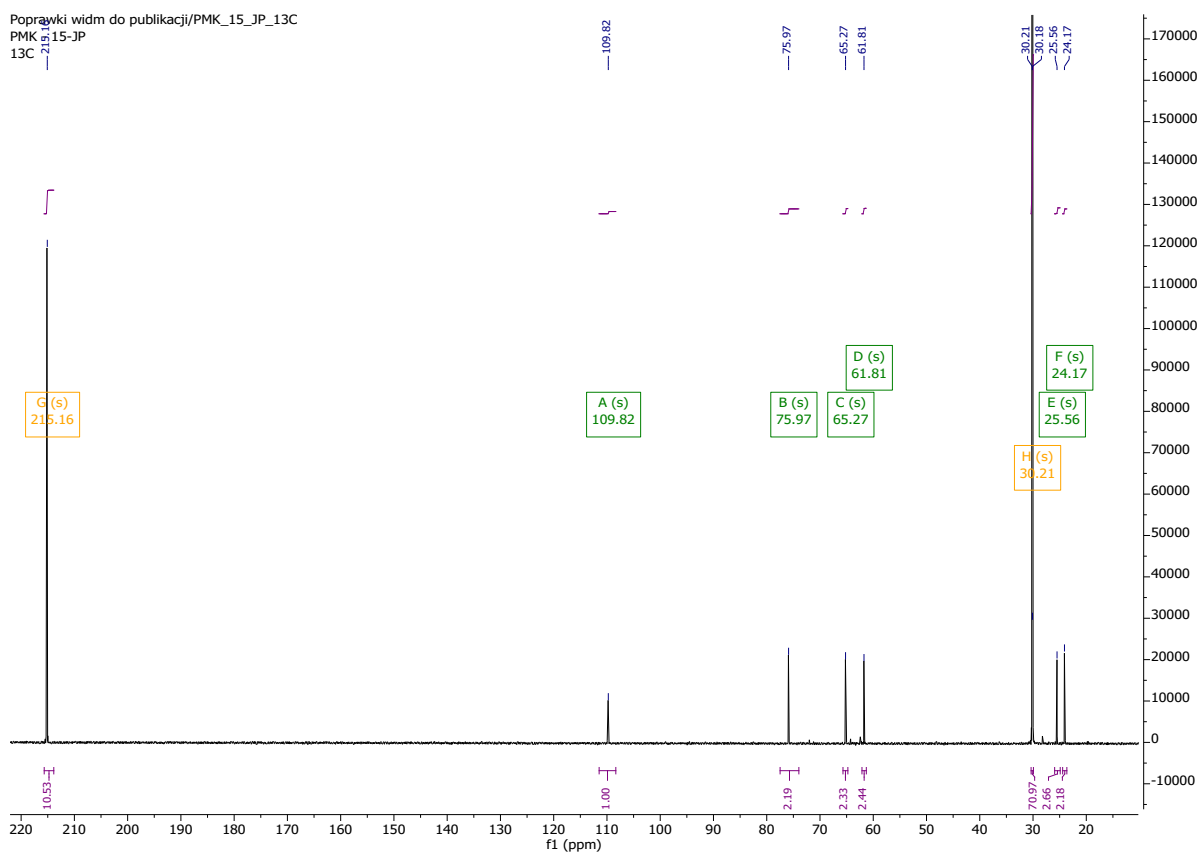
Czarny - 3-(2-oksydanylopropan-2-yloksy) propano-1,2-diol.



Rys. 25. Widmo ¹H NMR mieszaniny poreakcyjnej układu glicerol - aceton katalizowanego przez 1,0% Re/SiO₂¹⁸¹.

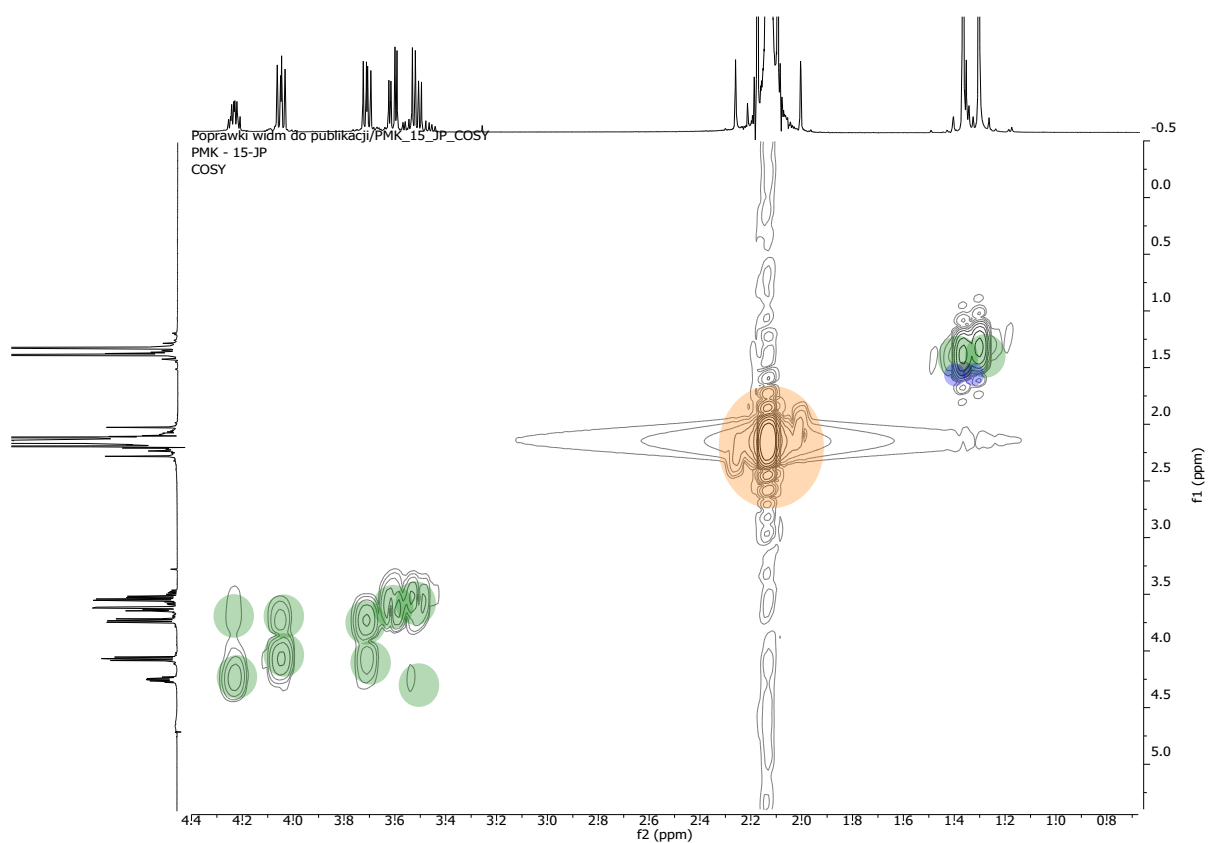
¹⁸⁰ L. Ilieva, P. Petrova, T. Tabakova, R. Zanella, M.V. Abrashev, J.W. Sobczak, W. Lisowski, Z. Kaszkur, D. Andreeva: *Relationship between structural properties and activity in complete benzene oxidation over Au/CeO₂-CoO_x catalysts*, Catal. Today 187, 2012, s. 30–38.

¹⁸¹ M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154-167.



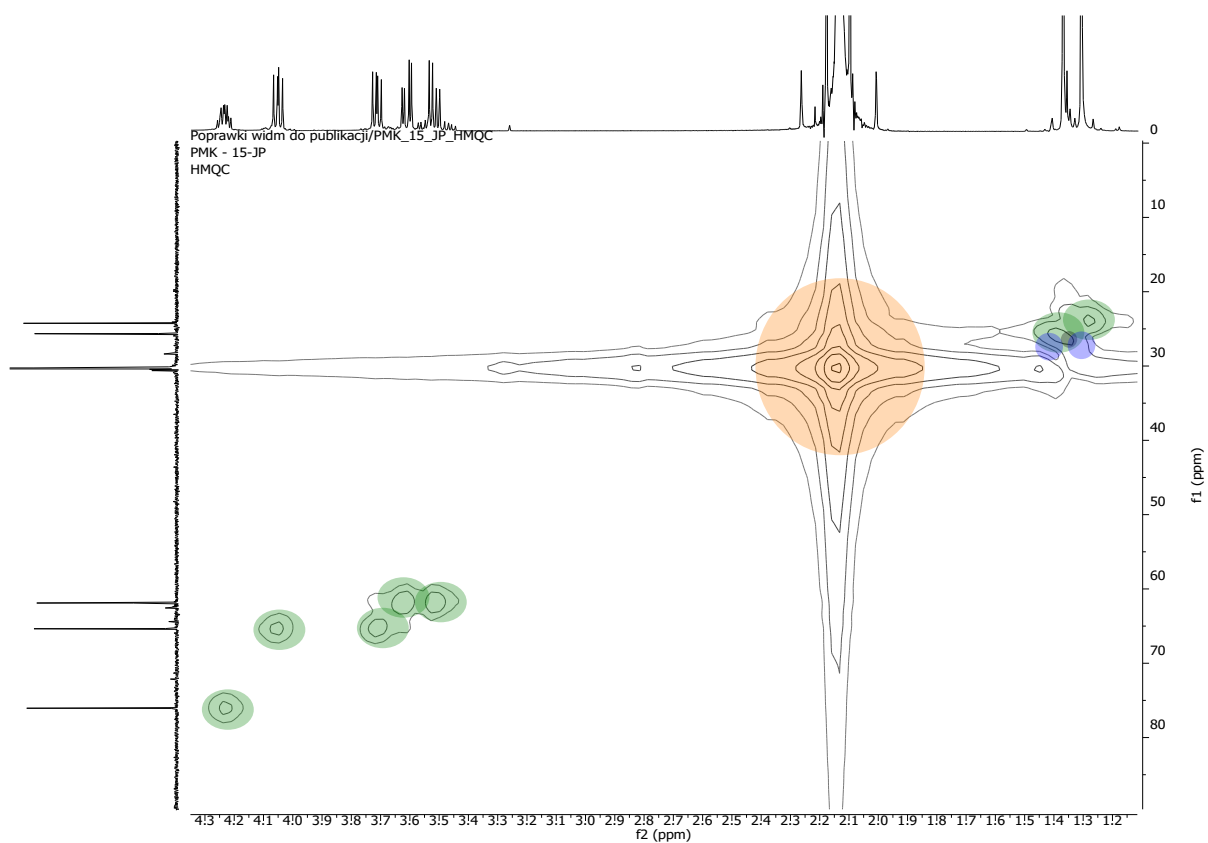
Rys. 26. Widmo ^{13}C NMR mieszaniny poreakcyjnej układu glicerol - aceton katalizowanego przez 1,0% Re/SiO₂¹⁸².

¹⁸² M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154-167.



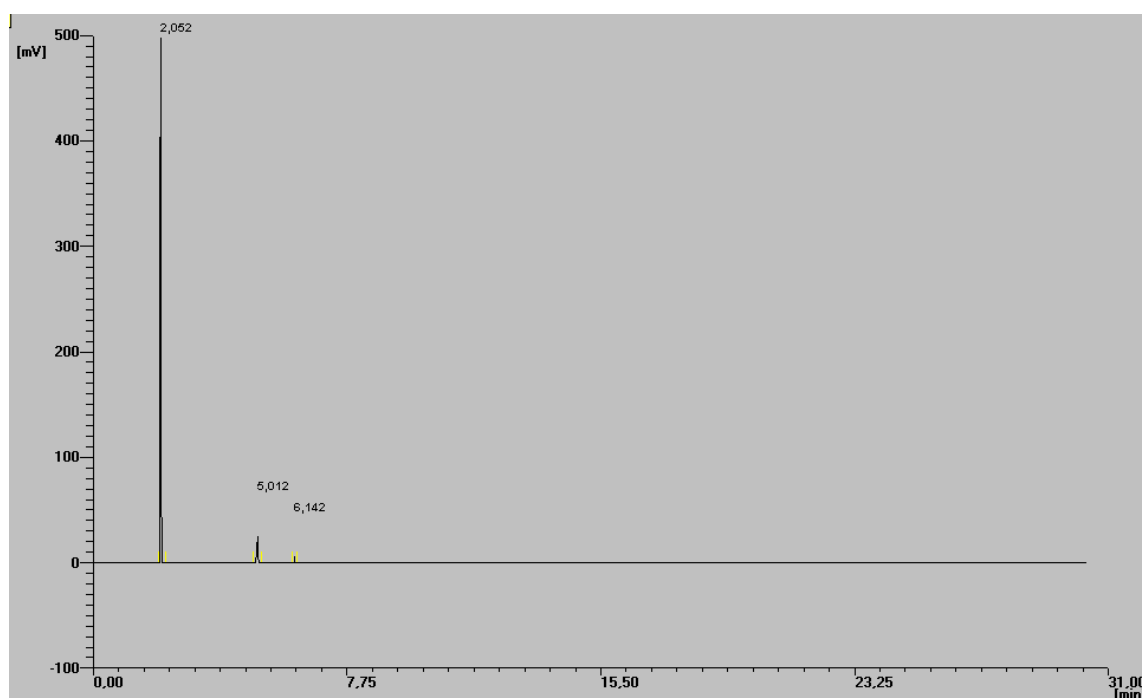
Rys. 27. Widmo COSY mieszaniny poreakcyjnej układu glicerol - aceton katalizowanego przez 1,0% Re/SiO₂¹⁸³.

¹⁸³ M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154-167.



Rys. 28. Widmo HMQC mieszaniny poreakcyjnej układu glicerol - aceton katalizowanego przez 1,0% Re/SiO₂¹⁸⁴.

¹⁸⁴ M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154-167.



Rys. 29. Widmo GC-FID mieszaniny poreakcyjnej układu glicerol - aceton katalizowanego przez 1,0% Re/SiO₂¹⁸⁵.

Tab. 7. Wydajność katalityczna układów mono- i bimetalicznych w reakcjach acetalizacji glicerolu acetonem¹⁸⁶.

Lp.	Katalizator	Konwersja α [%]	TON	Selektywność [%]			Wydajność DDM [%]
				DDM	DDL	OPE	
1	1,0% Re/SiO ₂	100	1862	97,1	2,0	0,9	97,1
2	1,0% Mo/SiO ₂	68,4	656	77,6	15,3	7,1	53,1
3	1,0% Os/SiO ₂	3,8	72	0	0	100	0
4	1,0% Ru/SiO ₂	15	152	54,8	26,5	18,7	8,2
5	1,0% Ir/SiO ₂	3,6	69	0	0	100	0
6	1,0% ReIr(1:1)/SiO ₂	100	1892	87,8	5,3	6,9	87,8
7	1,0% ReOs(1:1)/SiO ₂	100	1882	91,4	5,5	3,1	91,4
8	1,0% ReRu(1:1)/SiO ₂	100	1310	86,6	8,9	4,5	86,6
9	1,5% ReMo(2:1)/SiO ₂	100	945	88,9	5,4	5,7	88,9
10	SiO ₂	3,7	0	0	0	100	0

Analogiczną reakcję przeprowadzono dla układu glicerol-aceton. Wyniki acetalizacji glicerolu acetonem podsumowano w tabeli 7. Dla niniejszej reakcji przy użyciu katalizatora 1,0% Re/SiO₂ zaobserwowano 100% współczynnik konwersji oraz wysoką selektywność

¹⁸⁵ M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154-167.

¹⁸⁶ M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154-167.

