Rada Naukowa Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk
Ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków

(nazwa i dane adresowe podmiotu habilitującego, wybranego do przeprowadzenia postępowania)
za pośrednictwem:
Rady Doskonałości Naukowej
pl. Defilad 1
00-901 Warszawa
(Pałac Kultury i Nauki, p. XXIV, pok. 2401)

Dr inż. Łukasz Kuterasiński
(imię i nazwisko wnioskodawcy)

Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk
(miejsce pracy/jednostka naukowa)

Wniosek

z dnia **30 sierpnia 2023**

o przeprowadzenie postępowania w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego

w **dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych** w dyscyplinie[1] **nauk chemicznych**.

Określenie osiągnięcia naukowego będącego podstawą ubiegania się o nadanie stopnia doktora habilitowanego

Multifunkcjonalne układy SiO_2-Al_2O_3 otrzymane z zastosowaniem sonochemii – synteza i charakterystyka fizykochemiczna.

Wnioskuję – na podstawie art. 221 ust. 10 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 zm.) – aby komisja habilitacyjna podejmowała uchwałę w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego w głosowaniu ~~**tajnym**~~**/jawnym***[2]

Zostałem poinformowany, że:

Administratorem w odniesieniu do danych osobowych pozyskanych w ramach postępowania w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego jest Przewodniczący Rady Doskonałości Naukowej z siedzibą w Warszawie (pl. Defilad 1, XXIV piętro, 00-901 Warszawa).

Kontakt za pośrednictwem e-mail: kancelaria@rdn.gov.pl , tel. 22 656 60 98 lub w siedzibie organu.

Dane osobowe będą przetwarzane w oparciu o przesłankę wskazaną w art. 6 ust. 1 lit. c) Rozporządzenia UE 2016/679 z dnia z dnia 27 kwietnia 2016 r. w związku z art. 220 - 221 oraz art. 232 – 240 ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, w celu przeprowadzenie postępowania o nadanie stopnia doktora habilitowanego oraz realizacji praw i obowiązków oraz środków odwoławczych przewidzianych w tym postępowaniu.

Szczegółowa informacja na temat przetwarzania danych osobowych w postępowaniu dostępna jest na stronie www.rdn.gov.pl/klauzula-informacyjna-rodo.html

PODPIS ZAUFANY
ŁUKASZ
KUTERASIŃSKI
30.08.2023 19:57:20 [GMT+2]
Dokument podpisany elektronicznie podpisem zaufanym

[redacted]
(podpis wnioskodawcy)

---

[1] Klasyfikacja dziedzin i dyscyplin wg. rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 20 września 2018 r. w sprawie dziedzin nauki i dyscyplin naukowych oraz dyscyplin w zakresie sztuki (Dz. U. z 2018 r. poz. 1818).

[2] * Niepotrzebne skreślić.

Załączniki:

1. Dane wnioskodawcy.
2. Skan odpisu dyplomu stopnia doktora.
3. Autoreferat.
4. Wykaz osiągnięć naukowych albo artystycznych, stanowiący znaczny wkład w rozwój określonej dyscypliny.
5. Oświadczenia o swoim indywidualnym wkładzie w powstałe prace w ramach ocenianego osiągnięcia naukowego (w ramach postępowania habilitacyjnego) wraz z oświadczeniami współautorów wskazujące na ich merytoryczny wkład w powstanie każdej pracy wchodzącej do cyklu publikacji.
6. Cykl prac tworzących osiągnięcie habilitacyjne (wersja elektroniczna).
7. Zestaw skanów dokumentów potwierdzających istotną działalność naukową poza obecnym miejscem zatrudnienia (Uniwersytet Piotra i Marii Curie w Paryżu, Uniwersytet w Oslo, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki oraz Instytut Chemii Fizycznej im. J. Heyrovskiego w Pradze)
8. Rozliczenie działania naukowego NCN „Miniatura".

Autoreferat

1. Imię i nazwisko.

Dr inż. Łukasz Kuterasiński

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

a) jednolite studia magisterskie 2011

Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie, Wydział Energetyki i Paliw, kierunek: Technologia Paliw. Praca dyplomowa: „The investigation of modified silica-aluminas as catalysts for the removal of Volatile Organic Compounds." Praca napisana w języku angielskim. Dyplom z wyróżnieniem. Promotorowie: Dr hab. Monika Motak (prof. AGH) oraz Prof. Patrick Da Costa (Uniwersytet Piotra i Marii Curie w Paryżu). Dyplom z wyróżnieniem.

b) studia inżynierskie 2013

Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, kierunek: Inżynieria Materiałowa. Praca inżynierska: „Immobilizacja odpadów szkodliwych metodą witryfikacji". Promotor: Dr inż. Małgorzata Ciecińska.

c) doktorat 2015

Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk w Krakowie. Dziedzina: Nauki Chemiczne. Dyscyplina: Chemia. Rozprawa doktorska: „Natura protonowych centrów kwasowych w zeolitach typu MFI izomorficznie podstawionych borem". Promotor: Prof. dr hab. inż. Mirosław Derewiński

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych.

2016 – 2018 Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Zatrudnienie w ramach stażu podoktorskiego w projekcie „Nowoczesne rozwiązania technologiczne dedykowane do usuwania zanieczyszczeń z silników i turbin biogazowych. Strukturalny konwerter katalityczny LZO i NO_x". LIDER/204/L-6/14/NCBR/2015.

2017 - 2018 Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk w Krakowie, Zespół *Kataliza w ochronie przyrody* na stanowisku specjalisty.

2019 - 2020 Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk w Krakowie, Zespół *Kataliza heterogeniczna: teoria i eksperyment* na stanowisku asystenta.

2021 - obecnie Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk w Krakowie, Zespół *Kataliza heterogeniczna: teoria i eksperyment* na stanowisku adiunkta.

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.).

Tytuł zbioru osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dn. 20.07.2018 r.

Multifunkcjonalne układy SiO_2-Al_2O_3 otrzymane z zastosowaniem sonochemii – synteza i charakterystyka fizykochemiczna.

Lista prac tworzących osiągnięcia habilitacyjne (* - autor korespondencyjny): cykl publikacji + zrealizowane osiągnięcie projektowe

[H1] Ł. Kuterasiński*, G. Kurowski, P. Jeleń, M. Sitarz, P. J. Jodłowski* "Spectroscopic and microscopic studies of Co, Ce and Pd containing gamma alumina prepared via sonochemical impregnation as catalysts for cyclohexene oxidation" J. Mol. Str. 1261 (2022) 132880. (IF=3,84; 5-letni IF=2,97; Punkty MEiN=70; liczba cytowań: 0.

Stworzyłem koncepcję pracy i zaplanowałem badania w zakresie zastosowania sonochemii w syntezie katalizatorów Co, Ce oraz Pd na γ-Al_2O_3; zaplanowałem badania fizykochemiczne i katalityczne w kontekście wpływu zastosowania sonochemii na właściwości fizykochemiczne i katalityczne otrzymanych preparatów; opracowałem szczegóły preparatyki i wykonałem syntezę wszystkich katalizatorów wraz z opisem części poświęconej syntezie preparatów; wykonałem pomiary XRD, BET, oraz sorpcji CO w podczerwieni wraz opisem tych badań w części eksperymentalnej; brałem aktywny udział w dyskusji i konkluzji wszystkich prezentowanych wyników badań; wykonałem przegląd literaturowy, napisałem manuskrypt oraz brałem aktywny udział w jego edycji; byłem współautorem rysunków oraz przeprowadziłem cały proces redakcyjny i przygotowałem wszystkie odpowiedzi dla recenzentów.

[H2] Ł. Kuterasiński*, W. Rojek, M. Gackowski, M. Zimowska, P.J. Jodłowski, "Sonically modified hierarchical FAU-type zeolites as active catalysts for the production of furan from furfural", Ultrason. Sonochem. 60 (2020) 104785. (IF=7,49; 5-letni IF=7,56; Punkty MEiN=140; liczba cytowań: 6 (bez autocytowań: 3).

Stworzyłem w całości koncepcję pracy oraz zaplanowałem wszystkie badania; opracowałem i wykonałem preparatykę materiałów oraz przeprowadziłem badania XRD, BET, sorpcje cząsteczek-sond monitorowane w podczerwieni (CO-IR, NH_3-IR); wykonałem przegląd literaturowy; napisałem artykuł oraz brałem aktywny udział w jego edycji; dokonałem opisów części badawczych poświęconych syntezie preparatów oraz badaniom ICP-OES, XRD, BET oraz badaniom kwasowości w podczerwieni (sorpcja amoniaku i CO); brałem aktywny udział w dyskusji i konkluzji wszystkich przedstawionych wyników badań, byłem autorem zdecydowanej większości rysunków, przeprowadziłem cały proces redakcyjny i przygotowałem wszystkie odpowiedzi dla recenzentów.

[H3] Ł. Kuterasiński*, U. Filek, M. Gackowski, M. Zimowska, M. Ruggiero-Mikołajczyk, P. J. Jodłowski, "Sonochemically prepared hierarchical MFI-type zeolites as active catalysts for catalytic ethanol dehydration", Ultrason. Sonochem., 74 (2021) 105581. (IF=9,34; 5-letni IF=7,56; Punkty MEiN=140; liczba cytowań: 8 (bez autocytowań: 7).

Stworzyłem w całości koncepcję pracy oraz zaplanowałem wszystkie badania; opracowałem i wykonałem preparatykę materiałów; wykonałem badania XRD oraz sorpcje cząsteczek-sond monitorowane w podczerwieni (CO-IR, NH_3-IR); dokonałem przeglądu literaturowego; napisałem artykuł oraz brałem aktywny udział w jego edycji; dokonałem opisów części badawczych poświęconych syntezie preparatów, badaniom ICP-OES, XRD oraz badaniom kwasowości w podczerwieni (sorpcja amoniaku i CO); brałem aktywny udział w dyskusji

i konkluzji wszystkich przedstawionych wyników badań; byłem autorem zdecydowanej większości rysunków oraz przeprowadziłem cały proces redakcyjny i przygotowałem wszystkie odpowiedzi dla recenzentów.

[H4] Ł. Kuterasiński*, U. Filek, M. Zimowska, B. D. Napruszewska, M. Gackowski, P. J. Jodłowski „Ultrasonically prepared mesoporous zeolites with faujasite type structure as catalysts for the production of diethyl ether and ethylene from ethanol", Mater. Res. Bull. 147 (2022) 111652. (IF=5,60; 5-letni IF=4,32; Punkty MEiN=100; liczba cytowań: 4 (bez autocytowań: 4).

Stworzyłem koncepcję całej pracy oraz zaplanowałem wszystkie badania; opracowałem i wykonałem preparatykę materiałów oraz przeprowadziłem badania XRD, BET, sorpcję amoniaku w podczerwieni (NH_3-IR); dokonałem przeglądu literaturowego; napisałem artykuł oraz brałem aktywny udział w jego edycji; dokonałem opisów części badawczych poświęconych syntezie preparatów, charakterystyce XRD, BET oraz badaniom kwasowości w podczerwieni (sorpcja amoniaku); brałem aktywny udział w dyskusji i konkluzji wszystkich przedstawionych wyników badań; byłem autorem zdecydowanej większości rysunków oraz przeprowadziłem cały proces redakcyjny i przygotowałem wszystkie odpowiedzi dla recenzentów.