(97,1%) w stosunku do uprzywilejowanego termodynamicznie pięcioczłonowego 2,2-dimetylo-1,3-dioksolanu - DDM. Selektowność katalizatorów 1,0% Mo/SiO₂ i 1,0% Ru/SiO₂ (tabela 7, pozycje 2 i 4) do sześcioczłonowego pierścienia, tj. 2,2-dimetylo-1,3-dioksan-5-olu wyniosła odpowiednio 15,3% i 26,5%, jednakże ze znacznie niższym współczynnikiem konwersji (α = odpowiednio 68,4% i 15%). Po raz kolejny nie zaobserwowano znaczącego wzrostu katalitycznej aktywności monometalicznych katalizatorów Os i Ir w porównaniu z nośnikiem SiO₂. Dla wszystkich katalizatorów bimetalicznych zaobserwowano 100% współczynnik konwersji oraz zbliżoną selektowność syntezy solketalu – DDM, która oscylowała wokół wartości 86–91%. Najwyższą wartość TON zaobserwowano dla katalizatorów ReIr i ReOs (odpowiednio TON = 1892 i 1882).

Ostatnim parametrem wpływającym na współczynnik konwersji i selektowność powstających produktów układu polioli-aceton jest rodzaj substratu wyjściowego (rysunek 13). W przypadku, gdy odczynnikiem jest diol, jedynym produktem acetalizacji jest pięcioczłonowy cykliczny acetal lub produkt acykliczny. Jednakże jeśli odczynnikiem jest glicerol, możliwe jest również utworzenie sześcioczłonowego pierścienia. Po pewnym czasie przekształca się on jednak w termodynamicznie preferowany pięcioczłonowy solketal (DDM). Dla układu glicerol-aceton, zaobserwowano całkowitą przemianę alkoholu, ze względu na możliwość utworzenia kilku produktów acetalizacji - DDM, DDL i OPE. W końcowej fazie reakcji DDL i OPE zostały przekształcone w solketal DDM. Jest to możliwe, gdy DDL nie jest stabilny i wpływa na równowagę, sprzyjając w ten sposób tworzeniu preferowanego termodynamicznie produktu (DDM).

Porównanie katalizatorów Re i Mo we wszystkich trzech układach reakcji (tabela 5, pozycje 1 i 2; tabela 6, pozycje 1 i 2 vs. tabela 7, pozycje 1 oraz 2) pokazało znaczący wzrost w stosunku do innych opisywanych układów katalitycznych współczynnika konwersji i aktywności katalitycznej, np. 1,0% Re/SiO₂ (TON = 1242 vs. 1449 vs. 1862) i 1,0% Mo/SiO₂ (TON = 198 vs. 324 vs. 656). Umiarkowany wzrost aktywności nastąpił również dla 1,0% Ru/SiO₂ dla którego parametr TON miał wartości w zakresie 65–152 (tabela 5 pozycja 4 vs. tabela 7 pozycja 4), natomiast niższy dla katalizatorów monometalicznych Os i Ir, gdzie parametr TON oscylował między wartościami 38–86 (tabela 5 pozycje 3 i 5; tabela 6, pozycje 3 i 5; tabela 7, pozycje 3 i 5). Co ciekawe, dla katalizatorów bimetalicznych ReIr, ReOs zaobserwowano tylko nieco wyższe lub porównywalne wartości TON w porównaniu do 1,0% Re/SiO₂ (tabela 5, pozycje 6–7; tabela 6, pozycje 6–7; tabela 7 pozycje 6–7). Z kolei w katalizatorach bimetalicznych,

w których Re był domieszkowany Ru i Mo, zaobserwowano znaczny spadek aktywności katalitycznej (tabela 5, pozycje 8–9; tabela 6 pozycje 8–9; tabela 7, pozycje 8–9).

W dodatkowych eksperymentach sprawdzono właściwości katalityczne 1,0% Re/SiO₂ w reakcji acetalizacji polioli z innymi ketonami (2-butanon i 3-pentanon). Reakcje prowadzono analogicznie do reakcji acetalizacji polioli acetonem [użyto 1,24 mol/L glikolu etylenowego lub 1,21 mol/L glikolu propylenowego lub 1,23 mol/L glicerolu do mieszaniny reakcyjnej (stosunek molowy polioliu do ketonu to 1:10), 50mg nośnika/ katalizatora (2,7 μmol Re), 10 min. ultradźwięków, 55°C, czas reakcji: 1h, 200 obr./min.]. W zależności od użytych reagentów powstawały różne cykliczne acetale, co przedstawiono w tabeli 8.

Tab. 8. Główne produkty reakcji acetalizacji polioli ketonami.

Lp	Reagenty		Główny produkt reakcji – cykliczny acetal
	Alkohol	Keton	
1	Glikol etylenowy	2-butanon	2-etylo-2-metylo-1,3-dioksolan
2		3-pentanon	2,2-dietylo-1,3-dioksolan
3	Glikol propylenowy	2-butanon	2-etylo-2,4-dimetylo-1,3-dioksolan
4		3-pentanon	2,2-dietylo-4-metylo-1,3-dioksolan
5	Glicerol	2-butanon	(2-etylo-2-metylo-1,3-dioksolan-4-yl)methanol
6		3-pentanon	(2,2-dietylo-1,3-dioksolan-4-yl)methanol

Wyniki przeprowadzonych reakcji acetalizacji polioli różnymi ketonami przy użyciu samego nośnika oraz katalizatora 1,0% Re/SiO₂ zebrano i zaprezentowano w tabeli 9.

Tab. 9. Porównanie wyników reakcji acetalizacji polioli różnymi ketonami przy użyciu nośnika oraz katalizatora 1,0% Re/SiO₂¹⁸⁷.

Lp.	Reagenty		Nośnik/ Katalizator	Konwersja α [%]	TON	Selektywność [%]		Wydajność [%]	
	Alkohol	Keton				Cykliczny Acetal	Inne	Cykliczny Acetal	Inne
1	Glikol etylenowy	2-butanon	SiO ₂	0	0	0	0	0	0
2			1,0% Re/SiO ₂	63,8	1188	97,8	2,2	62,4	1,4
3		3-pentanon	SiO ₂	0	0	0	0	0	0
4			1,0% Re/SiO ₂	39,8	741	100	0	40	0
5	Glikol propylenowy	2-butanon	SiO ₂	0	0	0	0	0	0
6			1,0% Re/SiO ₂	85,8	1598	99,2	0,8	85,1	0,7
7		3-pentanon	SiO ₂	0	0	0	0	0	0
8			1,0% Re/SiO ₂	15,4	287	100	0	15,4	0
9	Glicerol	2-butanon	SiO ₂	6,1	0	0	100	0	6,1
10			1,0% Re/SiO ₂	92,6	1724	94,6	5,4	87,6	5,0
11		3-pentanon	SiO ₂	5,6	0	0	100	0	5,6

¹⁸⁷ M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154-167.

12			1,0% Re/SiO ₂	67,4	1255	88,9	11,1	59,9	7,5
----	--	--	--------------------------	------	------	------	------	------	-----

W reakcjach polialkoholi z 2-butanonem lub 3-pentanonem nie zaobserwowano aktywności katalitycznej w przypadku użycia samego nośnika (tabela 9, pozycje 1, 3, 5, 7). W porównaniu, w reakcji glicerolu z tym samym zestawem ketonów, konwersja w przypadku 2-butanonu wyniosła 6,1%, natomiast w przypadku 3-pentanonu 5,6% (tabela 9, pozycje 9 i 11), jednakże produktem reakcji nie był oczekiwany cykliczny acetal. Współczynnik konwersji dla wszystkich trzech reakcji z poliolami zmniejsza się następująco: aceton, 2-butanon, 3-pentanon. Tendencję taką wyjaśnić można wzrostem zawady sterycznej dla ketonów (tabele 5-7, pozycja 1 vs. tabela 9, pozycje 2, 4, 6, 8, 10, 12). Selektywność reakcji glicerolu z 2-butanonem lub 3-pentanonem w kierunku tworzenia głównego produktu reakcji jakim jest cykliczny acetal jest podobna i wynosi odpowiednio 94,6% oraz 88,9% (tabela 9, pozycje 10 i 12).

W wyniku badań porównano również aktywność katalityczną katalizatora 1,0% Re/SiO₂ z aktywnością katalityczną jednorodnych układów HZSM-5 oraz Amberlyst-36, które to przedstawiono w tabeli 10¹⁸⁸. Reakcje prowadzono analogicznie do poprzednich układów, jednakże prowadzono ją w większej skali [500mg katalizatora (1% Re/SiO₂ lub zeolit HZSM-5 lub Amberlyst-36) zawieszano w mieszaninie 386 ml (5 moli) acetonu (99,0% Avantor) i 28 ml (0,5 mola) etylenu glikol (99,0% Across Organics) lub 37 ml (0,5 mola) glikolu propylenowego (99,0% Across Organics) lub 37 ml (0,5 mola) glicerolu (99,5% Fisher BioReagents® - Glycerol For Molecular Biology) przy użyciu myjki ultradźwiękowej w temperaturze pokojowej przez 10 min (RK 52 H, Bandelin Electronics, 35 kHz). Roztwór odczynnika mieszano przy prędkości 200 obr/min, umieszczonego w termostatowanej łaźni wodnej w temperaturze 55°C przez 1 godzinę]. Powstałą mieszaninę reakcyjną odwirowano, zdekantowano oraz przeanalizowano analogicznie do poprzednich produktów.

¹⁸⁸ S. Krompiec, M. Penkala, K. Szczubiałka, E. Kowalska: *Transition metal compounds and complexes as catalysts in synthesis of acetals and orthoesters: Theoretical, mechanistic and practical aspects*, Coord. Chem. Rev. 256, 2012, s. 2057–2095.

Tab. 10. Porównanie aktywności katalitycznej katalizatora 1,0% Re/SiO₂ z aktywnościami innych katalizatorów¹⁸⁹.

Lp.	Reagenty		Katalizator	Konwersja α [%]	Selektywność [%]		Wydajność [%]	
	Alkohol	Keton			Cykliczny Acetal	Inne	Cykliczny Acetal	Inne
1	Glikol etylenowy	Aceton	1% Re/SiO ₂	51	100	0	51	0
2			HZSM-5	1,4	0	100	0	1,4
3			Amberlyst-36	2	0	100	0	2
4	Glikol propylenowy	Aceton	1% Re/SiO ₂	74,4	100	0	74,4	0
5			HZSM-5	1,5	0	100	0	1,5
6			Amberlyst-36	1,8	0	100	0	1,8
7	Glicerol	Aceton	1% Re/SiO ₂	100	96,5	3,5	96,5	3,5
8			HZSM-5	0,5	0	100	0	0,5
9			Amberlyst-36	4,5	42,5	57,5	1,9	2,6

Kompleksy miedzi jednordzeniowe jak i wielordzeniowe są dobrze znanymi i użytecznymi katalizatorami acetalizacji alkoholi opisanymi w literaturze. Przykładowo, kompleks $[Cu^I_4Cu^{II}(mtpo)_4(H_2O)_2Cl_2]_n$ katalizuje acetalizację glikolu etylenowego za pomocą 2-butanonu w toluenie jako rozpuszczalniku, konwersja reakcji wyniosła 47% w czasie 24h w temperaturze 90°C¹⁹⁰. Ilość potrzebnego katalizatora $[Cu^I_4Cu^{II}(mtpo)_4(H_2O)_2Cl_2]_n$ wynosiła 0,1 mol%, co znacząco przewyższało ilość katalizatorów użytych w niniejszej pracy. W reakcjach stosowano katalizator 1,0% Re/SiO₂ w ilości $4,87 \times 10^{-6}$ mol% dla tej samej reakcji, co zapewniało współczynnik konwersji 63,8% w reakcji trwającej 1h w temperaturze 55°C. Ponadto, innymi zaletami badanego katalizatora to trwałość podczas przechowywania, możliwość wielokrotnego użycia, łatwość oddzielania od mieszaniny reakcyjnej oraz ich niskie koszty eksploatacji i regeneracji.

4.8 Cykliczne acetale jako dodatki do paliw

W ramach prowadzonych badań określono właściwości termofizyczne czystych cyklicznych acetalu w celu potwierdzenia ich potencjalnego zastosowania jako dodatków do paliwa. Zbadano wpływ temperatury na gęstość (ρ), lepkość (ν), ściśliwość izoentropową (κ_s) i izobaryczną rozszerzalność cieplną (α_p) cyklicznych acetalu tj.: (2,2-dimetylo-1,3-dioksolan-4-yl)metanol - (solketal) - DDM, 2,2,4-trimetylo-1,3-dioksolan - TMD i 2,2-dimetylo-1,3-dioksolan - DMD. Zbadano również dwa rodzaje komercyjnego oleju napędowego (diesel 1

¹⁸⁹ M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154-167.

¹⁹⁰ Z.P. Han, Y. Li: *Solvothermal synthesis, structure and catalytic activity of a mixed-valence Cu^I/Cu^{II} complex with 1-D chain structure*, Inorg. Chem. Commun. 22, 2012, s. 73-76.

i diesel 2), mieszaninę 1% objętości DDM + diesel 1 lub + diesel 2 oraz mieszaninę (0,5% objętości DDM i 0,5% objętości TMD) + diesel 1 lub + diesel 2. Ważne właściwości, które mogą wpływać na przydatność dowolnego materiału, takiego jak olej napędowy, są określone w normach dotyczących silników wysokoprężnych (Norma Europejska dla Oleju Napędowego EN 590). Odpowiednie specyfikacje dla diesel 1, diesel 2, mieszaniny 1% obj. DDM + diesel 1 lub + diesel 2 oraz mieszaniny (0,5% obj. DDM i 0,5% obj. TMD) + diesel 1 lub + diesel 2 są przedstawione w tabeli 11. Dodatkowo dla porównania wybrano biodiesel oparty na estrach metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego^{191 192}. Diesel 1 i diesel 2 spełniają normę EN 590, natomiast biodiesel spełnia normę EN 14214¹⁹³.

Tab. 11. Wyniki podstawowych badań fizykochemicznych DDM, TMD, DMD, diesel 1, diesel 2 i ich mieszanin¹⁹⁴.