[H5] N. Sobuś, B. Michorczyk, M. Piotrowski, **Ł. Kuterasiński**, D. K. Chlebda, J. Łojewska, R. J. Jędrzejczyk, P. Jodłowski, Piotr Kuśtrowski, I. Czekaj*, "Design of Co, Cu and Fe-BEA zeolite catalysts for selective conversion of lactic acid into acrylic acid", Catal. Lett. 149 (2019) 3349. (IF=2,48; 5-letni IF=2,81; Punkty MEiN=70; liczba cytowań: 9 (bez autocytowań: 8).

Opracowałem szczegóły preparatyki i wykonałem syntezę materiałów z zastosowaniem sonochemii; wykonałem badania, analizy, interpretacje, dyskusje wyników oraz opisy dotyczące dyfrakcji fal rentgenowskich (XRD), niskotemperaturowej sorpcji azotu (BET), pomiarów sorpcji amoniaku monitorowanej w podczerwieni (NH_3-IR) oraz spektroskopii DR UV-Vis. Brałem czynny udział w dyskusji wszystkich pozostałych prezentowanych wyników badań eksperymentalnych.

[H6] P. J. Jodłowski*, I. Czekaj*, P. Stachurska, **Ł. Kuterasiński**, L. Chmielarz, R. J. Jędrzejczyk, P. Jeleń, M.Sitarz, S. Górecka, M. Mazur, I. Kurzydym, "Experimental and Theoretical Studies of Sonically Prepared Cu–Y, Cu–USY and Cu–ZSM-5 Catalysts for SCR deNOx", Catalysts 11 (2021) 824. (IF=4,50; 5-letni IF=4,64; Punkty MEiN=100; liczba cytowań: 9 (bez autocytowań: 7).

Wykonałem przegląd literaturowy. Opracowałem szczegóły preparatyki i wykonałem syntezę wszystkich materiałów; wykonałem badania, analizy, interpretacje, dyskusje wyników oraz opisy dotyczące dyfrakcji fal rentgenowskich (XRD) oraz niskotemperaturowej sorpcji azotu (BET). Brałem aktywny udział w poprawie artykułu względem uwag recenzenckich. Brałem czynny udział w dyskusji wszystkich pozostałych prezentowanych wyników badań eksperymentalnych.

[H7] Ł. Kuterasiński*, A. Wojtkiewicz, M. Sadowska, P. Żeliszewska, B. D. Napruszewska, M. Zimowska, M. Pytlik*, A. Biessikirski*, "Variously modified zeolite Y as a modifier of ANFO-type explosives" Materials 15 (2022) 5855. (IF=3,75; 5-letni IF=4,04; Punkty MEiN=140; liczba cytowań: 1 (bez autocytowań: 1).

Współtworzyłem koncepcję pracy (byłem pomysłodawcą zastosowania zeolitów jako modyfikatorów ANFO, opracowałem szczegóły metod modyfikacji dodatków zeolitowych w kontekście syntez próbek ANFO), zaplanowałem wszystkie badania fizykochemiczne (bez

badań detonacyjnych i obliczeń termodynamicznych); dokonałem opisów części badawczych poświęconych syntezie materiałów jak również badaniom XRD oraz FT-IR; wykonałem większość syntez materiałów (w szczególności z zastosowaniem sonochemii); wykonałem pomiary XRD oraz FTIR; byłem autorem rysunków XRD, FTIR oraz TG/DSC, napisałem w całości artykuł i brałem aktywny udział w jego edycji; brałem aktywny udział w dyskusji i konkluzji wszystkich przedstawionych wyników badań (łącznie z testami detonacyjnymi i obliczeniami termodynamicznymi) oraz przeprowadziłem w całości proces redakcyjny i przygotowałem wszystkie odpowiedzi dla recenzentów.

[M] Działanie naukowe „Miniatura-3" nr 2019/03/X/ST4/00149, finansowane przez Narodowe Centrum Nauki pt. „Ultradźwiękowa synteza zeolitów o strukturze fojazytu jako katalizatorów do reakcji dekarbonylacji furfuralu do furanu" (realizowane w latach 2019-2021). Kierownik i wykonawca: **Ł. Kuterasiński**

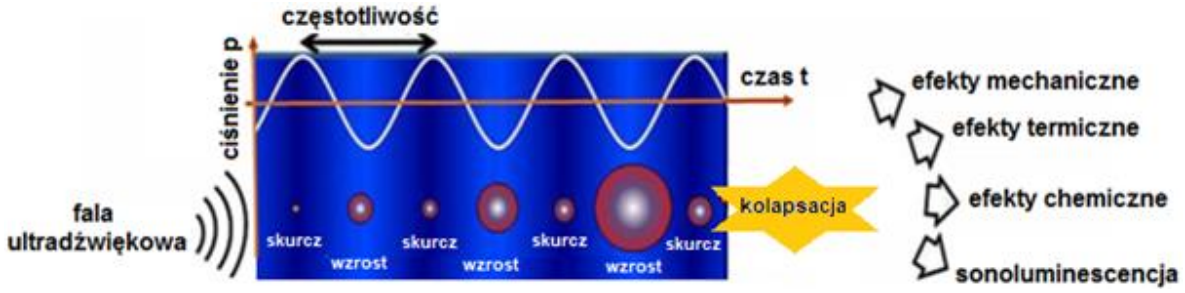
Stworzyłem w całości koncepcję oraz zaplanowałem wszystkie badania; opracowałem i wykonałem preparatykę wszystkich materiałów oraz przeprowadziłem badania XRD, BET, sorpcje cząsteczek-sond monitorowane w podczerwieni, wykonałem samodzielnie analizę i dyskusję wszystkich badań fizykochemicznych, byłem autorem rysunków oraz przeprowadziłem cały proces redakcyjny wniosku i raportu do Narodowego Centrum Nauki.

Oświadczenia wszystkich współautorów określające indywidualny wkład każdego z nich w powstanie każdej z prac zebrano w Załączniku 5. Oryginalne prace wraz z Supporting Information zebrane są w Załączniku 6.

Sumaryczny IF cyklu prac zgodnie z rokiem ich opublikowania wynosi **37,0** (Sumaryczny 5-letni wynosi **33,9**). Suma punktów MNiSW, według ujednoliconego wykazu czasopism punktowanych, wynosi **760**. Liczba cytowań cyklu publikacji, według bazy Scopus, wynosi **37** (bez autocytowań **30**) (*dane na dzień 30.08.2023*). Podane wskaźniki IF oraz punkty MNiSW są zgodne z rokiem ukazania się publikacji. Z kolei 5-letni IF odpowiada wartości na dzień 30.08.2023.

4.1. Wstęp

Badania w zakresie nanonauki i nanotechnologii pozwalają na wykorzystanie przygotowanych nanomateriałów jako katalizatorów w wielu procesach chemicznych. Jedną z metod syntezy nanomateriałów jest zastosowanie sonochemii, w której do otrzymywania ściśle zdefiniowanych nanocząstek wykorzystywane jest pole ultradźwiękowe w środowisku ciekłym. Istota metody ultradźwiękowej opiera się na występowaniu zjawiska kawitacji. Polega ono na okresowym pojawianiu się, wzroście i gwałtownym zapadaniu się pęcherzyków gazów (głównie powietrza) występujących w fazie ciekłej. Po serii powtarzających się cykli rozszerzania i kurczenia baniek gazowych dochodzi do sytuacji, w której bańki gazowe osiągają krytyczne rozmiary, których zapadnięcie powoduje wzrost lokalnego ciśnienia do 1000 atm oraz wydzielenie ogromnych ilości ciepła, co związane jest z lokalnymi wzrostami temperatur nawet do 5000 K [1]. W takich warunkach cząsteczki reagentów osiągają wysokie prędkości i łatwo ze sobą kolidują, co prowadzi do powstawania wolnych rodników (przykładowo $^{\cdot}OH$, $^{\cdot}O$, czy też H_2O_2) inicjujących dalsze reakcje sonochemiczne (Rysunek 1).



***Rysunek 1**. Ilustracja zjawiska kawitacji akustycznej prowadzącej do efektów sonochemicznych [1].*

Dzięki powstawaniu wolnych rodników możliwe jest otrzymywanie nanocząstek z roztworów prekursorów, co można przestawić w sposób następujący [1-2]:

$$H_2O \rightarrow {}^{\cdot}OH + {}^{\cdot}H$$

$$RH + {}^{\cdot}OH\ ({}^{\cdot}H) \rightarrow {}^{\cdot}\text{wolne rodniki} + H_2O\ (H_2)$$

$$RH + H_2O \rightarrow {}^{\cdot}\text{rodniki} + \text{produkty przejściowe}$$

$$M^{n+} + \text{reduktor} \rightarrow M^0$$

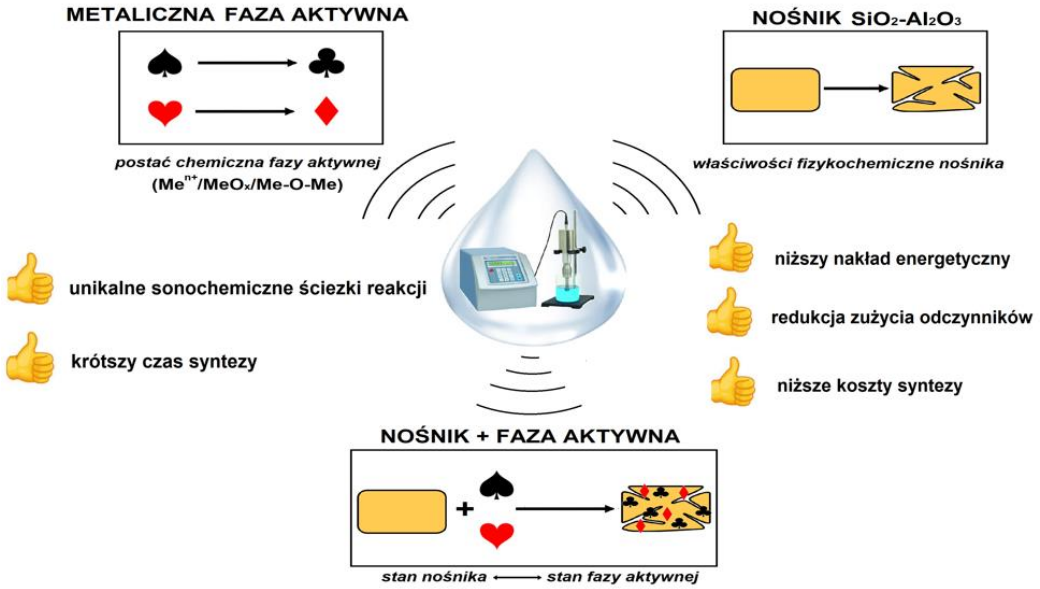
$$nM^0 \rightarrow (M^0)_n$$

$$M^0 + (M^0)_n \rightarrow (M^0)_{n+1}$$

W otrzymanych przeze mnie układach zastosowanie sonochemii wpływało na: i) postać chemiczną metalicznej fazy aktywnej, ii) na właściwości fizykochemiczne nośnika SiO_2-Al_2O_3 oraz iii) całościowo na układ łączony FAZA AKTYWNA – NOŚNIK (Rysunek 2). W pierwszej części prezentowanych przeze mnie wyników badań, określiłem wpływ zastosowania sonochemii na postać chemiczną metalicznej fazy aktywnej w układach opartych na tlenku glinu typu gamma z naniesioną metaliczną fazą aktywną w postaci związków kobaltu, z niewielkimi dodatkami palladu. W tym przypadku nośnik tlenku glinu nie miał kontaktu z ultradźwiękami. W drugiej części rozważań poświęconych sonochemicznej syntezie i charakterystyce multifunkcjonalnych układów opartych na SiO_2-Al_2O_3, skupiłem się na zastosowaniu sonochemii do przygotowania hierarchicznych preparatów zeolitowych składających się z fojazytu oraz ZSM-5. Z kolei układy łączone FAZA AKTYWNA-NOŚNIK zbudowane były z miedziowej fazy aktywnej naniesionej na zeolity (ZSM-5 lub fojazyt) albo stanowiły układy składające się z miedziowych lub kobaltowych lub żelazowych faz aktywnych naniesionych na zeolit BEA, albo zbudowane były z zeolitu Y, na który naniesiona została faza metaliczna w postaci związków magnezu.

W układach FAZA AKTYWNA-NOŚNIK zarówno nośniki jak i fazy metaliczne miały kontakty z ultradźwiękami.

Wybrałem technikę sonochemii ze względu na unikalny charakter sonochemicznych ścieżek reakcji. Pozwala to na opracowanie nowych metod syntezy materiałów przy wykorzystaniu niedostępnych dla innych metod preparatyki ścieżek reakcji. Ponadto, zastosowanie sonochemicznej metody otrzymywania materiałów prowadzi do skrócenia czasu syntezy oraz do eliminacji wykorzystania kosztownych i toksycznych odczynników, co pozwala również na obniżenie kosztów przedsięwzięcia [3-7]. Z uwagi na szereg korzyści, coraz więcej badań poświęcanych jest zastosowaniu sonochemii jako alternatywnej metody w licznych procesach laboratoryjnych i przemysłowych, znajdujących zastosowanie m in. w medycynie, katalizie, przemyśle kosmetycznym, czy chemii budowlanej [8-14].



Rysunek 2. *Wpływ zastosowania sonochemii na poszczególne elementy otrzymywanych układów opartych na SiO_2-Al_2O_3.*

CELE OSIĄGNIĘĆ HABILITACYJNYCH

Ogólnym celem zaprezentowanego przeze mnie zbioru osiągnięć habilitacyjnych jest **opracowanie, wykonanie oraz scharakteryzowanie multifunkcjonalnych układów opartych na wybranych nośnikach SiO_2-Al_2O_3 ze szczególnym naciskiem na określenie wpływu zastosowania sonochemii na ich właściwości użytkowe, które wynikają bezpośrednio z ich właściwości fizykochemicznych.**

Cel ten można podzielić na następujące cele szczegółowe:

- ✓ Określenie wpływu sonochemii na postać chemiczną fazy metalicznej naniesionej na nośnik SiO_2-Al_2O_3 oraz na właściwości fizykochemiczne i użytkowe układów Me/SiO_2-Al_2O_3, gdzie Me = Co, Ce, Pd, Cu, Fe oraz Mg [H1,H5-H7].
- ✓ Opracowanie hierarchicznych materiałów zeolitowych otrzymanych na drodze desilikacji z zastosowaniem sonochemii wraz z optymalizacją procesu [H2-H4].
- ✓ Określenie zależności pomiędzy strukturą zeolitową a wpływem parametrów oddziaływania ultradźwiękowego na jej właściwości fizykochemiczne i użytkowe [H2-H3].
- ✓ Przedstawienie koncepcji syntezy mezoporowatego zeolitu o strukturze fojazytu z zastosowaniem sonochemii jako alternatywy do tworzenia tego typu układów z zastosowaniem desilikacji zarówno w obecności jak również braku ultradźwięków [M].

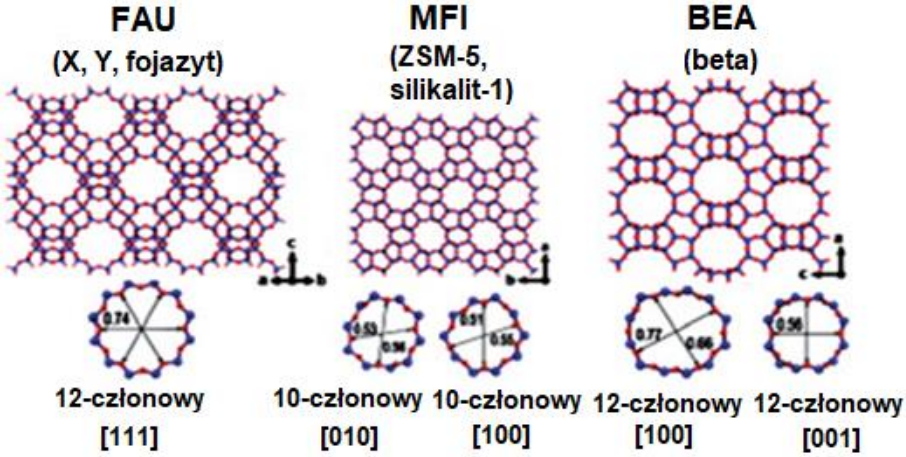
- ✓ Opracowanie materiałów zeolitowych przygotowanych z zastosowaniem sonochemii jako dodatków do materiałów wybuchowych opartych na ANFO oraz określenie ich wpływu na właściwości fizykochemiczne i detonacyjne otrzymanych materiałów wybuchowych ANFO [H7].

Preparatyka układów badawczych, ich zastosowanie i charakterystyka

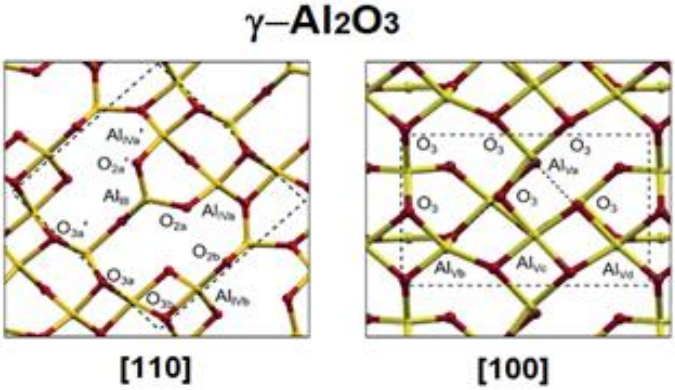
Aby zrealizować cele osiągnięć, szczegółowe badania dotyczyły następujących zagadnień:

a) Materiały wyjściowe (nośniki):

- zeolity o strukturach fojazytu (FAU), MFI (ZSM-5) oraz beta (BEA) – Rysunek 3,
- tlenek glinu typu gamma (γ- Al_2O_3) - Rysunek 4.



Rysunek 3. *Schemat struktur zeolitowych, wybranych do zastosowania jako nośniki w badanych układach [15].*



Rysunek 4. *Schemat struktury tlenku glinu typu gamma zastosowanego jako przykład nośnika w badanych układach [16].*

b) Metody modyfikacji nośników:

- impregnacja,
- wymiana jonowa,
- ***sonochemia***.

c) Zastosowania przemysłowe:

- produkcja furanu z furfuralu,
- odwadnianie etanolu lub kwasu mlekowego,
- ochrona środowiska (procesy $DeNO_x$),
- utlenianie cykloheksenu,
- dodatki do materiałów wybuchowych opartych na ANFO.

d) Metody charakterystyki fizykochemicznej otrzymanych preparatów na bazie SiO_2-Al_2O_3:

Tabela 1. *Zestawienie metod charakterystyki multifunkcjonalnych układów opartych na fojazycie, ZSM-5 oraz beta jak i tlenku glinu typu gamma.*

Metoda	Badane właściwości	Pozycja
Optyczna spektroskopia emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej **(ICP-OES)**	♣ molowy moduł krzemowy Si/Al zeolitów ♣ stężenie Si oraz Al w przesączu	[H2-H4,M]
Atomowa Spektroskopia Absorpcyjna **(ASA)** Spektroskopia Dyspersji Energii **(EDS)**	♣ zawartość metalicznej fazy aktywnej w nośniku zeolitowym	[H5-H6,M]
Dyfrakcja fal rentgenowskich **(XRD)** techniką proszkową	♣ krystaliczność	[H1-H7,M]
Spektroskopia w podczerwieni z przystawką ATR **(ATR-IR)**	♣ struktura	[H7,M]
Spektroskopia Magnetycznego Rezonansu Jądrowego w ciele stałym pod kątem magicznym (**^{27}Al lub ^{29}Si MAS NMR)**	♣ postać chemiczna Al oraz Si	[H2-H4,M]
Badania porowatości z zastosowaniem metody niskotemperaturowej sorpcji ciekłego azotu **(BET)**	♣ powierzchnia właściwa ♣ mikro- i mezoporowatość	[H1-H6,M]
Skaningowa Mikroskopia Elektronowa **(SEM),** Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa **(TEM),** Mikroskopia Sił Atomowych **(AFM)**	♣ morfologia ziaren oraz stan powierzchni	[H1-H4,H6-H7,M]
Termoanaliza metodami termograwimetrii **(TG)** oraz Skaningowej Kalorymertrii Różnicowej **(DSC)**	♣ stabilność termiczna zeolitów	[H4,H7]
Sorpcja cząsteczek-sond: amoniaku **(IR-NH_3),** tlenku węgla **(IR-CO**) oraz tlenku azotu (II) **(IR-NO)**	♣ stężenie centrów kwasowych typu Brønsteda ♣ stężenie oraz natura centrów kwasowych typu Lewisa ♣ moc kwasowa oraz heterogeniczność grup Si-O(H)-Al ♣ postać chemiczna oraz stężenie centrów miedziowych	[H2-H6,M]
Termoprogramowana redukcja z zastosowaniem wodoru **(TPR-H_2)**	♣ redukowalność centrów metalicznych	[H5-H6]
Spektroskopia Ramanowska **(Ra)**	♣ postać chemiczna centrów metalicznych w zeolitach oraz γ-Al_2O_3	[H1,H5-H6]
Mapy mikroramanowskie **(µRa)**	♣ dystrybucja fazy metalicznej na nośnikach zeolitowych oraz γ-Al_2O_3	[H1,H5-H6]
Spektroskopia UV-Vis **(DR UV-ViS)**	♣ postać chemiczna centrów metalicznych w zeolitach oraz γ-Al_2O_3	[H1,H5-H7]

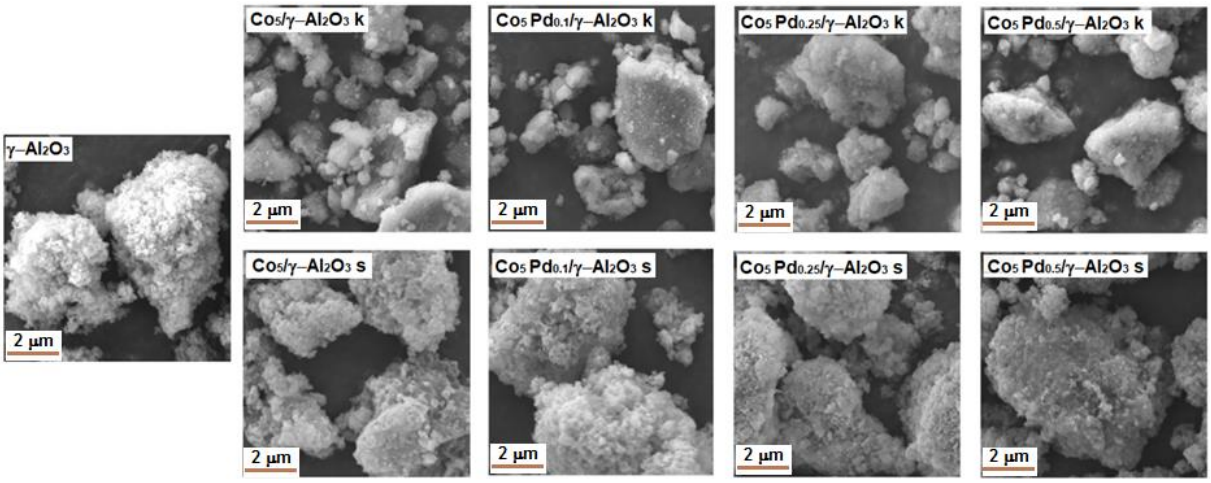
1. *Układy Co-Pd/γ-Al_2O_3 otrzymane z zastosowaniem sonochemii jako katalizatory do utleniania cykloheksenu [H1].*

Utlenianie cykloheksenu należy do jednej z najważniejszych reakcji w chemii organicznej i prowadzi do otrzymania produktów, które stanowią prekursory do wytwarzania surfaktantów, polimerów, środków agrochemicznych jak również leków [17].