Testowany parametr/ Jednostka/ Temperatura	Diesel 1	Diesel 2	DMD	TMD	DDM	Diesel 1 + 1.0% obj. DDM: TMD (1:1)	Diesel 1 + 1.0% obj. DDM	Diesel 2 + 1.0% obj. DDM: TMD (1:1)	Diesel 2 + 1.0% obj. DDM
$\nu / \text{mm}^2 \text{ s}^{-1} / 40^\circ\text{C}$	2,87	2,77	0,61	0,62	5,12	2,81	2,85	2,73	2,75
$\rho / \text{kg m}^{-3} / 15^\circ\text{C}$	832,66	833,86	950,31	907,31	1071,44	834,01	834,72	835,10	836,05
Zawartość wody/ ppm	60,7	60,2	3500	700	900	70,6	77,0	65,0	72,2
$\kappa_S \cdot 10^{10} / \text{Pa}^{-1} / 15^\circ\text{C}$	6,233	6,232	6,997	8,153	4,764	6,246	6,235	6,243	6,229
$\alpha_p \cdot 10^4 / ^\circ\text{C}^{-1} / 15^\circ\text{C}$	8,367	8,383	11,791	11,776	8,266	8,398	8,401	8,417	8,427
Liczba cetanowa/ -	52,7	55,3	-	-	-	52,5	51,5	56,5	52,7

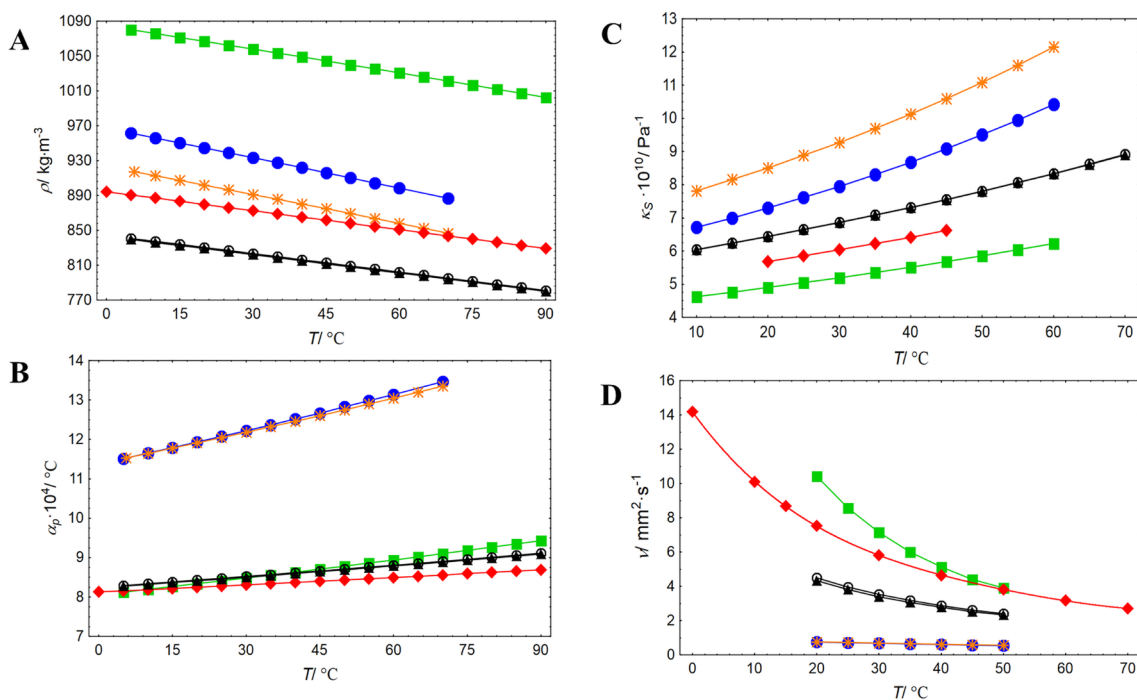
Gęstość czystego DDM, TMD i DMD jest wyższa niż diesela 1 i diesela 2 (zgodnie z EN 590) lub biodiesela (zgodnie z EN 14214) z czego DDM ma najwyższe wartości gęstości. W celu zilustrowania, gęstość DDM, TMD i DMD porównano z gęstościami diesela 1, diesela 2 oraz biodiesela (rysunek 30A).

¹⁹¹ M. Dzida, P. Prusakiewicz: *The effect of temperature and pressure on the physicochemical properties of petroleum diesel oil and biodiesel fuel*, Fuel 87, 2008, s. 1941–1948.

¹⁹² I. Barabas, I.-A. Todorut: *Predicting the Temperature Dependent Viscosity of Biodiesel-Diesel-Bioethanol Blends*, Energy Fuels 25, 2011, s. 5767–5774.

¹⁹³ I. Barabas, I.-A. Todorut: *Predicting the Temperature Dependent Viscosity of Biodiesel-Diesel-Bioethanol Blends*, Energy Fuels 25, 2011, s. 5767–5774.

¹⁹⁴ M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154-167.



Rys. 30. Zależności temperaturowe (A) gęstości - ρ , (B) izobarycznej rozszerzalności cieplnej - α_p , (C) izoentropowej ściśliwości - κ_s , (D) lepkości kinematycznej - ν : ■ DDM; ● DMD; * TMD; ○ diesel 1; ▲ diesel 2; ◆ biodiesel¹⁹⁵.

W całym zakresie temperatur gęstość DDM jest o około 17% wyższa niż gęstość biodiesla i około 22% wyższa niż olejów napędowych (diesel 1 i diesel 2). Różnice między gęstością DMD i TMD, a gęstością olejów napędowych (diesel 1 i diesel 2) i biodieselem spadły wraz ze wzrostem temperatury. Gęstość DMD jest o około 7% wyższa niż biodiesela i około 13% wyższa niż olejów napędowych (diesel 1 i diesel 2) w 15°C. Gęstość TMD jest o około 8% wyższa niż olejów napędowych (diesel 1 i diesel 2) w tej samej temperaturze. Gęstość TMD ma wartość najbliższą biodieslowi, natomiast wraz ze wzrostem temperatury różnica ta zmniejsza się z 3% w 5°C do 0,4% w 70°C. Dodanie 1% obj. DDM lub mieszaniny 0,5% obj. DDM z 0,5% obj. TMD do olejów napędowych (diesel 1 lub diesel 2) nie zmieniło znacząco gęstości. Maksymalna różnica w niniejszej gęstości wynosiła 0,26%. Ma to kluczowe znaczenie, ponieważ gęstość wpływa na konwersję natężenia przepływu objętościowego, na niską masę oraz całkowitą ilość paliwa wtryskiwanego do cylindra, z kolei dokładnie dostosowana ilość paliwa jest niezbędna do zapewnienia właściwego spalania, na które to

¹⁹⁵ M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154-167.

silnie wpływa gęstość. Dlatego też dostosowanie systemów wtryskowych do biopaliw wymaga dokładnej znajomości wpływu temperatury i ciśnienia na ich właściwości objętościowe. Gęstość DDM, TMD i DMD zmniejszyła się prawie liniowo wraz ze wzrostem temperatury, jednakże nachylenie izobary DDM jest podobne do olejów napędowych 1 i 2 oraz biodiesla.

Izobaryczna rozszerzalność cieplna charakteryzuje wpływ temperatury na gęstość. Wykres pokazuje, że izobaryczne wartości rozszerzalności cieplnej DMD i TMD są prawie równe sobie i jednocześnie wyższe niż DDM, oleje napędowe (diesel 1 i diesel 2) oraz biodiesel (rys. 30B). Ponadto, wpływ temperatury na ten parametr jest mniej wyraźny, niż w przypadku DMD i TMD. Zaobserwowano również maksymalną różnicę w niniejszym zakresie między DMD a biodieslem (42% w 5°C i 58% w 70°C). Dodatek 1% obj. DDM lub mieszaniny 0,5% obj. DDM z 0,5% obj. TMD do olejów napędowych (diesel 1 lub diesel 2) wpłynął na zmiany wartości izobarycznej rozszerzalności cieplnej olejów napędowych tylko nieznacznie, można więc to pominąć, ponieważ maksymalna różnica wyniosła 0,5%.

Ścisłość izoentropowa charakteryzuje sposób, w jaki ciśnienie wpływa na gęstość. W zależności od trybów pracy silnika, ścisłość izoentropowa może wpływać na pozycję otwarcia wtryskiwacza i prędkość dźwięku w paliwach¹⁹⁶. Zmiany ścisłości związane z różnicami w strukturze chemicznej pomiędzy DDM, DMD, TMD i paliwem mogą zmienić czasy wtrysku silnika. Z uwagi na fakt, że ścisłość określa charakterystykę rozpylania po wtrysku, jest ona ściśle związana z zawartością gazów cieplarnianych w spalinach.

Ścisłość izoentropowa wszystkich badanych układów wzrasta nieliniowo wraz ze wzrostem temperatury. Ponadto, wraz ze wzrostem temperatury wzrastają również różnice między wartościami ścisłości izoentropowej (rys. 30C). Z rysunku 30C wynika również, że TMD jest najbardziej ścisły, a wpływ temperatury na jego ścisłość izoentropową jest wyższy, niż wszystkich pozostałych badanych płynów. DDM ma najniższą ścisłość, jednakże dodanie 1% jego objętości do olejów napędowych (diesel 1 i diesel 2) nie zmieniała ścisłości powstałej mieszaniny, maksymalna różnica nie przekroczyła 0,1%. Tak jak w przypadku gęstości i izobarycznej rozszerzalności cieplnej, dodanie mieszaniny 0,5% obj. DDM z 0,5% obj. TMD do olejów napędowych (diesel 1 i diesel 2) wpłynęły na zmiany ich ścisłości izoentropowej tylko nieznacznie. Maksymalna różnica w niniejszym parametrze wyniosła 0,4%.

¹⁹⁶ M.E. Tat, J.H. Van Gerpen: *Measurement of Biodiesel Speed of Sound and its Impact on Injection Timing Final Report, Report 4 in a Series of 6*, Department of Mechanical Engineering, Iowa State University, Ames, IA, USA, 2003 NREL/SR 510- 31462, February.

Proces spalania jest inicjowany przez atomizację paliwa. Zastosowanie lepkiego paliwa prowadzi do słabej atomizacji, która jest odpowiedzialna za przedwczesne koksowanie wtryskiwaczy i słabe spalanie paliwa. Wysoka lepkość prowadzi do problemów operacyjnych w silniku wysokoprężnym, np. zwiększone osady silnika. Ponieważ lepkość wzrasta wraz ze spadkiem temperatury, manipulowanie paliwem w niższych temperaturach ułatwia mniejsza lepkość. Dla lepkości kinematycznej właściwość ta jest określana w normach biodiesla (EN14214) przy minimalnej wartości równej $3,5 \text{ mm}^2/\text{s}$, a maksymalnej wartości równej $5,0 \text{ mm}^2/\text{s}$ w 40°C . Minimalna wartość dla lepkości kinematycznej w normie europejskiej przekracza wartości większości olejów napędowych, które nie wydają się technicznie uzasadnione. Z kolei w Stanach Zjednoczonych standard lepkości kinematycznej biodiesla (ASTMD6751) może zmieniać się od $1,9 \text{ mm}^2/\text{s}$ do $6,0 \text{ mm}^2/\text{s}$ w 40°C . Spośród wszystkich badanych substancji, najwyższe lepkości kinematyczne odnotowano dla DDM. Istotny jest również wpływ temperatury na lepkość kinematyczną DDM. Podsumowując, lepkość DDM wyniosła $5,12 \text{ mm}^2/\text{s}$ w 40°C , co nieznacznie przekracza wartość europejską, ale spełnia amerykańską normę dotyczącą biodiesla (ASTMD671). TDM i DMD miały znacznie niższą lepkość niż DDM jak i oleje napędowe (diesel 1 i diesel 2) (rys. 29D). Lepkość TDM i DMD była równa odpowiednio $0,62 \text{ mm}^2/\text{s}$ i $0,61 \text{ mm}^2/\text{s}$ w temperaturze 40°C , co nie spełnia standardów oleju napędowego i biodiesla. Dodanie 1% obj. DDM do olejów napędowych (diesel 1 lub diesel 2) nie zmieniło znacząco lepkości cieczy, tj. lepkość zmniejszyła się w zakresie od 0,4 do 1,3%. W całym zakresie temperatur, wartość lepkości dla mieszaniny olejów napędowych (diesel 1 lub diesel 2) z 0,5% obj. DDM i 0,5% obj. TMD było o około 2% niższe niż lepkość dla samych olejów napędowych (diesel 1 lub diesel 2). W związku z tym, można stwierdzić, że cykliczne acetale mogą być stosowane jako dodatek do paliw w celu poprawy ich lepkości.

Liczba cetanowa jest bezwymiarowym deskryptorem, powiązany z czasem opóźnienia zapłonu, jakiego doznaje paliwo po wtrysku do komory spalania silnika wysokoprężnego. Im wyższa liczba cetanowa, tym krótszy czas opóźnienia zapłonu i odwrotnie. Zwiększenie liczby cetanowej do pewnego poziomu (około 60) wiąże się ze zmniejszeniem emisji spalin NO_x ¹⁹⁷. Liczba cetanowa jest uwzględniona w normach dotyczących oleju napędowego i biodiesla o zalecanej minimalnej wartości 51 zgodnie z EN 590 i EN 14214 oraz minimalnej wartości 47 zgodnie z ASTMD671. Liczba cetanowa mieszanki diesela 2 z 0,5% obj. DDM i 0,5% obj. TMD wzrosła o 2,2% w porównaniu

¹⁹⁷ G. Knothe: *Improving biodiesel fuel properties by modifying fatty ester composition*, Energy Environ. Sci. 2, 2009, s. 759–766.

z samym dieselem 2 (tabela 11). Liczba cetanowa innych badanych mieszanin nieznacznie spadła (o ok. 2%) w porównaniu z samym olejem napędowym.

Podsumowując, wszystkie badane właściwości cyklicznych acetalu i ich mieszanin pokazują, że produkty te mogą być stosowane jako dodatki do poprawy właściwości paliwa, zwłaszcza jego liczby cetanowej jak i lepkości. W szczególności, wyniki uzyskane dla mieszaniny diesela 2 z 0,5% obj. DDM i 0,5% obj. TMD są szczególnie atrakcyjne, dzięki czemu niniejsza mieszanka cyklicznych acetalu jest najlepszym kandydatem na dodatek do biopaliw.

5. Część eksperymentalna

5.1. Odczynniki zastosowane podczas badań własnych

- Ortokrzemian tetraetylu (TEOS) 99% (Sigma-Aldrich)
- Amoniak 25% r-r wodny CZDA (CHEMPUR)
- Metanol 99,8 % (Acros Organic/ Sigma-Aldrich)
- Kwas nadrenowy HReO_4 76,5 % (Acros Organic)
- Chlorek osmu(III) OsCl_3 , hydrat (Acros Organic)
- Kwas molibdenowy $\text{H}_2\text{MoO}_4 > 85,0\%$ MoO_3 (Sigma-Aldrich)
- Chlorek rutenu(III) RuCl_3 , hydrat 35-40% Ru (Acros Organic)
- Chlorek irydu(III) IrCl_3 , hydrat 53-56 % Ir (Acros Organic)
- Glikol etylenowy 99.0% (Acros Organic)
- Glikol propylenowy 99.0% (Acros Organic)
- Gliceryna (do biologii molekularnej), $\geq 99.5\%$ (Fisher BioReagents)
- Aceton 99.0% (Avantor)
- 2-butanon 99,0% (Sigma-Aldrich)
- 3-propanon 98,0% (Acros Organic)
- Woda ciężka 99.8% Atom %D (Sigma Aldrich)
- Zeolit HZSM-5 (Sigma Aldrich)
- Amberlyst-36 (Sigma Aldrich)

5.2. Sprzęt i aparatura zastosowane podczas badań własnych

- Wirówka MPW-352/R/RH
- Miniwirówka typ MW-F
- Myjka ultradźwiękowa Bandelin Electronics typ RK-52H, 35 kHz
- Mieszadło mechaniczne BOS
- Mieszadła magnetyczne z kontrolą temperatury Heidolph Hei-Standard
- Standardowe szkło laboratoryjne, wagi (techniczna i analityczna) oraz pipety szklane i automatyczne

5.3. Preparatyka nanokatalizatorów na krzemionce

5.3.1. Otrzymywanie 1,0% Re/SiO₂

Do kolby stożkowej o pojemności 3 dm³ kolejno dodano 1,53 dm³ metanolu oraz 0,54 dm³ amoniaku o stężeniu procentowym 25%. Powstałą mieszaninę mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego przez 10 minut. Po upływie założonego czasu dodano do mieszaniny 0,1 dm³ ortokrzemianu tetraetylu (TEOS) i następnie mieszano ją przez 3 godziny w temperaturze pokojowej. Po upływie założonego czasu otrzymaną białą zawiesinę krzemionki koloidalnej odwirowano, a wyodrębniony roztwór z nad krzemionki zlano. Zlany roztwór z nad krzemionki zastąpiono odpowiednią ilością wody demineralizowanej, następnie rozmieszano krzemionkę przy użyciu bagietki szklanej i powstałą mieszaninę poddano sonikacji w łaźni ultradźwiękowej do uzyskania jednolitej zawiesiny. Etap wirowania, dekantacji, uzupełniania wody demineralizowanej i sonikacji powtarzano do momentu w którym roztwór posiadał neutralne pH. Po uzyskaniu neutralnego pH zlano ciecz z nad odwirowanej krzemionki pozostawiając kilka milimetrów słupa cieczy nad jej powierzchnią. Powstałą mieszaninę umieszczono w łaźni ultradźwiękowej i poddano sonikacji z mieszaniem przez 20 minut. Po tym czasie, do mieszaniny koloidalnej krzemionki w łaźni ultradźwiękowej, dodano stopniowo 0,4498 cm³ 76,5 % roztworu wodnego HReO₄. Powstałą mieszaninę przeniesiono do krystalizatora i suszono do uzyskania stałej masy. Po uzyskaniu stałej masy, produkt roztarto, przesiano i zredukowano termicznie w reaktorze przepływowym w temperaturze 500 °C w atmosferze wodoru przez okres 4 godzin.

5.3.2. Otrzymywanie 1,0% Ru/SiO₂

Do kolby stożkowej o pojemności 3 dm³ kolejno dodano 1,53 dm³ metanolu oraz 0,54 dm³ amoniaku o stężeniu procentowym 25%. Powstałą mieszaninę mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego przez 10 minut. Po upływie założonego czasu dodano do mieszaniny 0,1 dm³ ortokrzemianu tetraetylu (TEOS) i następnie mieszano ją przez 3 godziny w temperaturze pokojowej. Po upływie założonego czasu otrzymaną białą zawiesinę krzemionki koloidalnej odwirowano, a wyodrębniony roztwór z nad krzemionki zlano. Zlany roztwór z nad krzemionki zastąpiono odpowiednią ilością wody demineralizowanej, następnie rozmieszano krzemionkę przy użyciu bagietki szklanej i powstałą mieszaninę poddano sonikacji w łaźni ultradźwiękowej do uzyskania jednolitej zawiesiny. Etap wirowania,

dekantacji, uzupełniania wody demineralizowanej i sonikacji powtarzano do momentu w którym roztwór posiadał neutralne pH. Po uzyskaniu neutralnego pH zlano ciecz nad odwirowanej krzemionki pozostawiając kilka milimetrów słupa cieczy nad jej powierzchnią. Powstałą mieszaninę umieszczono w łaźni ultradźwiękowej i poddano sonikacji z mieszaniem przez 20 minut. Po tym czasie, do mieszaniny koloidalnej krzemionki w łaźni ultradźwiękowej, dodano stopniowo nasycony roztwór wodny 0,680 g hydratu RuCl_3 . Powstałą mieszaninę przeniesiono do krystalizatora i suszono do uzyskania stałej masy. Po uzyskaniu stałej masy, produkt roztarto, przesiano i zredukowano termicznie w reaktorze przepływowym w temperaturze 500 °C w atmosferze wodoru przez okres 4 godzin.

5.3.3. Otrzymywanie 1,0% Ir/SiO₂

Do kolby stożkowej o pojemności 3 dm³ kolejno dodano 1,53 dm³ metanolu oraz 0,54 dm³ amoniaku o stężeniu procentowym 25%. Powstałą mieszaninę mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego przez 10 minut. Po upływie założonego czasu dodano do mieszaniny 0,1 dm³ ortokrzemianu tetraetylu (TEOS) i następnie mieszano ją przez 3 godziny w temperaturze pokojowej. Po upływie założonego czasu otrzymaną białą zawiesinę krzemionki koloidalnej odwirowano, a wyodrębniony roztwór nad krzemionki zlano. Zlany roztwór nad krzemionki zastąpiono odpowiednią ilością wody demineralizowanej, następnie rozmieszano krzemionkę przy użyciu bagietki szklanej i powstałą mieszaninę poddano sonikacji w łaźni ultradźwiękowej do uzyskania jednolitej zawiesiny. Etap wirowania, dekantacji, uzupełniania wody demineralizowanej i sonikacji powtarzano do momentu w którym roztwór posiadał neutralne pH. Po uzyskaniu neutralnego pH zlano ciecz nad odwirowanej krzemionki pozostawiając kilka milimetrów słupa cieczy nad jej powierzchnią. Powstałą mieszaninę umieszczono w łaźni ultradźwiękowej i poddano sonikacji z mieszaniem przez 20 minut. Po tym czasie, do mieszaniny koloidalnej krzemionki w łaźni ultradźwiękowej, dodano stopniowo nasycony roztwór wodny 0,477 g hydratu IrCl_3 . Powstałą mieszaninę przeniesiono do krystalizatora i suszono do uzyskania stałej masy. Po uzyskaniu stałej masy, produkt roztarto, przesiano i zredukowano termicznie w reaktorze przepływowym w temperaturze 500 °C w atmosferze wodoru przez okres 4 godzin.

5.3.4. Otrzymywanie 1,0% Mo/SiO₂

Do kolby stożkowej o pojemności 3 dm³ kolejno dodano 1,53 dm³ metanolu oraz 0,54 dm³ amoniaku o stężeniu procentowym 25%. Powstałą mieszaninę mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego przez 10 minut. Po upływie założonego czasu dodano do mieszaniny 0,1 dm³ ortokrzemianu tetraetylu (TEOS) i następnie mieszano ją przez 3 godziny w temperaturze pokojowej. Po upływie założonego czasu otrzymaną białą zawiesinę krzemionki koloidalnej odwirowano, a wyodrębniony roztwór z nad krzemionki zlano. Zlany roztwór z nad krzemionki zastąpiono odpowiednią ilością wody demineralizowanej, następnie rozmieszano krzemionkę przy użyciu bagietki szklanej i powstałą mieszaninę poddano sonikacji w łaźni ultradźwiękowej do uzyskania jednolitej zawiesiny. Etap wirowania, dekantacji, uzupełniania wody demineralizowanej i sonikacji powtarzano do momentu w którym roztwór posiadał neutralne pH. Po uzyskaniu neutralnego pH zlano ciecz z nad odwirowanej krzemionki pozostawiając kilka milimetrów słupa cieczy nad jej powierzchnią. Powstałą mieszaninę umieszczono w łaźni ultradźwiękowej i poddano sonikacji z mieszaniem przez 20 minut. Po tym czasie, do mieszaniny koloidalnej krzemionki w łaźni ultradźwiękowej, dodano stopniowo nasycony roztwór wodny 0,49 g kwasu molibdenowego H₂MoO₄. Powstałą mieszaninę przeniesiono do krystalizatora i suszono do uzyskania stałej masy. Po uzyskaniu stałej masy, produkt roz tarto, przesiano i zredukowano termicznie w reaktorze przepływowym w temperaturze 500 °C w atmosferze wodoru przez okres 4 godzin.

5.3.5. Otrzymywanie 1,0% Os/SiO₂

Do kolby stożkowej o pojemności 3 dm³ kolejno dodano 1,53 dm³ metanolu oraz 0,54 dm³ amoniaku o stężeniu procentowym 25%. Powstałą mieszaninę mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego przez 10 minut. Po upływie założonego czasu dodano do mieszaniny 0,1 dm³ ortokrzemianu tetraetylu (TEOS) i następnie mieszano ją przez 3 godziny w temperaturze pokojowej. Po upływie założonego czasu otrzymaną białą zawiesinę krzemionki koloidalnej odwirowano, a wyodrębniony roztwór z nad krzemionki zlano. Zlany roztwór z nad krzemionki zastąpiono odpowiednią ilością wody demineralizowanej, następnie rozmieszano krzemionkę przy użyciu bagietki szklanej i powstałą mieszaninę poddano sonikacji w łaźni ultradźwiękowej do uzyskania jednolitej zawiesiny. Etap wirowania, dekantacji, uzupełniania wody demineralizowanej i sonikacji powtarzano do momentu

w którym roztwór posiadał neutralne pH. Po uzyskaniu neutralnego pH zlano ciecz nad odwirowanej krzemionki pozostawiając kilka milimetrów słupa cieczy nad jej powierzchnią. Powstałą mieszaninę umieszczono w łaźni ultradźwiękowej i poddano sonikacji z mieszaniem przez 20 minut. Po tym czasie, do mieszaniny koloidalnej krzemionki w łaźni ultradźwiękowej, dodano stopniowo nasycony roztwór wodny 0,45 g hydratu OsCl_3 . Powstałą mieszaninę przeniesiono do krystalizatora i suszono do uzyskania stałej masy. Po uzyskaniu stałej masy, produkt roztarto, przesiano i zredukowano termicznie w reaktorze przepływowym w temperaturze 500 °C w atmosferze wodoru przez okres 4 godzin.

5.3.6. Otrzymywanie 1,0% ReRu(1:1)/SiO₂

Do kolby stożkowej o pojemności 3 dm³ kolejno dodano 1,53 dm³ metanolu oraz 0,54 dm³ amoniaku o stężeniu procentowym 25%. Powstałą mieszaninę mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego przez 10 minut. Po upływie założonego czasu dodano do mieszaniny 0,1 dm³ ortokrzemianu tetraetylu (TEOS) i następnie mieszano ją przez 3 godziny w temperaturze pokojowej. Po upływie założonego czasu otrzymaną białą zawiesinę krzemionki koloidalnej odwirowano, a wyodrębniony roztwór nad krzemionki zlano. Zlany roztwór nad krzemionki zastąpiono odpowiednią ilością wody demineralizowanej, następnie rozmieszano krzemionkę przy użyciu bagietki szklanej i powstałą mieszaninę poddano sonikacji w łaźni ultradźwiękowej do uzyskania jednolitej zawiesiny. Etap wirowania, dekantacji, uzupełniania wody demineralizowanej i sonikacji powtarzano do momentu w którym roztwór posiadał neutralne pH. Po uzyskaniu neutralnego pH zlano ciecz nad odwirowanej krzemionki pozostawiając kilka milimetrów słupa cieczy nad jej powierzchnią. Powstałą mieszaninę umieszczono w łaźni ultradźwiękowej i poddano sonikacji z mieszaniem przez 20 minut. Po tym czasie, do mieszaniny koloidalnej krzemionki w łaźni ultradźwiękowej, dodano stopniowo 0,2249 cm³ 76,5 % roztworu wodnego HReO_4 oraz nasycony roztwór wodny 0,340 g hydratu RuCl_3 . Powstałą mieszaninę przeniesiono do krystalizatora i suszono do uzyskania stałej masy. Po uzyskaniu stałej masy, produkt roztarto, przesiano i zredukowano termicznie w reaktorze przepływowym w temperaturze 500 °C w atmosferze wodoru przez okres 4 godzin.

5.3.7. Otrzymywanie 1,0% ReIr(1:1)/SiO₂

Do kolby stożkowej o pojemności 3 dm³ kolejno dodano 1,53 dm³ metanolu oraz 0,54 dm³ amoniaku o stężeniu procentowym 25%. Powstałą mieszaninę mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego przez 10 minut. Po upływie założonego czasu dodano do mieszaniny 0,1 dm³ ortokrzemianu tetraetylu (TEOS) i następnie mieszano ją przez 3 godziny w temperaturze pokojowej. Po upływie założonego czasu otrzymaną białą zawiesinę krzemionki koloidalnej odwirowano, a wyodrębniony roztwór z nad krzemionki zlano. Zlany roztwór z nad krzemionki zastąpiono odpowiednią ilością wody demineralizowanej, następnie rozmieszano krzemionkę przy użyciu bagietki szklanej i powstałą mieszaninę poddano sonikacji w łaźni ultradźwiękowej do uzyskania jednolitej zawiesiny. Etap wirowania, dekantacji, uzupełniania wody demineralizowanej i sonikacji powtarzano do momentu w którym roztwór posiadał neutralne pH. Po uzyskaniu neutralnego pH zlano ciecz z nad odwirowanej krzemionki pozostawiając kilka milimetrów słupa cieczy nad jej powierzchnią. Powstałą mieszaninę umieszczono w łaźni ultradźwiękowej i poddano sonikacji z mieszaniem przez 20 minut. Po tym czasie, do mieszaniny koloidalnej krzemionki w łaźni ultradźwiękowej, dodano stopniowo 0,2249 cm³ 76,5 % roztworu wodnego HReO₄ oraz nasycony roztwór wodny 0,238 g hydratu IrCl₃. Powstałą mieszaninę przeniesiono do krystalizatora i suszono do uzyskania stałej masy. Po uzyskaniu stałej masy, produkt roz tarto, przesiano i zredukowano termicznie w reaktorze przepływowym w temperaturze 500 °C w atmosferze wodoru przez okres 4 godzin.

5.3.8. Otrzymywanie 1,5% ReMo(2:1)/SiO₂

Do kolby stożkowej o pojemności 3 dm³ kolejno dodano 1,53 dm³ metanolu oraz 0,54 dm³ amoniaku o stężeniu procentowym 25%. Powstałą mieszaninę mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego przez 10 minut. Po upływie założonego czasu dodano do mieszaniny 0,1 dm³ ortokrzemianu tetraetylu (TEOS) i następnie mieszano ją przez 3 godziny w temperaturze pokojowej. Po upływie założonego czasu otrzymaną białą zawiesinę krzemionki koloidalnej odwirowano, a wyodrębniony roztwór z nad krzemionki zlano. Zlany roztwór z nad krzemionki zastąpiono odpowiednią ilością wody demineralizowanej, następnie rozmieszano krzemionkę przy użyciu bagietki szklanej i powstałą mieszaninę poddano sonikacji w łaźni ultradźwiękowej do uzyskania jednolitej zawiesiny. Etap wirowania, dekantacji, uzupełniania wody demineralizowanej i sonikacji powtarzano do momentu

w którym roztwór posiadał neutralne pH. Po uzyskaniu neutralnego pH zlano ciecz nad odwirowanej krzemionki pozostawiając kilka milimetrów słupa cieczy nad jej powierzchnią. Powstałą mieszaninę umieszczono w łaźni ultradźwiękowej i poddano sonikacji z mieszaniem przez 20 minut. Po tym czasie, do mieszaniny koloidalnej krzemionki w łaźni ultradźwiękowej, dodano stopniowo 0,2249 cm³ 76,5 % roztworu wodnego HReO₄ oraz nasycony roztwór wodny 0,37 g kwasu molibdenowego H₂MoO₄. Powstałą mieszaninę przeniesiono do krystalizatora i suszono do uzyskania stałej masy. Po uzyskaniu stałej masy, produkt roz tarto, przesiano i zredukowano termicznie w reaktorze przepływowym w temperaturze 500 °C w atmosferze wodoru przez okres 4 godzin.

5.3.9. Otrzymywanie 1,0% ReOs(1:1)/SiO₂

Do kolby stożkowej o pojemności 3 dm³ kolejno dodano 1,53 dm³ metanolu oraz 0,54 dm³ amoniaku o stężeniu procentowym 25%. Powstałą mieszaninę mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego przez 10 minut. Po upływie założonego czasu dodano do mieszaniny 0,1 dm³ ortokrzemianu tetraetylu (TEOS) i następnie mieszano ją przez 3 godziny w temperaturze pokojowej. Po upływie założonego czasu otrzymaną białą zawiesinę krzemionki koloidalnej odwirowano, a wyodrębniony roztwór nad krzemionki zlano. Zlany roztwór nad krzemionki zastąpiono odpowiednią ilością wody demineralizowanej, następnie rozmieszano krzemionkę przy użyciu bagietki szklanej i powstałą mieszaninę poddano sonikacji w łaźni ultradźwiękowej do uzyskania jednolitej zawiesiny. Etap wirowania, dekantacji, uzupełniania wody demineralizowanej i sonikacji powtarzano do momentu w którym roztwór posiadał neutralne pH. Po uzyskaniu neutralnego pH zlano ciecz nad odwirowanej krzemionki pozostawiając kilka milimetrów słupa cieczy nad jej powierzchnią. Powstałą mieszaninę umieszczono w łaźni ultradźwiękowej i poddano sonikacji z mieszaniem przez 20 minut. Po tym czasie, do mieszaniny koloidalnej krzemionki w łaźni ultradźwiękowej, dodano stopniowo 0,2249 cm³ 76,5 % roztworu wodnego HReO₄ oraz nasycony roztwór wodny 0,23 g hydratu OsCl₃. Powstałą mieszaninę przeniesiono do krystalizatora i suszono do uzyskania stałej masy. Po uzyskaniu stałej masy, produkt roz tarto, przesiano i zredukowano termicznie w reaktorze przepływowym w temperaturze 500 °C w atmosferze wodoru przez okres 4 godzin.