W prowadzonych badaniach nad reakcją utleniania cykloheksenu zaproponowałem, opracowałem i otrzymałem z zastosowaniem sonochemii katalizatory oparte na tlenku glinu typu gamma z naniesioną metaliczną fazą aktywną w postaci związków kobaltu, z niewielkimi dodatkami palladu. W tym przypadku nośnik tlenku glinu nie miał kontaktu z ultradźwiękami. Poddawany działaniu ultradźwięków przez okres 30 minut był jedynie roztwór impregnacyjny zawierający sole kobaltu i palladu bezpośrednio przed impregnacją nośnika.

Dla otrzymanej serii preparatów określiłem wpływ ultradźwięków na postać chemiczną fazy metalicznej i tym samym na właściwości katalityczne otrzymanych przeze mnie układów w reakcji utleniania cykloheksenu. Badania te uwzględniały wpływ zastosowania sonochemii zarówno na postać chemiczną samego kobaltu jak również wpływ dodatków niewielkich ilości palladu (odpowiednio 0,1%, 0,25% oraz 0,5% masy nośnika) do kobaltu (stanowiącego 5% wagowych nośnika) zarówno w obecności jak i braku ultradźwięków. W nazwach preparatów otrzymanych metodą klasycznej impregnacji znajduje się znacznik „k", podczas gdy dla preparatów otrzymanych w obecności ultradźwięków, używałem „s".

Na podstawie zdjęć otrzymanych techniką SEM (Rysunek 5) stwierdziłem, że przygotowane przeze mnie układy Co-Pd/γ-Al_2O_3 charakteryzują się ziarnami o nieregularnych kształtach. W przypadku zastosowania ultradźwięków do impregnacji nośnika, ziarna końcowych from otrzymanych preparatów mają postać gąbczastą. Ta gąbczasta postać ziaren może świadczyć o większym rozdrobnieniu, a więc dystrybucji metalicznej fazy aktywnej na powierzchni nośnika. Potwierdziłem to wykonując pomiary XRD, bowiem dla preparatów sonikowanych nie obserwowałem refleksów pochodzących od faz metalicznych.



Rysunek 5. *Wpływ obecności ultradźwięków oraz składu chemicznego fazy aktywnej na morfologię końcowych form preparatów na przykładzie układów Co-Pd/γ-Al_2O_3 [H1].*

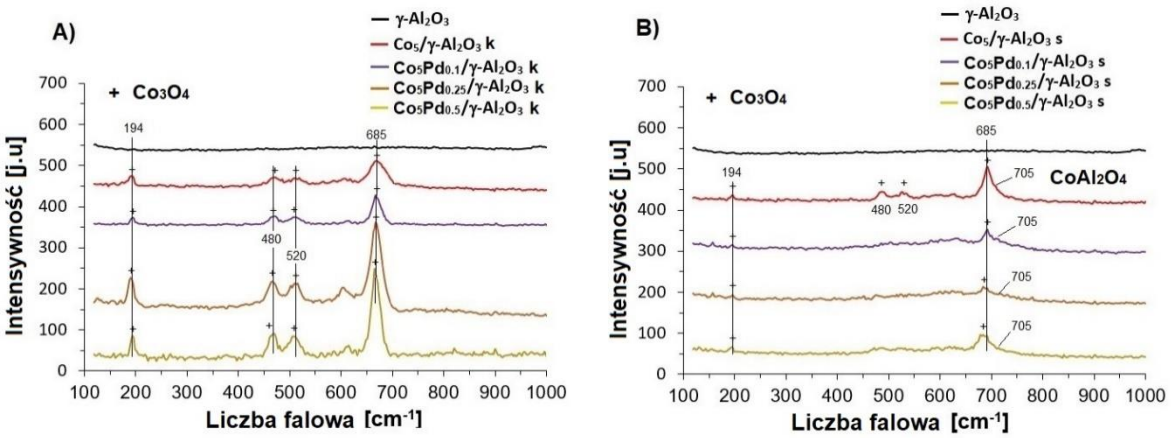
Gąbczasta postać ziaren otrzymanych przeze mnie preparatów wyraźnie koreluje z ich pozostałymi właściwościami fizykochemicznymi (Tabela 2).

Tabela 2. *Wpływ zastosowania ultradźwięków oraz składu chemicznego czynnika impregnującego na porowatość, wielkość krystalitów oraz zawartość kobaltowej fazy aktywnej na powierzchni nośnika w układach Co-Pd/γ-*Al_2O_3 *[H1].*

Próbka	S_{BET} [m²/g]	$D_{porów}$ [Å]	Wielkość krystalitów [Å]	Zawartość kobaltu, [Co% mas.]*
γ-Al_2O_3	128	116	55	-
Co_5/γ-Al_2O_3 k	110	156	65	3,8
Co_5/γ-Al_2O_3 s	138	98	50	2,1
$Co_5Pd_{0.1}$/γ-Al_2O_3 k	118	146	79	4,6
$Co_5Pd_{0.1}$/γ-Al_2O_3 s	150	99	51	3,0
$Co_5Pd_{0.25}$/γ-Al_2O_3 k	105	145	80	3,4
$Co_5Pd_{0.25}$/γ-Al_2O_3 s	143	106	54	2,6
$Co_5Pd_{0.5}$/γ-Al_2O_3 k	105	148	77	4,3
$Co_5Pd_{0.5}$/γ-Al_2O_3 s	140	103	56	2,5

** Pd nie został wykryty prawdopodobnie ze względu na jego zbyt niską zawartość w przygotowanych preparatach.*

W odniesieniu do porowatości stwierdziłem, że preparaty otrzymane z zastosowaniem ultradźwięków charakteryzowały się mniejszymi rozmiarami porów z jednocześnie wyższą powierzchnią właściwą w porównaniu do katalizatorów otrzymanych klasycznie. Ma to związek zarówno z bardziej gąbczastą postacią ziaren materiałów otrzymanych w ten sposób, jak również z lepszą dystrybucją materiału aktywnego na nośniku. Także wielkość krystalitów wyznaczona z zastosowaniem równania Scherrera z analizy XRD jest wyraźnie mniejsza dla układów, w których czynnik impregnujący był wystawiony na działanie ultradźwięków, co również koreluje z gąbczastą postacią ziaren. Na podstawie wyników badań EDS względem kobaltu, dla omawianych układów stwierdziłem głębszą penetrację metalicznej fazy aktywnej do nośnika dla preparatów, w syntezie których zastosowałem działanie ultradźwiękami, bowiem zawartości procentowe fazy metalicznej na powierzchni nośnika były dla nich niższe niż dla analogów przygotowanych metodą klasycznej impregnacji. Niewielki dodatek palladu nie wpływał istotnie na właściwości fizykochemiczne otrzymanych preparatów.

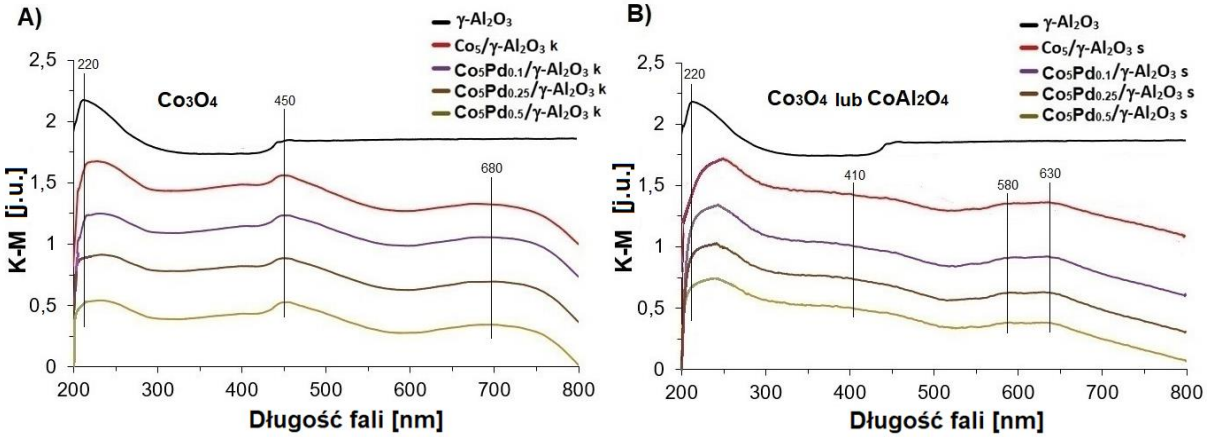


Rysunek 6. *Widma Ramanowskie otrzymanych preparatów [H1].*

Określiłem wpływ zastosowania ultradźwięków jak również dodatków palladowych (w obecności lub braku ultradźwięków) na postać chemiczną kobaltu z zastosowaniem zarówno spektroskopii ramanowskiej jak i UV-Vis. Posługując się widmami ramanowskimi (Rysunek 6) stwierdziłem, że dla wszystkich otrzymanych preparatów, niezależnie od zastosowania ultradźwięków w preparatyce, kobalt obecny jest w postaci Co_3O_4, na co

wskazują pasma w 194 cm^{-1}, 480 cm^{-1}, 520 cm^{-1} oraz 685 cm^{-1}. W przypadku próbek otrzymanych z zastosowaniem sonochemii, obserwowałem dodatkowo pojawienie się niewielkiego garbu w 705 cm^{-1}, wskazujące na współwystępowanie kobaltu w postaci $CoAl_2O_4$, co dodatkowo potwierdzone zostało przeze mnie na podstawie wyników badań XRD.