5.4. Reakcje acetalizacji polialkoholi ketonami

5.4.1. Reakcja acetalizacji glikolu etylenowego acetonem

Reakcje acetalizacji glikolu etylenowego acetonem przeprowadzono według ściśle określonej procedury. Mono- lub bimetaliczny heterogeniczny nanokatalizator Re domieszkowany Ru, Os, Ir lub Mo wytworzony zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 5.3 (50 mg, 1,3–5,2 μmola nanometalu) zawieszano w temperaturze pokojowej przez 10 minut za pomocą ultradźwięków w myjce ultradźwiękowej (RK 52 H, Bandelin Sonorex, 35 kHz) w mieszaninie 3,86 mL (0,05 mola) acetonu (99,0% Avantor) i 0,28 mL (0,005 mola) glikolu etylenowego (99,0% Across Organics). Roztwór odczynnika mieszano przy 200 obrotach na minutę w szczelnie zamkniętej rurce (w systemie septa), którą umieszczano na 1 godzinę w termostатовanej łaźni olejowej w temperaturze 55°C. Powstałą mieszaninę reakcyjną odwirowywano i zdekantowano. Otrzymywany supernatant rozpuszczono w tlenku deuteru i analizowano z zastosowaniem metod ^1H i ^{13}C NMR rozpuszczając 0,02 cm^3 mieszaniny poreakcyjnej w 0,06 cm^3 D_2O . Dodatkowo zastosowano metody 2D identyfikacji i kwantyfikacji produktów COSY i HMQC. Widma NMR rejestrowano na spektrometrze Bruker Avance (500 MHz dla ^1H oraz 126 MHz dla ^{13}C) w temperaturze pokojowej. Sygnał z wody był wygaszany na widmach za pomocą komendy 90 impulsów selektywnych względem wody (zgppwg).

5.4.2. Reakcja acetalizacji glikolu propylenowego acetonem

Reakcje acetalizacji glikolu propylenowego acetonem przeprowadzono według ściśle określonej procedury. Mono- lub bimetaliczny heterogeniczny nanokatalizator Re domieszkowany Ru, Os, Ir lub Mo wytworzony zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 5.3 (50 mg, 1,3–5,2 μmola nanometalu) zawieszano w temperaturze pokojowej przez 10 minut za pomocą ultradźwięków w myjce ultradźwiękowej (RK 52 H, Bandelin Sonorex, 35 kHz) w mieszaninie 3,86 mL (0,05 mola) acetonu (99,0% Avantor) i 0,37 mL (0,005 mola) glikolu propylenowego (99,0% Across Organics). Roztwór odczynnika mieszano przy 200 obrotach na minutę w szczelnie zamkniętej rurce (w systemie septa), którą umieszczano na 1 godzinę w termostатовanej łaźni olejowej w temperaturze 55°C. Powstałą mieszaninę reakcyjną odwirowywano i zdekantowano. Otrzymywany supernatant rozpuszczono w tlenku deuteru i analizowano z zastosowaniem metod ^1H i ^{13}C NMR rozpuszczając 0,02 cm^3 mieszaniny

poreakcyjnej w 0,06 cm³ D₂O. Dodatkowo zastosowano metody 2D identyfikacji i kwantyfikacji produktów COSY i HMQC. Widma NMR rejestrowano na spektrometrze Bruker Avance (500 MHz dla ¹H oraz 126 MHz dla ¹³C) w temperaturze pokojowej. Sygnał z wody był wygaszany na widmach za pomocą komendy 90 impulsów selektywnych względem wody (zggpwg).

5.4.3. Reakcja acetalizacji glicerolu acetonem

Reakcje acetalizacji glicerolu acetonem przeprowadzano według ściśle określonej procedury. Mono- lub bimetaliczny heterogeniczny nanokatalizator Re domieszkowany Ru, Os, Ir lub Mo wytworzony zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 5.3 (50 mg, 1,3–5,2 μmola nanometalu) zawieszano w temperaturze pokojowej przez 10 minut za pomocą ultradźwięków w myjce ultradźwiękowej (RK 52 H, Bandelin Sonorex, 35 kHz) w mieszaninie 3,86 mL (0,05 mola) acetonu (99,0% Avantor) i glicerolu (99,5% Fisher BioReagents[®] - Glycerol For Molecular Biology, Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Roztwór odczynnika mieszano przy 200 obrotach na minutę w szczelnie zamkniętej rurce (w systemie septa), którą umieszczano na 1 godzinę w termostатовanej łaźni olejowej w temperaturze 55°C. Powstałą mieszaninę reakcyjną odwirowywano i zdekantowano. Otrzymany supernatant rozpuszczono w tlenku deuteru i analizowano z zastosowaniem metod ¹H i ¹³C NMR rozpuszczając 0,02 cm³ mieszaniny poreakcyjnej w 0,06 cm³ D₂O. Dodatkowo zastosowano metody 2D identyfikacji i kwantyfikacji produktów COSY i HMQC. Widma NMR rejestrowano na spektrometrze Bruker Avance (500 MHz dla ¹H oraz 126 MHz dla ¹³C) w temperaturze pokojowej. Sygnał z wody był wygaszany na widmach za pomocą komendy 90 impulsów selektywnych względem wody (zggpwg).

5.4.4. Reakcje acetalizacji glikolu etylenowego 2-butanonem

Reakcje acetalizacji glikolu etylenowego 2-butanonem przeprowadzano według ściśle określonej procedury. Nośnik lub nanokatalizator 1,0% Re/SiO₂ wytworzony zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 5.3 (50 mg, 2,7 μmola Re) zawieszano w temperaturze pokojowej przez 10 minut za pomocą ultradźwięków w myjce ultradźwiękowej (RK 52 H, Bandelin Sonorex, 35 kHz) w mieszaninie 4,49 ml (0,05 mola) 2-butanonu (99,0% Sigma Aldrich) z 0,28 ml (0,005 mola) glikolu etylenowego (99,0% Across Organics) przy użyciu myjki ultradźwiękowej w temperaturze pokojowej przez 10 min (RK 52 H, Bandelin

Electronics, 35 kHz). Roztwór odczynnika mieszano przy 200 obrotach na minutę w szczelnie zamkniętej rurce (w systemie septa), którą umieszczano na 1 godzinę w termostатовanej łaźni olejowej w temperaturze 55°C. Powstałą mieszaninę reakcyjną odwirowywano i zdekantowano. Otrzymywany supernatant rozpuszczono w tlenku deuteru i analizowano z zastosowaniem metod ^1H i ^{13}C NMR rozpuszczając 0,02 cm³ mieszaniny poreakcyjnej w 0,06 cm³ D₂O. Dodatkowo zastosowano metody 2D identyfikacji i kwantyfikacji produktów COSY i HMQC. Widma NMR rejestrowano na spektrometrze Bruker Avance (500 MHz dla ^1H oraz 126 MHz dla ^{13}C) w temperaturze pokojowej. Sygnał z wody był wygaszany na widmach za pomocą komendy 90 impulsów selektywnych względem wody (zggpwg).

5.4.5. Reakcje acetalizacji glikolu propylenowego 2-butanonem

Reakcje acetalizacji glikolu propylenowego 2-butanonem przeprowadzono według ściśle określonej procedury. Nośnik lub nanokatalizator 1,0% Re/SiO₂ wytworzony zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 5.3 (50 mg, 2,7 μmola Re) zawieszano w temperaturze pokojowej przez 10 minut za pomocą ultradźwięków w myjce ultradźwiękowej (RK 52 H, Bandelin Sonorex, 35 kHz) w mieszaninie 4,49 ml (0,05 mola) 2-butanonu (99,0% Sigma Aldrich) z 0,37 ml (0,005 mola) glikolu propylenowego (99,0% Across Organics) przy użyciu myjki ultradźwiękowej w temperaturze pokojowej przez 10 min (RK 52 H, Bandelin Electronics, 35 kHz). Roztwór odczynnika mieszano przy 200 obrotach na minutę w szczelnie zamkniętej rurce (w systemie septa), którą umieszczano na 1 godzinę w termostатовanej łaźni olejowej w temperaturze 55°C. Powstałą mieszaninę reakcyjną odwirowywano i zdekantowano. Otrzymywany supernatant rozpuszczono w tlenku deuteru i analizowano z zastosowaniem metod ^1H i ^{13}C NMR rozpuszczając 0,02 cm³ mieszaniny poreakcyjnej w 0,06 cm³ D₂O. Dodatkowo zastosowano metody 2D identyfikacji i kwantyfikacji produktów COSY i HMQC. Widma NMR rejestrowano na spektrometrze Bruker Avance (500 MHz dla ^1H oraz 126 MHz dla ^{13}C) w temperaturze pokojowej. Sygnał z wody był wygaszany na widmach za pomocą komendy 90 impulsów selektywnych względem wody (zggpwg).

5.4.6. Reakcje acetalizacji glicerolu 2-butanonem

Reakcje acetalizacji glicerolu 2-butanonem przeprowadzono według ściśle określonej procedury. Nośnik lub nanokatalizator 1,0% Re/SiO₂ wytworzony zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 5.3 (50 mg, 2,7 μmola Re) zawieszano w temperaturze pokojowej przez 10 minut za pomocą ultradźwięków w myjce ultradźwiękowej (RK 52 H, Bandelin Sonorex, 35 kHz) w mieszaninie 4,49 ml (0,05 mola) 2-butanonu (99,0% Sigma Aldrich) z 0,37 ml (0,005 mola) glicerolu (99,5% Fisher BioReagents® - Glycerol For Molecular Biology, Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) przy użyciu myjki ultradźwiękowej w temperaturze pokojowej przez 10 min (RK 52 H, Bandelin Electronics, 35 kHz). Roztwór odczynnika mieszano przy 200 obrotach na minutę w szczelnie zamkniętej rurce (w systemie septa), którą umieszczano na 1 godzinę w termostатовanej łaźni olejowej w temperaturze 55°C. Powstałą mieszaninę reakcyjną odwirowywano i zdekantowano. Otrzymany supernatant rozpuszczono w tlenku deuteru i analizowano z zastosowaniem metod ¹H i ¹³C NMR rozpuszczając 0,02 cm³ mieszaniny poreakcyjnej w 0,06 cm³ D₂O. Dodatkowo zastosowano metody 2D identyfikacji i kwantyfikacji produktów COSY i HMQC. Widma NMR rejestrowano na spektrometrze Bruker Avance (500 MHz dla ¹H oraz 126 MHz dla ¹³C) w temperaturze pokojowej. Sygnał z wody był wygaszany na widmach za pomocą komendy 90 impulsów selektywnych względem wody (zggpwwg).

5.4.7. Reakcje acetalizacji glikolu etylenowego 3-pentanonem

Reakcje acetalizacji glikolu etylenowego 3-pentanonem przeprowadzono według ściśle określonej procedury. Nośnik lub nanokatalizator 1,0% Re/SiO₂ wytworzony zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 5.3 (50 mg, 2,7 μmola Re) zawieszano w temperaturze pokojowej przez 10 minut za pomocą ultradźwięków w myjce ultradźwiękowej (RK 52 H, Bandelin Sonorex, 35 kHz) w mieszaninie 5,39 ml (0,05 mola) 3-pentanonu (98,0% Acros Organics) z 0,28 ml (0,005 mola) glikolu etylenowego (99,0% Across Organics) przy użyciu myjki ultradźwiękowej w temperaturze pokojowej przez 10 min (RK 52 H, Bandelin Electronics, 35 kHz). Roztwór odczynnika mieszano przy 200 obrotach na minutę w szczelnie zamkniętej rurce (w systemie septa), którą umieszczano na 1 godzinę w termostатовanej łaźni olejowej w temperaturze 55°C. Powstałą mieszaninę reakcyjną odwirowywano i zdekantowano. Otrzymany supernatant rozpuszczono w tlenku deuteru i analizowano z zastosowaniem metod ¹H i ¹³C NMR rozpuszczając 0,02 cm³ mieszaniny

poreakcyjnej w 0,06 cm³ D₂O. Dodatkowo zastosowano metody 2D identyfikacji i kwantyfikacji produktów COSY i HMQC. Widma NMR rejestrowano na spektrometrze Bruker Avance (500 MHz dla ¹H oraz 126 MHz dla ¹³C) w temperaturze pokojowej. Sygnał z wody był wygaszany na widmach za pomocą komendy 90 impulsów selektywnych względem wody (zggpwg).

5.4.8. Reakcje acetalizacji glikolu propylenowego 3-pentanonem

Reakcje acetalizacji glikolu propylenowego 3-pentanonem przeprowadzono według ściśle określonej procedury. Nośnik lub nanokatalizator 1,0% Re/SiO₂ wytworzony zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 5.3 (50 mg, 2,7 μmola Re) zawieszano w temperaturze pokojowej przez 10 minut za pomocą ultradźwięków w myjce ultradźwiękowej (RK 52 H, Bandelin Sonorex, 35 kHz) w mieszaninie 5,39 ml (0,05 mola) 3-pentanonu (98,0% Acros Organics) z 0,37 ml (0,005 mola) glikolu propylenowego (99,0% Across Organics) przy użyciu myjki ultradźwiękowej w temperaturze pokojowej przez 10 min (RK 52 H, Bandelin Electronics, 35 kHz). Roztwór odczynnika mieszano przy 200 obrotach na minutę w szczelnie zamkniętej rurce (w systemie septa), którą umieszczano na 1 godzinę w termostатовanej łaźni olejowej w temperaturze 55°C. Powstałą mieszaninę reakcyjną odwirowywano i zdekantowano. Otrzymywany supernatant rozpuszczono w tlenku deuteru i analizowano z zastosowaniem metod ¹H i ¹³C NMR rozpuszczając 0,02 cm³ mieszaniny poreakcyjnej w 0,06 cm³ D₂O. Dodatkowo zastosowano metody 2D identyfikacji i kwantyfikacji produktów COSY i HMQC. Widma NMR rejestrowano na spektrometrze Bruker Avance (500 MHz dla ¹H oraz 126 MHz dla ¹³C) w temperaturze pokojowej. Sygnał z wody był wygaszany na widmach za pomocą komendy 90 impulsów selektywnych względem wody (zggpwg).

5.4.9. Reakcje acetalizacji glicerolu 3-pentanonem

Reakcje acetalizacji glicerolu 3-pentanonem przeprowadzono według ściśle określonej procedury. Nośnik lub nanokatalizator 1,0% Re/SiO₂ wytworzony zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 5.3 (50 mg, 2,7 μmola Re) zawieszano w temperaturze pokojowej przez 10 minut za pomocą ultradźwięków w myjce ultradźwiękowej (RK 52 H, Bandelin Sonorex, 35 kHz) w mieszaninie 5,39 ml (0,05 mola) 3-pentanonu (98,0% Acros Organics) z 0,37 ml (0,005 mola) glicerolu (99,5% Fisher BioReagents® - Glycerol For Molecular Biology,

Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) przy użyciu myjki ultradźwiękowej w temperaturze pokojowej przez 10 min (RK 52 H, Bandelin Electronics, 35 kHz). Roztwór odczynnika mieszano przy 200 obrotach na minutę w szczelnie zamkniętej rurce (w systemie septa), którą umieszczano na 1 godzinę w termostатовanej łaźni olejowej w temperaturze 55°C. Powstałą mieszaninę reakcyjną odwirowywano i zdekantowano. Otrzymywany supernatant rozpuszczono w tlenku deuteru i analizowano z zastosowaniem metod ^1H i ^{13}C NMR rozpuszczając 0,02 cm³ mieszaniny poreakcyjnej w 0,06 cm³ D₂O. Dodatkowo zastosowano metody 2D identyfikacji i kwantyfikacji produktów COSY i HMQC. Widma NMR rejestrowano na spektrometrze Bruker Avance (500 MHz dla ^1H oraz 126 MHz dla ^{13}C) w temperaturze pokojowej. Sygnał z wody był wygaszany na widmach za pomocą komendy 90 impulsów selektywnych względem wody (zggpwg).

6. Podsumowanie

- Otrzymałam dziewięć preparatów katalizatorów heterogenicznych Re domieszkowanych wybranymi metalami osadzonych na krzemionce (Re/SiO₂; Ru/SiO₂; Ir/SiO₂; Mo/SiO₂; Os/SiO₂; ReRu/SiO₂; ReIr/SiO₂; ReMo/SiO₂; ReOs/SiO₂) badanych w reakcjach syntezy cyklicznych acetalu z alkoholi i związków karbonylowych.
- Przeprowadziłam syntezy cyklicznych acetalu z alkoholi i związków karbonylowych na katalizatorach: Re/SiO₂; Ru/SiO₂; Ir/SiO₂; Mo/SiO₂; Os/SiO₂; ReRu/SiO₂; ReIr/SiO₂; ReMo/SiO₂; ReOs/SiO₂, jako potencjalnych dodatków do paliw.
- Oznaczone właściwości funkcjonalne nanokatalizatora Re/SiO₂ wskazują na jego potencjalne zastosowanie jako dodatku do paliwa – biodiesla.
- Badane dodatki zastrzeżone zostały w zgłoszeniach patentowych. Ich ewentualne wdrożenie jest przedmiotem zainteresowania biznesu.

Podsumowując, katalizator Re/SiO₂ może być odpowiednim, tanim katalizatorem do przetwarzania polioli w acetale w łagodnych warunkach o wysokim współczynniku konwersji i selektywności do 100%. Produkty uboczne acetalizacji, jeśli powstają, są produktami niecyklicznymi, które można łatwo poddać recyklingowi, aby uzyskać cykliczne acetale.

W niniejszej pracy szeroko zbadałam potencjał mieszania acetalu, które zostały utworzone poprzez: pomiar gęstości, lepkości, ściśliwości izoentropowej, izobarycznej rozszerzalności cieplnej i innych parametrów zarówno surowych dodatków, jak i ich mieszanin, które przygotowano z olejem napędowym 1 lub 2. Wyniki wskazują, że badane acetale można ogólnie stosować do mieszania z olejem napędowym w celu uzyskania cennych biopaliw, które są szczególnie poszukiwane we współczesnym przemyśle transportowym ze względu na ograniczenia regulacyjne wprowadzone na rzecz ochrony środowiska.

7. Literatura

1. <http://www.unic.un.org.pl/strony-2011-2015/zrownowazony-rozwoj-i-cele-zrownowazonego-rozwoju/2860>; data dostępu 17.08.2018.
2. P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff: *Origins, current status, and future challenges of green chemistry*, Acc. Chem. Res., vol. 35, no. 9, 2002, s. 686-694.
3. M. Taniewski: *Technologia chemiczna w epoce zrównoważonego rozwoju* [w:] *Misja nauk chemicznych*, B. Marciniak (red.), Wydawnictwo Nauka i Innowacje, Poznań, 2011, s. 529-566.
4. K. Ishida, T. Aida, U.S. Patent 8236970B2, 2012.
5. K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg: *Common fragrances and flavour materials*, 2nd edn. VCH, New York.
6. E. Oprescu, E. Stepan, R. Dragomir, A. Radu, P. Rosca: *Fuel Processing Technology*, 110, 2013, s. 214-217.
7. M. B. Gomez, J. Requies, I. Agirre, P. L. Arias, V. L. Barrio, J. F. Cambra, Chem. Eng. J. 228, 2013, s. 300-307.
8. P.T. Anastas, J.C. Warner: *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998.
9. T. Biesaga: *Przysięga Hipokratesa a etyka medyczna*, Medycyna Praktyczna 2006/2007 nr 20.
10. A. Kieboom, J. Moulijn, P. van Leeuwen, R. van Santen: *History of catalysis*, Stud. Surf. Sci. 123, 2000, s. 3–28.
11. J. N. Armor: *A history of industrial catalysis*, Catalysis Today 163, 2011, s. 3–9.
12. J. J. Berzelius: *Edinburgh New Philosophical Journal*, 1836, XXI, s. 223.
13. P. Miedziak: *Selective oxidation reactions catalysed by gold*, ProQuest, East Eisenhower Parkway, 2013, s. 1.
14. Pr. zb. pod red. T. Kasprzyckiej–Guttman: *Podręcznik do ćwiczeń z technologii chemicznej*, Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, 1996.
15. A. Bielański: *Podstawy chemii nieorganicznej*, PWN, Warszawa, 2002, Wyd. 5, s. 446.
16. G. C. Bond: *Kataliza heterogeniczna podstawy i zastosowania*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1979.
17. K. H. Lautenschlager, W. Schroter, A. Wanninger: *Nowoczesne kompendium chemii*, PWN, Warszawa, 2007, s. 169.

18. K. Pigoń, Z. Ruziewicz: *Chemia fizyczna 1. Podstawy fenomenologiczne*, wyd. 5 zmienione i poprawione, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2005.
19. B. Grzybowska-Świerkosz: *Elementy katalizy heterogenicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1993.
20. M. J. Sienko, R. A. Plane: *Chemia - podstawy i zastosowania*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne WNT, Warszawa, 1980.
21. B. Cornils, W. A. Herrmann: *Concepts in homogeneous catalysis: the industrial view*, *Journal of Catalysis* 216, 2003, s. 23–31.
22. P. T. Anastas, R. H. Cabtree: *Handbook of Green Chemistry*, vol. 2, Green Catalysis, Heterogeneous Catalysis, Wiley-vch, 2013, s. 81-116.
23. F. Zaera: *Nanostructured materials for applications in heterogeneous catalysis*, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 2, 2013, s. 2746-2762.
24. M. E. Davis, R. J. Davis: *Heterogeneous Catalysis, Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*, vol. 4, 2012, s. 133-183.
25. D. Astruc: *Transition-metal Nanoparticles in Catalysis: From Historical Background to the State-of-the*, Wiley-vch, ISBN: 978-3-527-31572-7, 2008.
26. F. Tao, W. F. Schneider, P. V. Kamat: *Heterogeneous catalysis at nanoscale for energy applications*, Wiley-vch, ISBN: 9781118843468, 2015, s. 1-342.
27. H. Knözinger, K. Kochloefl: *Heterogeneous catalysis and solid catalysts*, *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, vol. 1, 2009, s. 2-110.
28. A. Corma, H. Garcia, F. X. Llabrés i Xamena: *Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis*, *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 8, 2010, s. 4606-4655.
29. P. L. Gai, E. D. Boyes: *Electron Microscopy in Heterogeneous Catalysis*, Taylor & Francis, 2003, s. 1-232.
30. M.R. Smith, S.S. Myers: *Impact of anthropogenic CO₂ emissions on global human nutrition*, *Nat. Clim. Chang.*, 2018, 8, s. 834–839.
31. J. Polański, D. Lach, M. Kapkowski, P. Bartczak, T. Siudyga, A. Smoliński: *Ru and Ni-Privileged Metal Combination for Environmental Nanocatalysis*, *Catalysts*, 2020, 10.
32. D. Rodríguez-Padrón, A.R. Puente-Santiago, A.M. Balu, M.J. Muñoz-Batista, R. Luque: *Environmental Catalysis: Present and Future*. *ChemCatChem*, 2019, 11, s. 18–38.
33. J. Jia, C. Qian, Y. Dong, Y.F. Li, H. Wang, M. Ghoussoub, K.T. Butler, A. Walsh, G.A. Ozin: *Heterogeneous catalytic hydrogenation of CO₂ by metal oxides: Defect engineering—Perfecting imperfection*. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46, s. 4631–4644.

34. J.H. Sinfelt: *Bimetallic Catalysts: Discoveries, Concepts, and Applications*, Wiley, New York, NY, USA, 1983.
35. A.R. Calzada Hernandez, D. Gibran González Castañeda, A. Sánchez Enriquez, H. de Lasa, B. Serrano Rosales: *Ru-Promoted Ni/Al₂O₃ fluidized catalyst for biomass gasification*, *Catalysts*, 2020, 10, 316.
36. C. Italiano, K. Bizkarra, V.L. Barrio, J.F. Cambra, L. Pino, A. Vita: *Renewable hydrogen production via steam reforming of simulated bio-oil over Ni-based catalysts*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, 44, s. 14671–14682.
37. Z. Khan: *Trimetallic nanoparticles: Synthesis, characterization and catalytic degradation of formic acid for hydrogen generation*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, 44, s. 11503–11513.
38. V. Polshettiwar, T. Asefa, (Eds.): *Nanocatalysis: Synthesis and Applications*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2013; ISBN 978-1-118-14886-0.
39. R. Musiol, A. Mrozek-Wilczkiewicz, J. Polański: *Synergy against fungal pathogens: Working together is better than working alone*. *Curr. Med. Chem.*, 2014, 21, s. 870–893.
40. F. Gao, D.W. Goodman: *Pd–Au bimetallic catalysts: Understanding alloy effects from planar models and (supported) nanoparticles*, *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 8009.
41. A. Zaleska-Medynska, M. Marchelek, M. Diak, E. Grabowska: *Noble metal-based bimetallic nanoparticles: The effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties*, *Adv. Colloid Interface Sci.* 2016, 229, s. 80–107.
42. I. Fechte: *Paul Sabatier—The father of the chemical theory of catalysis*, *Comptes Rendus Chim.*, 2016, 19, s. 1374–1381.
43. E. Roduner: *Understanding catalysis*, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43, s. 8226–8239.
44. F. Fischer, H. Tropsch, P. Dilthey: *Reduction of carbon monoxide to methane in the presence of various Metals*, *Brennst. Chem.*, 1925, 6, s. 265–271.
45. F. Graf, M. Götz, M. Henel, T. Schaaf, R. Tichler: *Technoökonomische Studie von Power-to-Gas-Konzepten*, DVGW, Bonn, Germany, 2014.
46. K. Ghaib, K. Nitz, F.-Z. Ben-Fares: *Chemical methanation of CO₂: A review*, *ChemBioEng Rev.*, 2016, 3, s. 266–275.
47. P. Sabatier: *Catalysis in Organic Chemistry*, Van Nostrand: New York, NY, USA, 1922.
48. V.P. Ananikov: *Nickel: The “Spirited Horse” of Transition Metal Catalysis*, *ACS Catal.*, 2015, 5, s. 1964–1971.
49. J.K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C.H. Christensen: *Towards the computational design of solid Catalysts*, *Nat. Chem.*, 2009, 1, s. 37–46.

50. S.M. Lang, T.M. Bernhardt, M. Krstić, V. Bonačić-Koutecký: *The origin of the selectivity and activity of ruthenium-cluster catalysts for fuel-cell feed-gas purification: A gas-phase approach*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53, s. 5467–5471.
51. J. Polański, T. Siudyga, P. Bartczak, M. Kapkowski, W. Ambrozkiewicz, A. Nobis, R. Sitko, J. Klimontko, J. Szade, J. Lełątko: *Oxide passivated Ni-supported Ru nanoparticles in silica: A new catalyst for low-temperature carbon dioxide methanation*, *Appl. Catal. B Environ.*, 2017, 206, s. 16–23.
52. M. Pagliaro, M. Rossi: *The future of glycerol: new uses of a versatile raw material*, RSC Green Chemistry Book Series, Cambridge, 2008, s. 1–134.
53. M. Kapkowski, T. Siudyga, R. Sitko, J. Lełątko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, P. Bartczak, J. Polański: *Catalytic Gas-Phase Glycerol Processing over SiO₂-, Cu-, Ni- and Fe-Supported Au Nanoparticles*, *PLoS ONE*, 10(11), 2015, s. 1-15.
54. M. Massa, A. Andersson, E. Finocchio, G. Busca: *Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein over Al₂O₃-, SiO₂-, and TiO₂-supported Nb- and W-oxide catalysts*, *J. Catal.*, 307, 2013, s. 170–184.
55. I. Furikado, T. Miyazawa, S. Koso, A. Shimao, K. Kunimoria, K. Tomishige: *Catalytic performance of Rh/SiO₂ in glycerol reaction under hydrogen*, *Green Chem.* 9, 2007, s. 582–588.
56. T. Miyazawa, Y. Kusunoki, K. Kunimori, K. Tomishige: *Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C + an ion-exchange resin and its reaction mechanism*, *J. Catal.* 240, 2006, s. 213–221.
57. B.M. Bell, J.R. Briggs, R.M. Campbell, S.M. Chambers, P.D. Gaarenstroom, J.G. Hippler, B.D. Hook, K. Kearns, J.M. Kenney, W.J. Kruper, D.J. Schreck, C.N. Theriault, C.P. Wolfe: *Glycerin as a Renewable Feedstock for Epichlorohydrin Production. The GTE Process*, *Clean Soil Air Water* 36, 2008, s. 657–661.
58. E. Santacesaria, R. Tesser, M. Di Serio, L. Casale, D. Verde: *New Process for Producing Epichlorohydrin via Glycerol Chlorination*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 2010, s. 964–970.
59. M. Kapkowski, P. Bartczak, M. Korzec, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Lełątko, J. Polański: *SiO₂-, Cu-, and Ni-supported Au nanoparticles for selective glycerol oxidation in the liquid phase*, *J. Catal.* 319, 2014, s. 110–118.
60. S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, G.J. Hutchings: *Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide*, *Chem. Commun.* 7, 2002, s. 696–697.

61. J.N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic: *Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 2007, s. 7164–7183.
62. G.W. Huber, J.W. Shabaker, J.A. Dumesic: *Raney Ni-Sn Catalyst for H₂ Production from Biomass-Derived Hydrocarbons*, *Science* 300, 2003, s. 2075–2077.
63. A.M. Ruppert, J.D. Meeldijk, B.W. Kuipers, B.H. Ern , B.M. Weckhuysen: *Glycerol Etherification over Highly Active CaO-Based Materials: New Mechanistic Aspects and Related Colloidal Particle Formation*, *Chem. Eur. J.* 14, 2008, s. 2016–2024.
64. M. Kapkowski, W. Ambrozkiewicz, T. Siudyga, R. Sitko, J. Szade, J. Klimontko, K. Balin, J. Lela tko, J. Polański: *Nano silica and molybdenum supported Re, Rh, Ru or Ir nanoparticles for selective solvent-free glycerol conversion to cyclic acetals with propanone and butanone under mild conditions*, *Appl. Catal. B* 202, 2017, s. 335–345.
65. J.E. Vancauwenberge, P.J. Slininger, R.J. Bothast: *Bacterial conversion of glycerol to beta-hydroxypropionaldehyde*, *Appl. Environ. Microbiol.* 56, 1990, s. 329–332.
66. A.R. Trifo, P.Ş. Agachi, T. Pap: *Glycerol acetals and ketals as possible diesel additives. A review of their synthesis protocols*, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 62, 2016, s. 804–814.
67. F. B r, H. Hopf, M. Knorr, O. Schröder, J. Krahl: *Effect of hydrazides as fuel additives for biodiesel and biodiesel blends on NO_x formation*, *Fuel* 180, 2016, s. 278–283.
68. I. Agirre, M.B. Gómez, A. Ugarte, J. Requies, V.L. Barrio, J.F. Cambra, P.L. Arias: *Glycerol acetals as diesel additives: Kinetic study of the reaction between glycerol and acetaldehyde*, *Fuel Process. Technol.* 116, 2013, s. 182–188.
69. M.S. Khayoon, A. Abbas, B.H. Hameed, S. Triwahyono, A.A. Jalil, A.T. Harris, A.I. Minett: *Selective Acetalization of Glycerol with Acetone Over Nickel Nanoparticles Supported on Multi-Walled Carbon Nanotubes*, *Catal. Lett.* 144, 2014, s. 1009–1015.
70. B. Mallesham, P. Sudarsanam, B.M. Reddy: *Eco-friendly synthesis of bio-additive fuels from renewable glycerol using nanocrystalline SnO₂-based solid acids*, *Catal. Sci. Technol.* 4, 2014, s. 803–813.
71. M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra: *Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels*, *Green Chem.* 16, 2014, s. 516–547.
72. S. Krompiec, M. Penkala, K. Szczubia ka, E. Kowalska: *Transition metal compounds and complexes as catalysts in synthesis of acetals and orthoesters: Theoretical, mechanistic and practical aspects*, *Coord. Chem. Rev.* 256, 2012, s. 2057–2096.
73. S. Shi, H. Gao, G. Wu, J. Nie: *Cyclic acetals as coinitiator for bimolecular photoinitiating systems*, *Polymer (Guildf)*, vol. 48, no. 10, 2007, s. 2860–2865.