Dla układów sonikowanych (w przeciwieństwie do tych otrzymanych metodą klasycznej impregnacji), wprowadzenie nawet bardzo małych ilości palladu do układu Co/γ-Al_2O_3 prowadziło do zaniku sygnałów 480 cm^{-1} oraz 520 cm^{-1} jak również osłabienia sygnału 685 cm^{-1} przypisanych do fazy Co_3O_4. Efekt osłabienia pasm pochodzących od kobaltu w formie Co_3O_4 w obecności palladu dla sonikowanych preparatów może wynikać z tego, ze pallad (najprawdopodobniej w postaci nanocząstek) zachowuje się jak inhibitor, który utrudnia tworzenie się kobaltu w postaci Co_3O_4 na powierzchni γ-Al_2O_3. Warto jednak podkreślić, że pojawienie się garbów w 705 cm^{-1} od $CoAl_2O_4$ na powierzchni γ-Al_2O_3 nie zależy od obecności palladu w układzie. Prawdopodobnie nanocząstki kobaltu (zapewne w formie Co-O-Co, o których wspominam w pracy [H5]), oddziałują z powierzchnią nośnika tlenku glinu, tworząc wspomniany $CoAl_2O_4$. Ze względu na niską zawartość palladu w próbkach nie obserwowałem obecności pasm typowych dla tego pierwiastka.



Rysunek 7. *Widma UV-Vis otrzymanych preparatów [H1].*

Z kolei na podstawie widm UV-Vis dla preparatów otrzymanych drogą konwencjonalnej impregnacji, obecność szerokich pasm w 450 nm oraz 680 nm wskazuje na występowanie kobaltu w postaci Co_3O_4. Natomiast dla preparatów otrzymanych z zastosowaniem ultradźwięków, obecność trzech szerokich pasm 410 nm, 580 nm oraz 630 nm wynika z obecności kobaltu (Co^{2+}) o koordynacji tetraedrycznej, który może być obecny zarówno w formie Co_3O_4 jak i $CoAl_2O_4$ (Rysunek 7).

Podsumowując, zastosowanie ultradźwięków powoduje częściową transformację związków kobaltu z Co_3O_4 w $CoAl_2O_4$ na nośniku wykonanym z tlenku glinu typu gamma.

Otrzymane przeze mnie układy Co-Pd/γ-Al_2O_3 okazały się aktywne katalitycznie w reakcji utleniania cykloheksenu. Najniższy stopień konwersji cykloheksenu wynosił 61%, zaś najwyższy 79%. Dla układów zawierających fazę aktywną czysto kobaltową, zastosowanie sonochemii prowadziło do wzrostu selektywności do trans-1,2-cykloheksanediolu (z 23% do 31%) oraz nieznacznego obniżenia selektywności do 2-cykloheksenolu (z 25% do 22%) oraz do 2-cykloheksenonu (z 35% do 30%).

Dla układów zawierających domieszkę palladu obserwowałem odwrotny efekt wpływu sonochemii na omawiane właściwości katalityczne w reakcji utleniania cykloheksenu. Przykładowo dla domieszki 0,5% palladu, zastosowanie ultradźwięków w syntezie tego typu katalizatora prowadziło do obniżenia selektywności do trans-1,2-cykloheksanediolu (z 28% do 19%) oraz niewielkich wzrostów selektywności do 2-cykloheksenolu (z 21% do 26%) oraz

do 2-cykloheksenonu (z 35% do 39%). Selektywność do pozostałych produktów była niska i wynosiła sumarycznie od 8% do 17%. Nie stwierdziłem obecności tlenku cykloheksenu.

Obserwując wyraźny wpływ obecności palladu (i to w bardzo małych ilościach) na właściwości katalityczne otrzymanych materiałów, zbadałem postać chemiczną palladu przed oraz po reakcji testowej, stosując sorpcję CO, monitorowaną w podczerwieni dla próbki zawierającej 0,5% wagowych palladu względem nośnika. Analiza wyglądu pasm w podczerwieni wskazuje, że pallad obecny był zarówno w postaci Pd^{2+} (2196–2143 cm^{-1}) jak i metalicznej (2100 cm^{-1} oraz 2040 cm^{-1}). Co ciekawe, nie stwierdziłem obecności pasm w zakresie 2135–2110 cm^{-1} odpowiedzialnych za Pd^{+}. Dla tej samej próbki wykonałem porównawczą analizę postaci chemicznej palladu po przeprowadzeniu reakcji testowej, stosując tę samą technikę. W wyniku reakcji katalitycznej, postać metaliczna palladu ulegała utlenieniu do Pd^{2+}, co stwierdziłem na podstawie wyraźnego obniżenia intensywności pasm odpowiedzialnych za występowanie palladu w postaci Pd^{0}.

Stosując te same techniki pomiarowe, w ramach uzupełnienia prowadzonych badań nad układami Co-Pd/γ-Al_2O_3 określiłem wpływ dodatku innego metalu (ceru) i to o wyższej zawartości wagowej (5% względem nośnika) zarówno w obecności jak i braku ultradźwięków na postać chemiczną kobaltu i tym samym na właściwości katalityczne otrzymanego przeze mnie układu Co-Ce/γ-Al_2O_3 w reakcji utleniania cykloheksenu.

Wyniki przeprowadzonych badań porównawczych ***potwierdziły*** częściową transformację związków kobaltu z Co_3O_4 w $CoAl_2O_4$ na nośniku wykonanym z tlenku glinu typu gamma. Potwierdziłem również, że dla układu Co-Ce/γ-Al_2O_3 (analogicznie jak dla Co-Pd/γ-Al_2O_3) zastosowanie ultradźwięków w syntezie tego katalizatora prowadziło do obniżenia selektywności do trans-1,2-cykloheksanediolu (z 43% do 17%) na rzecz wzrostów selektywności do 2-cykloheksenolu (z 22% do 30%) oraz do 2-cykloheksenonu (z 20% do 38%). Również wyniki pozostałych badań fizykochemicznych (krystaliczności, porowatości, dystrybucji Co i Ce na powierzchni tlenku glinu) przeprowadzonych dla Co-Ce/γ-Al_2O_3 potwierdziły te same zależności, co dla układów Co-Pd/γ-Al_2O_3.

2. Hierarchiczne zeolity przygotowane z zastosowaniem sonochemii [H2-H4, M].

2.1. Wstęp i motywacja.

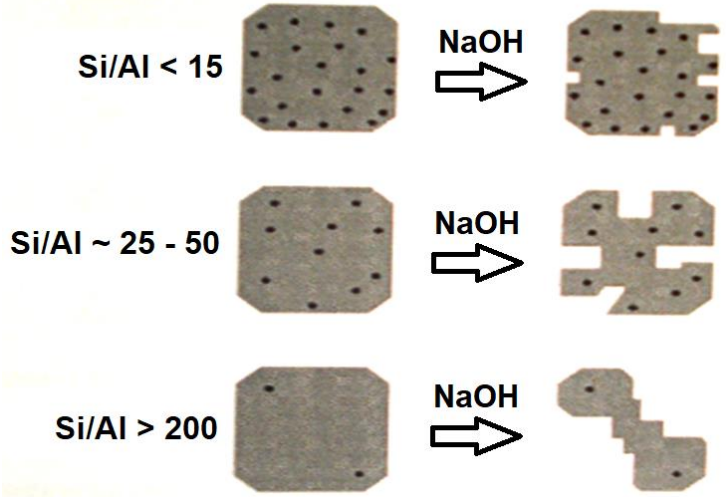
W drugiej części rozważań poświęconych sonochemicznej syntezie i charakterystyce multifunkcjonalnych układów opartych na SiO_2-Al_2O_3, skupiłem ***się na zastosowaniu sonochemii do przygotowania hierarchicznych preparatów zeolitowych zbudowanych z fojazytu oraz ZSM-5.***

Jak powszechnie wiadomo, zeolity są krystalicznymi, porowatymi glinokrzemianami, które oprócz krzemu, glinu i tlenu mogą zawierać protony, kationy metali z pierwszej, drugiej grupy układu okresowego, a także kationy metali przejściowych. Rodzaj centrum aktywnego obecnego w zeolicie decyduje o zastosowaniu otrzymanego katalizatora. Przykładowo zeolity w formie protonowej stanowią układy o charakterze silnie kwasowym. Mogą być zatem zastosowane jako katalizatory do reakcji typowych dla katalizy kwasowo-zasadowej, np. związanych z przetwarzaniem ropy naftowej, a więc w przemyśle rafineryjnym. Z kolei, zeolity zawierające centra aktywne utworzone z metali przejściowych mogą być katalizatorami w reakcjach typu redoks, np. do usuwania tlenków azotu. Katalizatory na bazie zeolitów są stosunkowo łatwe do syntezy, bowiem zeolity są materiałami podatnymi na wszelkiego rodzaju modyfikacje, a ich preparatyka jest w pełni powtarzalna. Atrakcyjność zeolitów w ich zastosowaniu katalitycznym wynika również z ich wysokiej odporności termicznej oraz z występowania zjawiska tzw. kształtoselektywności [18-21]. Niemniej, główną wadą zeolitów jako materiałów o zastosowaniu katalitycznym jest utrudniony dostęp reagentów do centrów aktywnych na skutek ich ograniczeń dyfuzyjnych w mikroporach, wąskich kanałach i komorach zeolitowych, co prowadzi do szybkiej dezaktywacji tego typu katalizatora. Rozwiązaniem tego problemu wydaje się być zwiększenie rozmiarów porów,

kanałów i komór i utworzenie tym samym układów hierarchicznych (zawierających mikropory, mezopory i w mniejszym stopniu makropory), co może być zrealizowane za pomocą roztworów alkalicznych, surfaktantów, cząstek węgla, czy też wszelkiego rodzaju innych związków organicznych [22-24]. W opracowanych i otrzymanych przeze mnie zeolitowych układach hierarchicznych, z powodzeniem wystarczy ograniczenie rozważań jedynie do mikro i mezoporów.

W opublikowanych, poprzednich badaniach moich i współpracowników [25-28] przedstawiliśmy desilikację zeolitów o strukturze fojazytu oraz MFI (ZSM-5) na drodze traktowania zeolitów wodnymi roztworami alkaliów, głównie wodorotlenków sodu (NaOH) oraz tetrabutyloamonowego (TBAOH) o zróżnicowanych proporcjach molowych. Wybór padł na tę metodę tworzenia mezoporów w zeolitach ze względu na jej prostotę i powtarzalność. Zmieniając stosunek molowy NaOH/TBAOH w roztworze desilikującym, można regulować intensywność desilikacji a tym samym jej efekt końcowy rozumiany jako ilość usuniętego krzemu (w mniejszym stopniu glinu) ze struktury zeolitowej, krystaliczność, rozkład wielkości porów, czy też stężenie poszczególnych typów centrów kwasowych (Brønsteda i Lewisa). Warto jednak zwrócić uwagę, że zastosowanie wodnego roztworu czystego NaOH może prowadzić do niekontrolowanej demineralizacji zeolitu, dlatego zadaniem zasady organicznej (w tym przypadku kationu tetrabutyloamonowego TBA^+) jest utworzenie warstwy ochronnej, która ma za zadanie inhibitowanie agresywnego działania czystego NaOH.

Oprócz składu chemicznego czynnika desilikującego, na intensywność desilikacji wpływa również moduł krzemowy wyjściowego zeolitu, który poddawany jest działaniu alkaliów, co zilustrowane zostało na Rysunku 8.