74. M. R. Nanda, Y. Zhang, Z. Yuan, W. Qin, H. S. Ghaziaskar, C. Xu: *Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review*, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 56, no.1, 2016, s. 1022-1031.
75. <https://www.geico.com/living/driving/auto/auto-care/fuel-additives/>; data dostępu 14.09.2021.
76. M. J. Ashton, C. Lawrence, J. A. Karlsson, K. A. J. Stuttle, C. G. Newton, B. Y. J. Vacher, S. Webber, M. J. Withnall: *Anti-inflammatory 17 β -Thioalkyl-16 α ,17 α -ketal and -acetal Androstanes: A New Class of Airway Selective Steroids for the Treatment of Asthma*, *J. Med. Chem.* 39, 1996, s. 4888-4896.
77. C. Yuan, L. Yang, G. Yue, T. Yu, W. Zhong, B. Liu: *A-based promoted deprotection of 1,3-dioxolanes to ketones*, *Tetrahedron Letters* 53, 2012, s. 6972-6976.
78. K. Ishida, T. Aida, U.S. Patent 8236970B2, 2012.
79. K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg: *Common fragrances and flavour materials*, 2nd edn. VCH, New York.
80. E. Oprescu, E. Stepan, R. Dragomir, A. Radu, P. Rosca: *Fuel Processing Technology*, 110, 2013, s. 214-217.
81. M. B. Guemez, J. Requies, I. Agirre, P. L. Arias, V. L. Barrio, J. F. Cambra, *Chem. Eng. J.* 228, 2013, s. 300-307.
82. F. Bencsits, U. S. Patent 20050249767, 2005.
83. M. A. Scialdone, A. Y. Liauw, U. S. Patent 7776912B2, 2010.
84. M. G. Smith, W. C. Lo, W. Jacks, S. Moore, D. J. Pernich, M. V. Subramanian, J. A. Turner: *Diaryloxyacetate herbicides*, *Pest Management Science* 59, 2003, s. 107-113.
85. E. E. Falco, M. Patel, J. P. Fisher: *Recent developments in cyclic acetal biomaterials for tissue engineering applications*, *Pharm. Res.*, vol. 25, no. 10, 2008, s. 2348-2356.
86. S. Kaihara, S. Matsumura, J. P. Fisher: *Synthesis and characterisation of cyclic acetal based degradable hydrogels*, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, vol. 68, no. 1, 2008, s. 67-73
87. L. Moity et al.: *Glycerol acetals and ketals as bio-based solvents: positioning in Hansen and COSMO-RS spaces volatility and stability towards hydrolysis and autoxidation*, *Green Chem.*, vol. 17, no. 3, 2015, s. 1779-1792.
88. W. O. Samoilov, D. N. Ramazanov, A. I. Nekhaev, A. L. Maximov, L. N. Bagdasarov: *Heterogeneous catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additives*, *Fuel*, vol. 172, 2016, s. 310-319.

89. I. G. Bajusz and J. G. Goodwin: *Hydrogen and temperature effects on the coverages and activities of surface intermediates during methanation on Ru/SiO₂*, J. Catal., vol. 169, no. 1, 1997, s. 157–165.
90. Y.H. Kim, S. D. Yim, and E. D. Park: *Selective CO oxidation in a hydrogen-rich stream over Ru/SiO₂*, Catal. Today, vol. 185, no. 1, 2012, s. 143–150.
91. A. Guerrero-Ruiz, P. Ferreira-Aparicio, M. B. Bachiller-Baeza, and I. Rodr   guez-Ramos: *Isotopic tracing experiments in syngas production from methane on Ru/Al₂O₃ and Ru/SiO₂*, vol. 46, no. 2–3, 1998, s. 99–105.
92. W. Z. Weng, Q. G. Yan, C. R. Luo, Y. Y. Liao, and H. L. Wan: *The concentration of oxygen species over SiO₂ - supported Rh and Ru catalysts and its relationship with the mechanism of partial oxidation of methane to synthesis gas*, Catal. Letters, vol. 74, no. 1, 2001, s. 37–43.
93. Q. G. Yan et al.: *Partial oxidation of methane to H₂ and CO over Rh/SiO₂ and Ru/SiO₂ catalysts*, J. Catal., vol. 226, no. 2, 2004, s. 247–259.
94. B. Chen and J. G. Goodwin: *Isotopic transient analysis of ethane hydrogenolysis on Ru/SiO₂*, J. Catal., vol. 154, no. 1, 1995, s. 1–10.
95. E. Rodriguez, M. Leconte, and J. M. Basset: *Homologation and hydrogenolysis of linear and branched butenes and butanes on Ru/SiO₂ catalysts*, J. Catal., vol. 131, no. 2, 1991, s. 457–481.
96. T. Lopez, A. Lopez-Gaona, and R. Gomez: *Synthesis, characterization and activity of Ru/SiO₂ catalysts prepared by the sol-gel method*, J. Non. Cryst. Solids, vol. 110, 1989, s. 170–174.
97. E. V. Spinac   and J. M. Vaz: *Liquid-phase hydrogenation of benzene to cyclohexene catalyzed by Ru/SiO₂ in the presence of water-organic mixtures*, Catal. Commun., vol. 4, no. 3, 2003, s. 91–96.
98. E. P. Maris, W. C. Ketchie, V. Oleshko, and R. J. Davis: *Metal particle growth during glucose hydrogenation over Ru/SiO₂ evaluated by X-ray absorption spectroscopy and electron microscopy*, J. Phys. Chem. B, vol. 110, no. 15, 2006, s. 7869–7876.
99. G. R. Reddy and V. V. Mahajani: *Insight into Wet Oxidation of Aqueous Aniline over a Ru/SiO₂ Catalyst*, Ind. Eng. Chem. Res., vol. 44, no. 19, 2005, s. 7320–7328.
100. R. Shibuya, M. A. Ohshima, H. Kurokawa, and H. Miura: *Influence of calcination temperatures on iridium dispersion and hydrogenation activity in silica-supported iridium catalysts*, Bull. Chem. Soc. Jpn., vol. 83, no. 6, 2010, s. 732–734.

101. X. Hong, B. Li, Y. Wang, J. Lu, G. Hu, and M. Luo: *Stable Ir/SiO₂ catalyst for selective hydrogenation of crotonaldehyde*, Appl. Surf. Sci., vol. 270, 2013, s. 388–394.
102. H. Rojas, G. Díaz, J. J. Martínez, C. Castañeda, A. Gómez-Cortés, and J. Arenas-Alatorre: *Hydrogenation of α,β -unsaturated carbonyl compounds over Au and Ir supported on SiO₂*, J. Mol. Catal. A Chem., vol. 363–364, 2012, s. 122–128.
103. Y. Amada, H. Watanabe, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Okumura, and K. Tomishige: *Structure of ReOx Clusters Attached on the Ir Metal Surface in Ir-ReOx/SiO₂ for the Hydrogenolysis Reaction.*, J. Phys. Chem. C, vol. 116, no. 44, 2012, s. 23503–23514.
104. W. D. Wei, B. C. Sweeny, J. Qiu, J. S. DuChene: *Metallic nanostructures for catalytic applications*, [w:] Yujie Xiong, Xianmao Lu (Eds.): *Metallic Nanostructures: From Controlled Synthesis to Applications*, Springer Inc., New York, 2015, s. 243–271.
105. H. Okudera, A. Hozumi: *Thin Solid Films*, 434, 2003, s. 62–68.
106. M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154–167.
107. Z.W. Seh, J. Kibsgaard, D.F. Dickens, I. Chorkendor, J.K. Nørskov, T.F. Jaramillo: *Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design*, Science, 2017, 355, s. 1–12.
108. C. Song: *Proceedings of the 8th international conference on carbon dioxide utilization*, Catal. Today, 2006, 115, s. 2–32.
109. E.V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G.O. Larrazábal, J. Pérez-Ramírez: *Status and perspectives of CO₂ conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes*, Energ. Environ. Sci., 2013, 6, s. 3112–3135.
110. K. Müller, M. Städter, F. Rachow, F.; D. Hoffmannbeck, D. Schmeißer: *Sabatier-based CO₂-Methanation by catalytic conversion*, Environ. Earth Sci., 2013, 70, s. 3771–3778.
111. S. Ma, Y. Tan, Y. Han: *Methanation of syngas over coral reef-like Ni/Al₂O₃ catalysts*, J. Nat. Gas Chem., 2011, 20, s. 435–440.
112. J. Kopyscinski, M.C. Seemann, R. Moergeli, S.M.A. Biollaz, T.J. Schildhauer: *Synthetic natural gas from wood: Reactions of ethylene in fluidised bed methanation*, Appl. Catal. A, 2013, 462–463, s. 150–156.

113. I. Kiendl, M. Klemm, A. Clemens, A. Herrman: *Dilute gas methanation of synthesis gas from biomass Gasification*, Fuel, 2014, 123, s. 211–217.
114. T. Siudyga, M. Kapkowski, D. Janas, T. Wasiak, R. Sitko, M. Zubko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, D. Lach, J. Popiel, A. Smoliński and J. Polański: *Nano-Ru Supported on Ni Nanowires for Low-Temperature Carbon Dioxide Methanation*, Catalysts, 2020, 10, 513.
115. J.N. Park, E.W. McFarland: *A highly dispersed Pd-Mg/SiO₂ catalyst active for methanation of CO₂*. J. Catal., 2009, 266, s. 92–97.
116. A.L. Kustov, A.M. Frey, K.E. Larsen, T. Johannessen, J.K. Norskov, C.H. Christensen: *CO methanation over supported bimetallic Ni-Fe catalysts: From computational studies towards catalyst optimization*, Appl. Catal. A., 2007, 320, s. 98–104.
117. J. Jia, C. Qian, Y. Dong, Y.F. Li, H. Wang, M. Ghoussoub, K.T. Butler, A. Walsh, G.A. Ozin: *Heterogeneous catalytic hydrogenation of CO₂ by metal oxides: Defect engineering—Perfecting imperfectio*, Chem. Soc. Rev., 2017, 46, s. 4631–4644.
118. X. Xu, J. Moulijn: *Mitigation of CO₂ by chemical conversion: Plausible chemical reactions and promising products*, Energy Fuels, 1996, 10, s. 305–325.
119. W. Zhen, B. Li, G. Lu, J. Maa: *Enhancing catalytic activity and stability for CO₂ methanation on Ni@MOF-5 via control of active species dispersion*, Chem. Commun., 2015, 51, s. 1728–1731.
120. T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe, A. Taguchi: *CO₂ methanation property of Ru nanoparticle-loaded TiO₂ prepared by polygonal barrel-sputtering method*, Energy Environ. Sci., 2009, 2, s. 315–321.
121. H. Okudera, A. Hozumi: *Thin Solid Films*, 434, 2003, s. 62–68.
122. M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalkohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental, 239, 2018, s. 154–167.
123. Z.P. Han, Y. Li: *Solvothermal synthesis, structure and catalytic activity of a mixed-valence Cu^I/Cu^{II} complex with 1-D chain structure*, Inorg. Chem. Commun. 22, 2012, s. 73–76.
124. L. Ilieva, P. Petrova, T. Tabakova, R. Zanella, M.V. Abrashev, J.W. Sobczak, W. Lisowski, Z. Kaszkur, D. Andreeva: *Relationship between structural properties and*

activity in complete benzene oxidation over Au/CeO₂-CoO_x catalysts, Catal. Today 187, 2012, s. 30–38.

125. M. Dzida, P. Prusakiewicz: *The effect of temperature and pressure on the physicochemical properties of petroleum diesel oil and biodiesel fuel*, Fuel 87, 2008, s. 1941–1948.
126. I. Barabas, I.-A. Todorut: *Predicting the Temperature Dependent Viscosity of Biodiesel-Diesel-Bioethanol Blends*, Energy Fuels 25, 2011, s. 5767–5774.
127. M.E. Tat, J.H. Van Gerpen: *Measurement of Biodiesel Speed of Sound and its Impact on Injection Timing Final Report, Report 4 in a Series of 6*, Department of Mechanical Engineering, Iowa State University, Ames, IA, USA, 2003 NREL/SR 510- 31462, February.
128. G. Knothe: *Improving biodiesel fuel properties by modifying fatty ester composition*, Energy Environ. Sci. 2, 2009, s. 759–766.

8. Dorobek naukowy

8.1. Wykaz publikacji

- M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalcohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, **Applied Catalysis B: Environmental** 239 (2018) 154-167. (Przypisana liczba punktów MNiSW = 200)
- T. Siudyga, M. Kapkowski, D. Janas, T. Wasiak, R. Sitko, M. Zubko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, D. Lach, J. Popiel, A. Smoliński, J. Polański: *Nano-Ru Supported on Ni Nanowires for Low-Temperature Carbon Dioxide Methanation*, **Catalysts** 2020, 10, 513. (Przypisana liczba punktów MNiSW = 100)

8.2. Udzielone patenty

- M. Kapkowski, M. Słota, J. Bogocz, J. Polański, J. Popiel, K. Czerny; Patent na wynalazek pt.: *Sposób utylizacji alkoholi monohydroksylowych do kwasu octowego*; nr. P412262.
- M. Kapkowski, M. Słota, J. Bogocz, J. Polański, J. Popiel, K. Czerny; Patent na wynalazek pt.: *Sposób utylizacji alkoholi dihydroksylowych do kwasu octowego*; nr. P412263.
- M. Kapkowski, W. Ambrożkiewicz, J. Popiel, J. Polański, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, T. Siudyga; Patent na wynalazek pt.: *Sposób otrzymywania cyklicznych acetalu lub ich mieszanin oraz ich zastosowanie jako dodatków do paliw*; nr. 238647.

8.3. Udział w konferencjach naukowych

- M. Kapkowski, M. Słota, J. Popiel, K. Czerny, J. Polański, IX Seminarium Naukowe Aktualne Problemy Chemii, poster pt.: „*Analitycznej, Analiza mieszanin poreakcyjnych alkoholi monohydroksylowych technikami 1H , ^{13}C NMR, COSY i HMQC*”, Katowice.
- M. Kapkowski, M. Słota, J. Popiel, K. Czerny, J. Polański, XXXVIII Sympozjum Chromatograficzne Metody Badania Związków Organicznych, poster pt.: „*Investigation of alcohols and polyols oxidation products over AuNPs and PdNPs catalysts using 1H , ^{13}C NMR and 2D techniques*”, Szczyrk.
- J. Popiel, IV Ogólnokrajowa Konferencja – Młodzi Naukowcy w Polsce – Badania i Rozwój, prezentacja ustna pt.: „*Studium przydatności nanokatalizatorów metali szlachetnych w reakcjach selektywnego utleniania wybranych alkoholi dihydroksylowych*”, Oleśnica.
- J. Popiel, M. Kapkowski, J. Polański, Conference on the 65th Anniversary of Faculty of Pharmacy, Comenius University in Bratislava - 46th EuroCongress on Drug Synthesis and Analysis (CFPH2017), poster pt.: „*Acetalizing of selected alcohols into cyclic acetals using selected nanocatalysts*”, Bratysława.
- J. Popiel, M. Kapkowski, J. Polański, Konferencja naukowa „Pomiędzy Naukami, poster pt.: „*Acetalizacja polialkoholi do cyklicznych acetalu przy użyciu nanokatalizatorów*”, Chorzów.

9. Curriculum Vitae

Curriculum Vitae

Dane Osobowe

Imię i Nazwisko: Judyta Popiel - Zielecki
Data urodzenia: 12 październik 1988
Miejsce urodzenia: Gliwice
Adres: ul. Polna 23
42-400 Zawiercie
Telefon: +48 693 031 735
Email: judytapopiel@gmail.com



Wykształcenie

2004 – 2007 I Liceum Ogólnokształcące im. S. Żeromskiego w Zawierciu,
2008 – 2011 Uniwersytet Ekonomiczny w Katowicach, kierunek ekonomia, specjalność gospodarowanie nieruchomościami i usługi publiczne, tytuł zawodowy licencjat,
2009 – 2012 Uniwersytet Śląski w Katowicach, kierunek chemia, specjalność chemia środowiska, tytuł zawodowy licencjat,

2010 – 2013	Uniwersytet Śląski w Katowicach, kierunek chemia, specjalność chemia leków, tytuł zawodowy licencjat,
2011 – 2013	Uniwersytet Ekonomiczny w Katowicach, kierunek ekonomia, specjalność gospodarowanie kapitałem ludzkim, tytuł zawodowy magister,
2013 – 2015	Uniwersytet Śląski w Katowicach, kierunek chemia, specjalność chemia leków, tytuł zawodowy magister,
2015 – 2016	Wyższa Szkoła Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach, studia podyplomowe, BHP i Systemy Zarządzania Bezpieczeństwem,
2015 – nadal	Uniwersytet Śląski w Katowicach, studia doktoranckie, specjalność Chemia Organiczna,
2016 – 2018	Uniwersytet Ekonomiczny w Katowicach, studia podyplomowe, Rachunkowość,
2019 – 2020	Wyższa Szkoła Humanitas w Sosnowcu, studia podyplomowe, Przygotowanie pedagogiczne.

Dorobek naukowy

2015	M. Kapkowski, M. Słota, J. Popiel, K. Czerny, J. Polański, IX Seminarium Naukowe Aktualne Problemy Chemii, poster pt.: „ <i>Analitycznej, Analiza mieszanin poreakcyjnych alkoholi monohydroksylowych technikami 1H, ^{13}C NMR, COSY i HMQC</i> ”, Katowice.
2015	M. Kapkowski, M. Słota, J. Popiel, K. Czerny, J. Polański, XXXVIII Sympozjum Chromatograficzne Metody Badania Związków Organicznych, poster pt.: „ <i>Investigation of alcohols and polyols oxidation products over AuNPs and PdNPs catalysts using 1H, ^{13}C NMR and 2D techniques</i> ”, Szczyrk.
2016	J. Popiel, IV Ogólnokrajowa Konferencja – Młodzi Naukowcy w Polsce – Badania i Rozwój, prezentacja ustna pt.: „ <i>Studium przydatności nanokatalizatorów metali szlachetnych w reakcjach selektywnego utleniania wybranych alkoholi dihydroksylowych</i> ”, Oleśnica.
2017	M. Kapkowski, M. Słota, J. Bogocz, J. Polański, J. Popiel, K. Czerny; Patent na wynalazek pt.: <i>Sposób utylizacji alkoholi monohydroksylowych do kwasu octowego</i> ; nr. P412262.
2017	M. Kapkowski, M. Słota, J. Bogocz, J. Polański, J. Popiel, K. Czerny; Patent na wynalazek pt.: <i>Sposób utylizacji alkoholi dihydroksylowych do kwasu octowego</i> ; nr. P412263.
2017	J. Popiel, M. Kapkowski, J. Polański, Conference on the 65 th Anniversary of Faculty of Pharmacy, Comenius University in Bratislava - 46 th EuroCongress on Drug Synthesis and Analysis (CFPH2017), poster pt.: „ <i>Acetalizing of selected alcohols into cyclic acetals using selected nanocatalysts</i> ”, Bratysława.
2017	J. Popiel, M. Kapkowski, J. Polański, Konferencja naukowa „Pomiędzy Naukami, poster pt.: „ <i>Acetalizacja polialkoholi do cyklicznych acetalii przy użyciu nanokatalizatorów</i> ”, Chorzów.

- 2018 M. Kapkowski, J. Popiel, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalcohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, Applied Catalysis B: Environmental 239 (2018) 154-167.
- 2020 T. Siudyga, M. Kapkowski, D. Janas, T. Wasiak, R. Sitko, M. Zubko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, D. Lach, J. Popiel, A. Smoliński, J. Polański: *Nano-Ru Supported on Ni Nanowires for Low-Temperature Carbon Dioxide Methanation*, Catalysts 2020, 10, 513.

Kursy i szkolenia

- 2007 Prawo jazdy kat. B,
- 2011 Szkolenie i Certyfikat „Biznesplan” projektu „Akademia PARP”, finansowanego ze środków UE,
- 2012 Kurs szkoleniowy „STARTER – Szkolenie dla Liderów Inicjatyw Młodzieżowych przed rozpoczęciem projektu” programu UE „Młodzież w działaniu”,
- 2012 – 2013 Szkolenie zagraniczne „Social Justice LTTC” prowadzone w języku angielskim, finansowane ze środków UE,
- 2012 Szkolenie zagraniczne „Captain Culture – Creativity in intercultural learning” prowadzone w języku angielskim, finansowane ze środków UE,
- 2013 Szkolenie zagraniczne „Together for Social Rights – Youth workers and local authorities promoting and networking for access to social rights for young people particularly those from disadvantaged neighbourhoods” prowadzone w języku angielskim, finansowane ze środków UE,
- 2013 Szkolenie i Certyfikat „Umiejętności osobiste” projektu „Akademia PARP”, finansowanego ze środków UE,
- 2013 Szkolenie zagraniczne „ON TARGET 2013” prowadzone w języku angielskim, finansowane ze środków UE,
- 2014 Szkolenie „Zasady prowadzenia auditów wewnętrznych zintegrowanego systemu zarządzania – auditor wewnętrzny norm: PN-EN ISO 9001:2009, PN-EN ISO 14001:2005, PN-N 18001:2004”, PRO SYSTEM QUALITY,
- 2014 Szkolenie zagraniczne „EuroPeer Training Course” prowadzone w języku angielskim, finansowane ze środków UE,
- 2015 Szkolenie i Certyfikat „BHP w sektorze MŚP” projektu „Akademia PARP”, finansowanego ze środków UE,
- 2015 Szkolenie i Certyfikat „Ochrona danych osobowych w MŚP” projektu „Akademia PARP”, finansowanego ze środków UE,
- 2017 Szkolenie i Certyfikat „O uczeniu i uczeniu się” projektu „Akademia PARP”, finansowanego ze środków UE,

2019	Szkolenie i Certyfikat „Profesjonalny Coaching”, Online Edukacja,
2019	Szkolenie i Certyfikat „Podstawy Pedagogiki – asystent edukacji”, Centrum Szkoleniowe P&M Management Group,

Doświadczenie zawodowe

2007 – 2009	„MotoFocus Małgorzata Franke”, Specjalista ds. badania rynku, <ul style="list-style-type: none"> - wyszukiwanie potencjalnych odbiorców newslettera, - pierwszy kontakt z nowymi odbiorcami, - aktualizowanie bazy danych odbiorców, - wprowadzanie ostatecznych danych do systemu informatycznego.
2010 – 2012	Fundacja „Warto Życ”, Zastępca Przewodniczącego Rady Fundacji „Warto Życ”,
2011 - nadal	BiT-MED Sp. z o. o., Prezes,
2011	T&M SILOE Sp. z o. o., Analiza statystyczna danych z badań ankietowych z ewaluacji EFS oraz opracowanie raportu dla nauczycieli w projekcie „e-future.net.plus” w Orzeszu,
2011 – 2012	T&M SILOE Sp. z o. o., Specjalista ds. obsługi administracyjnej w projekcie „Mistrzowie kompetencji kluczowych w gminie Wyrzy”,
2012 – 2013	T&M SILOE Sp. z o. o., Opracowanie treści materiałów promocyjno-informacyjnych w projekcie „Zauroczeni teatrem – edukacja kulturalna gimnazjalistów”,
2012	T&M SILOE Sp. z o. o., Analiza statystyczna danych z badań ankietowych z ewaluacji EFS oraz opracowanie raportu w projekcie „Klucz do upowszechniania edukacji przedszkolnej w Siewierzu”,
2012	T&M SILOE Sp. z o. o., Analiza statystyczna danych z badań ankietowych z ewaluacji EFS w projekcie „Innowacyjny Nauczyciel w Szkole XXI wieku” w Elblągu,
2012	Fundacja „Warto Życ”, Koordynator projektu „W obiektywie aparatu – człowiek, sztuka i nauka” programu „Młódzież w działaniu”,
2012 – 2013	Centrum Szkoleń i Innowacji Grzegorz Miszczak, Specjalista ds. ewaluacji i monitoringu w projekcie „Kwalifikacje Przyszłości”,
2013	Fundacja „Warto Życ”, Koordynator projektu „Co kryje się za kulisami teatru? - edukacja kulturalna gimnazjalistów” w Gminie Irządze, działanie 9.5 EFS,
2013	T&M SILOE Sp. z o. o., Opieka nad uczniami w trakcie wyjazdów na spektakle teatralne oraz prowadzenie zajęć w projekcie „Zauroczeni teatrem – edukacja kulturalna gimnazjalistów” w Gminie Włodowice, działanie 9.5 EFS,
2013	Fundacja „Warto Życ”, Koordynator projektu „Jak zostać biznesmenem? – zakładamy własną firmę” programu „Młódzież w działaniu”,
2013 – 2014	T&M SILOE Sp. z o. o., Specjalista ds. monitoringu i

	sprawozdawczości w projekcie „Innowacyjny nauczyciel kluczem do sukcesu dziecka”, działanie 9.4 EFS,
2015	T&M SILOE Sp. z o. o., prowadzenie zajęć informatycznych w ramach projektu „Przeciwdziałanie wykluczeniu społecznemu w gminie Krzyżanowice, działanie 8.3 EFRR,
2015	Fundacja „Warto Życ”, Koordynator projektu „Intercultural learning through the eye of the camera” programu “Erasmus+”,
2016	Wyższa Szkoła Humanitas w Sosnowcu, Opracowanie badania przydatności nanokatalizatorów metali szlachetnych na potrzeby Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego,
2017	Fundacja “Warto Życ”, Koordynator projektu „Social Inclusion Through Art.” Programu Erasmus +,
2017 – 2018	BIT-MED Sp. z o. o. w ramach Wyższej Szkoły Humanitas w Sosnowcu, prowadzenie dwuetapowego szkolenia dla nauczycieli edukacji wczesnoszkolnej w ramach projektów: “Eksperci programowania w podregionie bytomskim”, “Eksperci programowania w podregionie rybnickim” oraz “Eksperci programowania w podregionie sosnowieckim”.
2018 – nadal	Fundacja „Warto Życ”, Prezes Fundacji
2018 – 2019	Szpital Powiatowy w Zawierciu, Specjalista ds. monitoringu i sprawozdawczości w projekcie „Teleopieka kluczem do bezpieczeństwa i zdrowia w powiecie zawierciańskim” działanie 9.2.6 EFS.
2018 – 2020	Szkoła Podstawowa im. Jana Ledwocha w Irządzach, Koordynator projektu „Innowacyjna Szkoła w Gminie Irządze”, działanie 11.1.4 EFS.
2018 – 2020	Szkoła Podstawowa nr 1 im. Tadeusza Kościuszki w Szczekocinach, Koordynator projektu „W szkole eksperyment i doświadczenie – w życiu rozwój i doskonalenie”, działanie 11.1.4 EFS.
2019 – 2020	Urlop macierzyński
2019 – 2020	Fundacja „Warto Życ”, koordynator projektu w ramach „Europejskiego Korpusu Solidarności” pn. „Be Active!”
2019 – 2020	Fundacja „Warto Życ”, koordynator projektu w ramach „Europejskiego Korpusu Solidarności” pn. „Młodzi Biznesmeni”
2019 – 2020	Fundacja „Warto Życ”, koordynator projektu w ramach „Europejskiego Korpusu Solidarności” pn. „Nasze Korzenie”
2020 – 2021	Fundacja „Warto Życ”, koordynator projektu w ramach „Europejskiego Korpusu Solidarności” pn. „Mówisz i masz”
2020 – 2021	Fundacja „Warto Życ”, koordynator projektu w ramach „Europejskiego Korpusu Solidarności” pn. „Ekologia na co dzień”
2020 – 2021	Fundacja „Warto Życ”, coach projektu w ramach „Europejskiego Korpusu Solidarności” pn. „Fitlandia”
2020 – 2021	Szkoła Podstawowa nr 3 w Zawierciu, nauczyciel chemii

2020 – nadal	Fundacja „Warto Życ”, koordynator ds. finansowych projektu o numerze WND-RPSL.09.02.06-24-05HC/19 pn.: „Teleopieka w powiecie zawierciańskim – sięgnij po zdrowie!” współfinansowanego przez EFS w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Śląskiego na lata 2014 – 2020 Oś Priorytetowa IX. Włączenie społeczne, Działanie 9.2 Dostępne i efektywne usługi społeczne i zdrowotne, Poddziałanie 9.2.6 Rozwój usług zdrowotnych – konkurs
2020 – nadal	Fundacja „Warto Życ”, koordynator ds. finansowych projektu o numerze WND-RPSL.09.02.06-24-05HD/19 pn.: „Teleopieka w powiecie myszkowskim – sięgnij po zdrowie!” współfinansowanego przez EFS w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Śląskiego na lata 2014 – 2020 Oś Priorytetowa IX. Włączenie społeczne, Działanie 9.2 Dostępne i efektywne usługi społeczne i zdrowotne, Poddziałanie 9.2.6 Rozwój usług zdrowotnych – konkurs
2020 – nadal	Fundacja „Warto Życ”, koordynator ds. finansowych projektu o numerze WND-RPSL.09.02.06-24-05HE/19 pn.: „Teleopieka w powiecie będzińskim – sięgnij po zdrowie!” współfinansowanego przez EFS w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Śląskiego na lata 2014 – 2020 Oś Priorytetowa IX. Włączenie społeczne, Działanie 9.2 Dostępne i efektywne usługi społeczne i zdrowotne, Poddziałanie 9.2.6 Rozwój usług zdrowotnych – konkurs
2021 – nadal	Fundacja „Warto Życ”, coach projektu w ramach „Europejskiego Korpusu Solidarności” pn. „Żyj zdrowo”
2021 – nadal	Szkoła Podstawowa im. im. Haliny Grabowskiej „Zety” w Chlinie, koordynator projektu „Innowacyjna edukacja w Szkole Podstawowej w Chlinie”, działanie 11.1.4 EFS.

Języki

J. angielski	- poziom B2
J. niemiecki	- poziom A2

Umiejętności

- bardzo dobra obsługa komputera, znajomość systemu operacyjnego Windows,
- bardzo dobra znajomość pakietu Microsoft Office,

Zainteresowania

- Działalność organizacji pozarządowych,
- Projekty unijne, w szczególności programy „Młodzież w działaniu”, obecnie „Erasmus+”, „Europejski Korpus Solidarności” oraz „Europejski Fundusz Społeczny”,
- Chemia organiczna,
- Malarstwo olejne i rysunek,
- Muzyka, w szczególności gra na pianinie.

Wyrażam zgodę na przetwarzanie moich danych osobowych zawartych w przesłanym CV dla potrzeb niezbędnych w procesie rekrutacji, zgodnie z ustawą z dnia 29.08.1997 roku o Ochronie danych Osobowych (Dz.U.Nr. 133 poz.883)