Rysunek 8. *Intensywność desilikacji zeolitu w zależności od jego modułu krzemowego [29].*

W przypadku zeolitów o niskim module krzemowym mamy do czynienia z wysokim stężeniem tetraedrów glinowotlenowych $(AlO_4)^-$. Podczas próby desilikacji takich zeolitów, jony OH^- pochodzące od czynnika demineralizującego (np. od NaOH) ulegają silnemu odpychaniu przez licznie obecne ugrupowania $(AlO_4)^-$ zeolitach na skutek oddziaływania jednoimiennych ładunków elektrycznych, wobec tego desilikacja jest nieefektywna. Z kolei dla zeolitów o zbyt wysokim module Si/Al dochodzi do nadmiernej desilikacji zeolitów ze względu na zbyt niskie stężenie ujemnie naładowanych tetraedrów glinowotlenowych w ich strukturze, przeciwstawiających się działaniu jonów OH^- pochodzących od czynnika demineralizującego. ***Najefektywniejsza desilikacja zachodzi dla zeolitów o umiarkowanym module krzemowym***, który mieści się w zakresie 25-50 [29-31], ***dlatego w badaniach zaprezentowanych w [H2-H4] wykorzystałem zeolity o wyjściowych modułach krzemowych mieszczących się w tym zakresie, tj. handlowe zeolity o strukturze fojazytu (Si/Al=31) oraz***

o strukturze MFI (Si/Al=40). W porównaniu z dotychczasowymi warunkami desilikacji, szczególnym i innowacyjnym aspektem było zastosowanie metody sonochemicznej.

Reakcjami testowymi, w których badano ultradźwiękowo desilikowane zeolity o strukturze fojazytu oraz MFI były dekarbonylacja furfuralu do furanu oraz odwodnienie etanolu do eteru dietylowego lub/i etylenu. Reakcję dekarbonylacji furfuralu do furanu uznałem za godną uwagi, ponieważ w przemyśle chemicznym furan zastosowany być może jako półprodukt w syntezie organicznej, np. jako α-acetylofuran, 2,2-difurylopropan, czy też pochodne pirolu. Ponadto, furan pełni rolę rozpuszczalnika żywic, może być również użyty w produkcji lakierów, leków, stabilizatorów i insektycydów, a także do produkcji polimerów i związków kompleksowych [32].

Z kolei etanol zastosowany jako substrat w reakcji odwadniania ma bardzo szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym. Jest jednym z najpopularniejszych rozpuszczalników, stosowany jest do produkcji paliw, perfum, odplamiaczy, farb, polimerów oraz w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym [33].

2.2. Otrzymywanie i charakterystyka fizykochemiczna hierarchicznych materiałów porowatych na bazie fojazytu (Si/Al=31) oraz ZSM-5 (Si/Al=40) otrzymane z zastosowaniem sonochemii – badania porównawcze [H2-H3].

Materiały wyjściowe będące handlowymi zeolitami w formie protonowej, o zbliżonych modułach krzemowych, o strukturze fojazytu (Si/Al=31, zwany dalej jako F lub FAU31) oraz MFI (próbka ZSM-5, o module Si/Al=40, zwana dalej jako Z lub ZSM-5-40) desilikowałem traktując je wodnymi roztworami alkaliów NaOH/TBAOH o założonym składzie chemicznym. W tym miejscu, dla uproszczenia przedstawię rozważania tylko dla jednego przykładu roztworu desilikującego: tj. 0,2-molowego wodnego roztworu alkaliów zawierającego 90% molowych wodorotlenku sodu (NaOH) oraz 10% molowych wodorotlenku tetrabutyloamonowego (TBAOH).

Preparaty handlowe traktowane były wodnymi roztworami alkaliów przez 30 minut w obecności ultradźwięków, gdzie sonda sonikatora zanurzona była w zlewce z roztworem NaOH/TBAOH i zeolitem, w łaźni lodowej w celu utrzymania temperatury otoczenia i uniknięcia przegrzania sonikatora. Dla porównania, przeprowadziłem hierarchizację zeolitów w warunkach konwencjonalnych, tj. z zastosowaniem alkaliów, ale bez stosowania ultradźwięków, zarówno w temperaturze pokojowej, jak i 80 ºC [H2,H3,28]. W celu otrzymania formy protonowej syntetyzowanych układów hierarchicznych, przeprowadziłem wymianę jonową wodnymi roztworami azotanu amonu wraz z kalcynacją.

Dla otrzymanych przeze mnie układów hierarchicznych na bazie fojazytu oraz ZSM-5 zbadałem krystaliczność, porowatość oraz właściwości kwasowe. Analizowałem także wpływ parametrów hierarchizacji otrzymanych preparatów zeolitowych na efektywność procesu rozumianą jako stopień usuwania krzemu (i w mniejszym stopniu glinu) ze struktury zeolitowej, a także wpływ sposobu jej przeprowadzenia na postać chemiczną krzemu i glinu, morfologię oraz właściwości katalityczne otrzymanych w ten sposób układów zeolitowych. W Tabelach 3 oraz 4 przedstawiłem wybrane wyniki badań zmian właściwości fizykochemicznych dla układów hierarchicznych na bazie fojazytu i ZSM-5, otrzymanych zarówno w warunkach konwencjonalnych jak i z zastosowaniem sonochemii.

Z wyników badań przedstawionych w Tabeli 3 wynika, że zastosowanie sonochemii podczas desilikacji miało duży wpływ na właściwości fizykochemiczne otrzymanych hierarchicznych układów zeolitowych.

Dla preparatów otrzymanych na bazie fojazytu [H2], zarówno klasyczna jak również sonochemiczna desilikacja prowadziła do znacznego usuwania krzemu (ok. 40%) oraz niewielkich ilości glinu (1-3%) ze struktury zeolitowej. <u>Desilikacja FAU31 prowadziła do spadku wielkości krystalitów (z 813 Å), przy czym wyraźniejszy efekt obserwowałem dla próbki modyfikowanej w obecności ultradźwięków (419 Å) niż klasycznie (508 Å).</u>

Tabela 3. *Wpływ obecności ultradźwięków na intensywność desilikacji fojazytu o module Si/Al=31 [H2]. Symbole „k" oraz „s" oznaczają traktowanie alkaliami zeolitów odpowiednio w warunkach klasycznych lub sonochemicznych.*

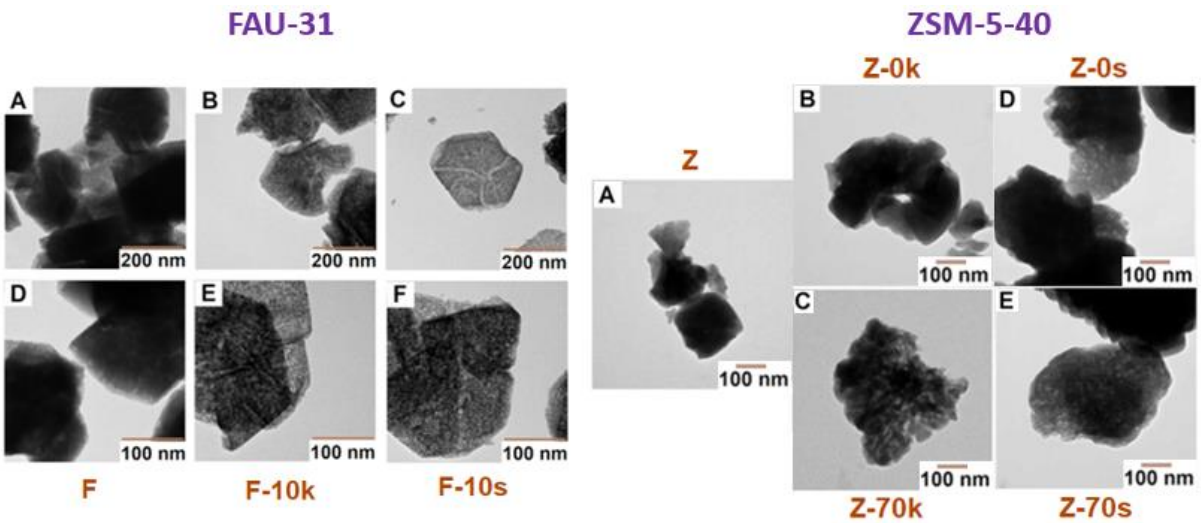
Próbka	**FAU31**		
	F	**F-10k**	**F-10s**
usuwanie Si [%]	n.d.	41	39
usuwanie Al [%]	n.d.	3	1
Si/Al	31	20	21
(%$V_{mezo}/V_{całkowite}$)*100%	53	83	88
$D_{śr\ porów}$ [Å]	29	55	66
$D_{śr\ krystalitów}$ [Å]	813	508	419
stężenie CKB* [μmol/g]	137	87	96
stężenie CKL* [μmol/g]	103	169	203

**CKB – centra kwasowe typu Brønsteda, *CKL – centra kwasowe typu Lewisa*

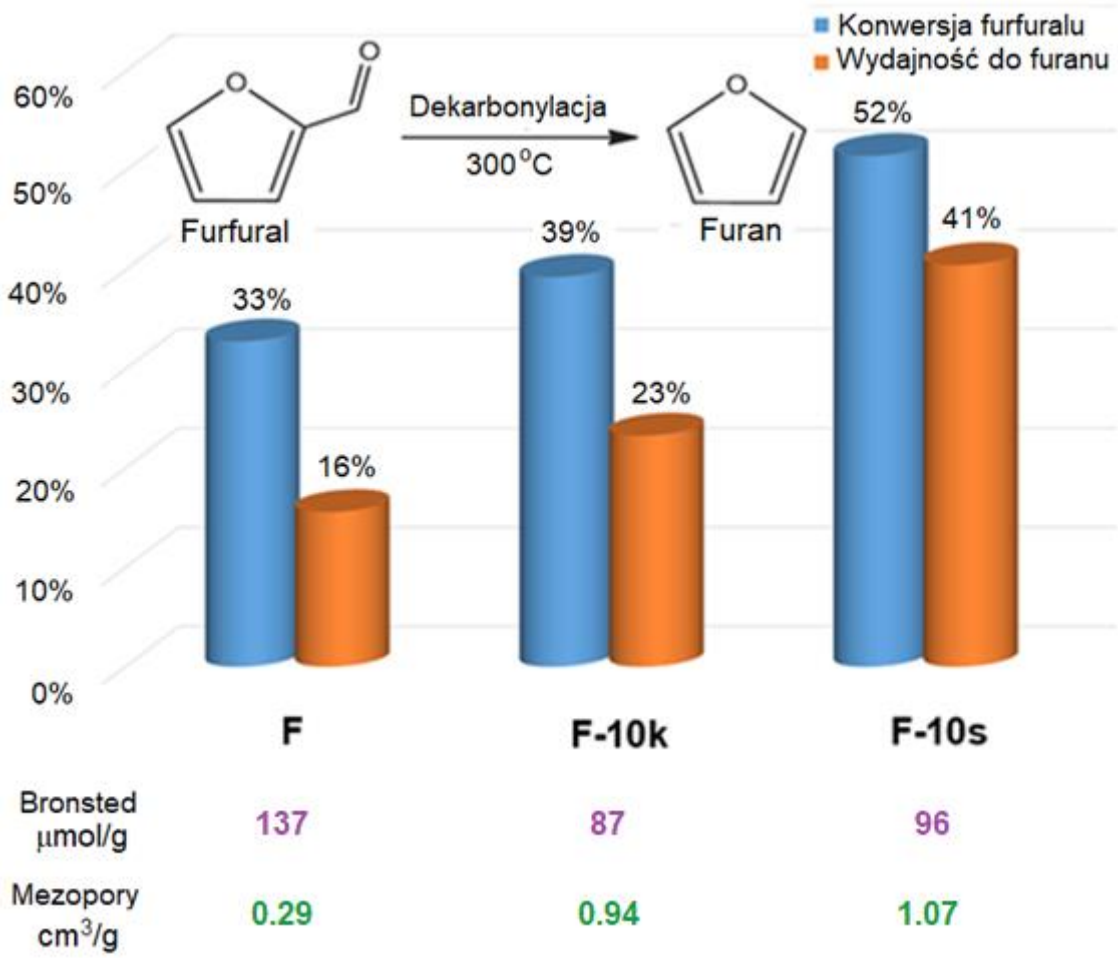
Desilikacja FAU31 prowadziła do destrukcji centrów kwasowych Bronsteda, co jest zrozumiałe ze względu na wyrywanie krzemu i po części glinu z ugrupowań Si-OH-Al. Towarzyszyło temu tworzenie się centrów Lewisa na skutek przechodzenia glinu z pozycji sieciowych w pozasieciowe (co potwierdzają widma ^{27}Al MAS NMR) jak również z powodu dehydroksylacji powierzchni [H2,26-27]. Dla układu desilikowanego z zastosowaniem sonochemii stwierdziłem wyższe stężenia obu typów centrów kwasowych w porównaniu do układu traktowanego alkaliami w warunkach klasycznych.

Na podstawie przeprowadzonych badań sorpcji CO jako cząsteczki-sondy w podczerwieni, potwierdziłem występowanie kwasowych grup OH o bardzo wysokiej mocy kwasowej - (pasma charakteryzujące się częstością drgań przy 3590 cm^{-1}, z mocą kwasową 411-414 cm^{-1}). Pierwszy raz obecność takich centrów zasygnalizowana została przeze mnie i współpracowników w pracy [25], gdzie wykazaliśmy, że powstawanie wspomnianych kwasowych grup OH o bardzo wysokiej mocy kwasowej może mieć miejsce podczas oddziaływania protonowych centrów kwasowych Si-OH-Al obecnych w zeolicie z pozasieciowymi ugrupowaniami glinu, powstałymi na skutek usunięcia z sieci zeolitowej podczas oddziaływania z parą wodną w momencie kalcynacji. Powstawanie kwasowych grup OH (3590 cm^{-1}) o bardzo wysokiej mocy kwasowej może mieć również miejsce podczas wysokotemperaturowej desilikacji [25]. Porównanie danych obecnych w [H2] wskazuje, że zastosowanie klasycznej desilikacji w temperaturze 80 ^{o}C daje praktycznie taki sam efekt tworzenia grup OH (3590 cm^{-1}) o bardzo wysokiej mocy kwasowej jak dla układów otrzymanych z zastosowaniem sonochemii. Niemniej, efekt ten jest wyraźnie większy, gdy porównuję je z warunkami klasycznej desilikacji, prowadzonej w temperaturze pokojowej [25], co wskazuje, że ***zastosowanie ultradźwięków w hierarchizacji zeolitów samo w sobie ułatwia tworzenie supermocnych centrów kwasowych typu Brønsteda.***

Obserwowałem wyraźny wpływ zastosowania ultradźwięków podczas desilikacji fojazytu na porowatość, morfologię oraz właściwości katalityczne otrzymanych hierarchicznych preparatów zeolitowych o tej strukturze ***w reakcji dekarbonylacji furfuralu do furanu*** (Tabela 3, Rysunki 9 i 10). Desilikacja fojazytu prowadziła do destrukcji mikroporów i tworzenia się mezoporów. Dla zeolitów desilikowanych w obecności ultradźwięków stwierdziłem większe wzrosty objętości mezoporów kosztem mikroporów w porównaniu z preparatami desilikowanymi bez zastosowania sonochemii. ***Traktowanie fojazytu alkaliami prowadziło do wyraźnej fragmentacji ziaren zeolitowych (widocznej w szczególności dla układów otrzymanych w obecności ultradźwięków)***, która z kolei miała wpływ na właściwości porowate otrzymanych materiałów, co potwierdzają zdjęcia wykonane metodą Transmisyjnej Mikroskopii Elektronowej (Rysunek 9).



Rysunek 9. *Wpływ obecności ultradźwięków oraz typu materiału wyjściowego (fojazyt o module Si/Al=31 kontra ZSM-5 o module Si/Al=40) na postać ziaren hierarchicznych materiałów zeolitowych [H2,H3]. Działanie alkaliami „k"- klasyczne lub „s"-sonikacyjne, z zastosowaniem roztworów alkaliów zawierających 0%, 10% lub 70% molowych TBAOH w mieszaninie NaOH/TBAOH.*



Rysunek 10. *Wpływ zastosowania sonochemii na właściwości katalityczne hierarchicznych materiałów na bazie fojazytu w reakcji dekarbonylacji furfuralu do furanu w 300 °C. Wyniki przedstawiono dla fojazytu (Si/Al=31) traktowanego roztworem NaOH/TBAOH zawierającym 10% molowych TBAOH [H2].*

Wyniki badań właściwości katalitycznych otrzymanych preparatów na bazie fojazytu wskazały na jednoznaczną korelację z ich strukturą porowatą. Im większy udział mezoporów, tym wyższa konwersja furfuralu oraz wydajność do furanu. ***Zastosowanie sonochemii do preparatyki hierarchicznych układów zeolitowych*** na bazie fojazytu na drodze desilikacji wodnymi roztworami NaOH/TBAOH ***doprowadziło również do wyraźniejszych wzrostów parametru TOF*** (częstotliwości przekształceń substratu na centrum aktywnym katalizatora w jednostce czasu) ***w porównaniu z katalizatorami przygotowanymi bez udziału ultradźwięków*** [H2]. Wzrost tego parametru ma bezpośredni związek z ułatwioną dyfuzją reagentów wewnątrz szerszych porów, kanałów i komór. ***Lepsze właściwości katalityczne preparatów sonikowanych obserwowałem w całym zakresie temperaturowym prowadzonej reakcji. Tak więc, sonochemia okazała się skutecznym narzędziem do preparatyki hierarchicznych katalizatorów na bazie fojazytu.***

Atrakcyjniejsze wyniki testów katalitycznych dla zeolitów desilikowanych w porównaniu do wyjściowego FAU31 mogą wynikać również z obecności supermocnych centrów kwasowych (pasma w 3590 cm^{-1}).

Ze względu na fakt, że zmiany we właściwościach fizykochemicznych fojazytu traktowanego alkaliami z zastosowaniem sonochemii są wyraźniejsze, zbadałem wpływ struktury zeolitowej (o podobnym module krzemowym) na jej podatność na działanie alkaliami w obecności ultradźwięków. Dla ułatwienia, omówię w tym miejscu ten sam skład chemiczny czynnika desilikującego, tj. 0,2-molowego wodnego roztworu alkaliów zawierającego 90% molowych NaOH oraz 10% molowych TBAOH. W porównaniu do fojazytu, ZSM-5 na skutek działania roztworami alkalicznymi charakteryzował się mniejszą ilością usuniętego krzemu, ale za to znacznie wyższym usuwaniem glinu, dlatego w przypadku zeolitu ZSM-5 bezpieczniej jest mówić o demineralizacji niż o desilikacji, co skutkuje mniejszymi zmianami Si/Al dla zeolitu ZSM-5 w porównaniu do fojazytu.

Tabela 4. *Wpływ wyboru struktury zeolitowej (fojazytu o module Si/Al=31) kontra MFI (ZSM-5 o module Si/Al=40) na zmiany właściwości fizykochemicznych wywołanych ekspozycją zeolitu na działanie alkaliów w obecności ultradźwięków [H2,H3].*

Próbka	**FAU31**		**ZSM-5-40**	
	F	**F-10s**	**Z**	**Z-10s**
usuwanie Si [%]	n.d.	39	n.d	9
usuwanie Al [%]	n.d.	1	n.d	6
Si/Al	31	21	40	36
$(\%V_{mezo}/V_{całkowite})*100\%$	53	88	53	65
$D_{śr\ porów}$ [Å]	29	66	30	38
$D_{śr\ krystalitów}$ [Å]	813	419	501	423
stężenie CKB* [μmol/g]	137	96	228	53
stężenie CKL* [μmol/g]	103	203	309	94

**CKB – centra kwasowe typu Brønsteda, *CKL – centra kwasowe typu Lewisa*

Zupełnie inne wyniki uzyskałem dla hierarchicznych układów na bazie zeolitu ZSM-5 (Tabela 4) - [H2,H3]. Traktowanie alkaliami zeolitu o strukturze MFI doprowadziło do znacznie słabszej ekstrakcji krzemu oraz podwyższonego stopnia usuwania glinu w porównaniu do fojazytu. Zjawisko wzmożonego usuwania glinu ze struktury zeolitowej związane jest z obecnością zasady organicznej (w tym przypadku TBAOH) i udokumentowane zostało przez Sadowską i in [34] oraz Abello i in. [35]. Dla zeolitu ZSM-5, obecnej dealuminacji współtowarzyszy usuwanie atomów krzemu, będących w bezpośrednim sąsiedztwie w stosunku do usuwanych atomów glinu. Prowadzi to powstawania wakancji po glinie i sąsiadującym krzemie w postaci wyraźnie wyodrębnionych

dziur, co daje efekt „sera szwajcarskiego”, potwierdzony zdjęciami wykonanymi metodą Transmisyjnej Mikroskopii Elektronowej (Rysunek 9) [H3].

Na podstawie wyników obliczeń wielkości krystalitów z równania Scherrera oraz z wykorzystaniem obrazów dyfrakcyjnych wykonanych metodą dyfrakcji fal rentgenowskich stwierdziłem, że traktowanie wyjściowego zeolitu ZSM-5 roztworami alkaliów doprowadziło do niewielkiego rozdrobnienia krystalitów (z 501 Å do 423 Å) w stosunku do fojazytu modyfikowanego w analogicznych warunkach, dla którego stwierdziłem spadek średniego rozmiaru krystalitów z 813 Å do 419 Å.

Wyniki badań kwasowości preparatów opartych na ZSM-5 znacząco różnią się od analogów na bazie fojazytu. Przede wszystkim, w przypadku ZSM-5 w wyniku działania alkaliami dochodziło do drastycznego obniżenia stężeń obu typów centrów kwasowych: Brønsteda i Lewisa, co tłumaczę jednocześnie zachodzącymi procesami desilikacji i dealuminacji. W tym zeolicie jedynie śladowa ilość glinu przechodzi z pozycji sieciowych w pozasieciowe (co potwierdzają wyniki ^{27}Al MAS NMR), zaś reszta Al trwale jest usuwana ze struktury zeolitu [H3]. Taka sytuacja nie miała miejsca w przypadku preparatów hierarchicznych opartych na fojazycie, gdzie spadkowi stężeń centrów protonowych towarzyszył wzrost stężeń centrów Lewisa głównie na skutek wychodzenia glinu z pozycji sieciowych w pozasieciowe [H2]. Moc kwasowa wyznaczona metodą sorpcji CO dla preparatów opartych na ZSM-5 wynosiła średnio 310 cm^{-1}.

Z kolei na postawie wyników badań ^{29}Si MAS NMR stwierdziłem, że zarówno w fojazycie, jak również w ZSM-5, postać chemiczna krzemu pozostającego w obu strukturach zeolitowych nie uległ zmianie. Nie obserwowałem także wzrostów sygnałów odpowiedzialnych za krzem obecny w fazie amorficznej, tak więc nie dochodziło do amorfizacji hierarchicznych układów zeolitowych na bazie fojazytu oraz ZSM-5 [H3,H4].

Na podstawie wyników badań porowatości prowadzonych metodą niskotemperaturowej sorpcji azotu również stwierdziłem istotne różnice we właściwościach porowatych otrzymanych hierarchicznych preparatów zeolitowych w zależności od ich struktury. W przeciwieństwie do fojazytu, zastosowanie sonochemii do alkalicznej preparatyki hierarchicznego układu zeolitowego o strukturze MFI prowadziło do mniej spektakularnej produkcji mezoporów kosztem mikroporów.

Podsumowując, wszystkie wykazane różnice w zmianach właściwości fizykochemicznych zeolitów o obu strukturach (FAU kontra MFI) wynikają ze sposobu, w jaki zachodzi demineralizacja. Dla fojazytu zachodzi ona w sposób kanałowy, przecinając całe ziarna i prowadząc do ich defragmentacji, zaś dla ZSM-5 usuwany jest glin, a wraz z nim otaczający go krzem, co tworzy układ przypominający ser szwajcarski.

Obserwowane różnice w zachowaniu obu handlowych preparatów zeolitowych, tj. fojazytu o module Si/Al równym 31 oraz ZSM-5 o module Si/Al równym 40 tłumaczę występowaniem co najmniej trzech czynników. Pierwszy z nich wiąże się z „nadgryzioną” strukturą handlowego fojazytu, przygotowanego na drodze uprzedniej ultrastabilizacji i dealuminacji, który przez to jest bardziej wrażliwy na wszelkiego rodzaju modyfikacje. Drugi czynnik związany jest z różnicami w wielkościach kanałów, porów i komór (większe dla fojazytu: 7,4 Å w stosunku do ZSM-5 sięgającymi 5,6 Å). Natomiast trzeci czynnik dotyczy wyższej gęstości sieciowej zeolitu ZSM-5 w porównaniu do fojazytu. W przypadku zeolitu o strukturze fojazytu mamy do czynienia ze względnie swobodnym przepływem czynnika NaOH/TBAOH, który reaguje ze strukturą zeolitu, usuwając głównie krzem. Z kolei, dla ZSM-5 transport wodnego roztworu NaOH/TBAOH jest nieco bardziej utrudniony, dlatego TBAOH może wolniej przemieszczać się (także nad centrami glinowymi), intensywniej reagując z nimi i prowadząc do usuwania glinu (wraz z otaczającym krzemem) ze struktury zeolitowej.

2.3. Optymalizacja sonochemicznej hierarchizacji zeolitów o strukturze fojazytu [H4].

Po wykazaniu, że działanie alkaliami jest bardziej efektywne dla handlowego zeolitu o strukturze fojazytu o module Si/Al=31, przeprowadziłem dla tego preparatu optymalizację desilikacji, pod kątem długości trwania procesu jak i składu chemicznego czynnika desilikującego.

W optymalizacji czasowej (dla procesu prowadzonego przez 15 i 30 minut) zastosowałem wodny roztwór NaOH/TBAOH (zawierający 10% molowych TBAOH). Procedura desilikacji prowadzona była zarówno w warunkach konwencjonalnych jak również z zastosowaniem sonochemii. Wyniki badań zmian właściwości fizykochemicznych dla preparatów, w których zastosowałem optymalizacje czasową przedstawiłem w Tabeli 5.

Tabela 5. *Wpływ czasu oraz obecności ultradźwięków na intensywność desilikacji handlowego fojazytu wodnym roztworem NaOH/TBAOH (zawierającym 10% molowych TBAOH). W nawiasach podano wartości modułu Si/Al wyznaczonych metodą EDS [H4].*

Próbka	**FAU31**				
	F	**F-10k (15)**	**F-10s (15)**	**F-10k (30)**	**F-10s (30)**
usuwanie Si [%]	n.d.	52	74	41	39
usuwanie Al [%]	n.d.	3	2	3	1
Si/Al	31	15 (19)	8 (12)	20 (11)	21 (16)
(%$V_{mezo}/V_{całkowite}$)*100%	53	82	88	83	88
$D_{śr\ porów}$ [Å]	29	50	58	55	66
$D_{śr\ krystalitów}$ [Å]	813	558	521	508	419
stężenie CKB [µmol/g]	137	129	90	87	96
stężenie CKL [µmol/g]	103	201	154	169	203

**CKB – centra kwasowe typu Brønsteda, *CKL – centra kwasowe typu Lewisa*

Okazało się, że traktowanie alkaliami fojazytu w czasie 15 minut doprowadziło do usunięcia większych ilości krzemu niż dla procesu prowadzonego w czasie dwukrotnie wyższym, przy czym proces efektywniejszy był w obecności ultradźwięków. ***Wydłużenie czasu desilikacji prowadzi do ponownego wbudowywania się krzemu w strukturę zeolitową i tym samym do mniej obfitej desilikacji.***

Porównując moduły krzemowe uzyskane z analizy objętościowej ICP oraz powierzchniowej EDS (wartości podane w nawiasach) ***wykazałem, że w pierwszych minutach proces desilikacji zachodzi głównie w głębi ziarna, a dopiero później bardziej z powierzchni.***

Na podstawie wyników obliczeń wielkości krystalitów z równania Scherrera oraz z wykorzystaniem obrazów dyfrakcyjnych wykonanych metodą XRD stwierdziłem wyraźne rozdrobnienie krystalitów względem próbki wyjściowej dla preparatów modyfikowanych już przez 15 minut, przy czym efekty wyraźniejsze były dla fojazytu traktowanego alkaliami w obecności ultradźwięków. Dalsze kontunuowanie desilikacji do 30 minut jedynie nieznacznie prowadziło do dalszego rozdrobnienia krystalitów. Tę prawidłowość tłumaczyć można kanałowym sposobem zachodzenia desilikacji (a więc bardziej od środka ziaren), która w pierwszych minutach prowadzi do wyraźnej defragmentacji ziaren a następnie w kolejnych minutach do dalszego zmniejszania rozmiarów krystalitów na skutek desilikacji (o przeważająco powierzchniowym charakterze).

Analiza wyników badań porowatości prowadzi do wniosku, że już po 15 minutach traktowania fojazytu wodnym roztworem NaOH/TBAOH dochodzi do wyraźnej destrukcji mikroporów i tworzenie się mezoporów z jednoczesnym wzrostem średnich rozmiarów porów (zwłaszcza w obecności ultradźwięków). Wyniki ilościowych badań kwasowości, które przeprowadziłem stosując metodę sorpcji amoniaku jako cząsteczki-sondy w podczerwieni również wskazują, że desilikacja handlowego fojazytu już w pierwszych

15 minutach prowadziła do wyraźnej destrukcji centrów kwasowych typu Brønsteda i powstawania centrów kwasowych typu Lewisa.

Kontynuując rozważania dla desilikacji handlowego fojazytu prowadzonej w czasie 15 minut z zastosowaniem sonochemii (ze względu na jej najwyższą efektywność) przeprowadziłem optymalizację desilikacji pod kątem składu chemicznego czynnika desilikującego. Zbadałem wpływ zawartości TBAOH w wodnym 0,2-molowym roztworze mieszaniny desilikującej NaOH/TBAOH, która obejmowała 10%, 40% oraz 70% molowych TBAOH na efektywność procesu. Wyniki prowadzonej w ten sposób optymalizacji przedstawiłem w Tabeli 6.

Tabela 6. *Wpływ składu chemicznego NaOH/TBAOH (zawierającego 10%, 40% lub 70% molowych TBAOH) na intensywność desilikacji handlowego fojazytu, prowadzonej przez 15 minut, z zastosowaniem sonochemii. W nawiasach podano Si/Al wyznaczone metodą EDS [H4].*

Próbka	**FAU31**			
	F	**F-10s (15)**	**F-40s (15)**	**F-70s (15)**
usuwanie Si [%]	n.d.	74	44	61
usuwanie Al [%]	n.d.	2	4	6
Si/Al	31	8 (12)	18 (17)	13 (23)
($\%V_{mezo}/V_{całkowite}$)*100%	53	88	83	76
$D_{śr\ porów}$ [Å]	29	58	59	38
$D_{śr\ krystalitów}$ [Å]	813	521	553	797
stężenie CKB [µmol/g]	137	90	78	124
stężenie CKL [µmol/g]	103	154	144	142

**CKB – centra kwasowe typu Brønsteda, *CKL – centra kwasowe typu Lewisa*

Wzrost zawartości TBAOH w mieszaninie desilikującej prowadził na ogół do obniżenia usuwania krzemu (co potwierdza skuteczność warstwy ochronnej jonu tetrabutylamonowego przed agresywnym działaniem OH^-) oraz związany był z konsekwentnym wzrostem ekstrakcji glinu ze struktury zeolitowej. Wyraźny wzrost Si/Al z powierzchni zeolitu traktowanego NaOH/TBAOH o rosnącej zawartości TBAOH wskazuje na usuwanie glinu głównie z powierzchni ziaren zeolitowych ze względu na niemożność wniknięcia dużych kationów tetrabutyloamonowych w ich wąskoporowatej struktury.

Podwyższenie zawartości TBAOH w mieszaninie desilikującej prowadziło również do coraz słabszych efektów rozdrabniania krystalitów zeolitowych, na ogół mniejszej destrukcji centrów kwasowych typu Brønsteda i tworzenia się centrów typu Lewisa jak również do osłabionej destrukcji mikroporów i tworzenia się mezoporów.

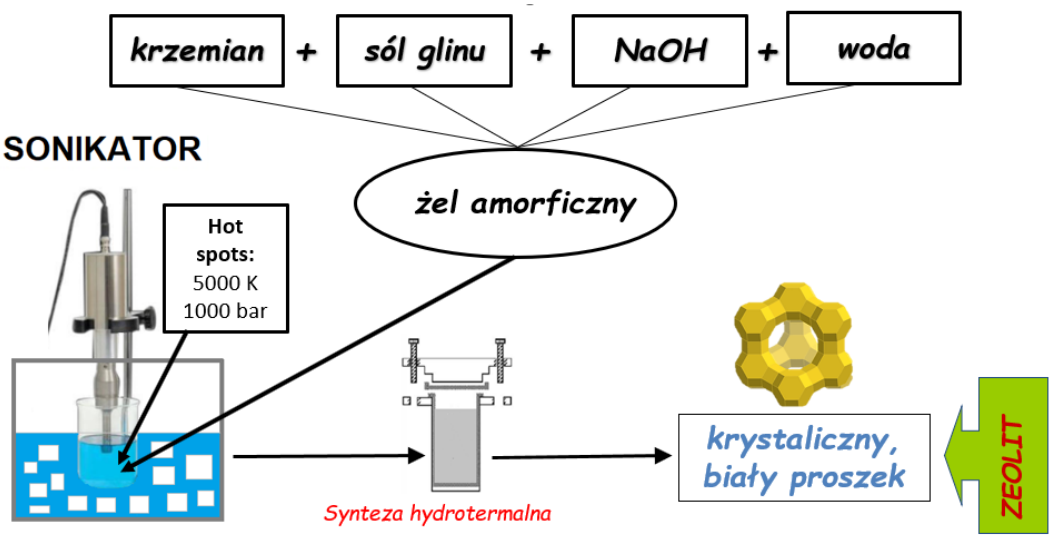
Podsumowując, ***wyniki badań fizykochemicznych otrzymanych przeze mnie hierarchicznych układów zeolitowych o strukturze fojazytu*** w ramach optymalizacji procesu desilikacji co do długości trwania procesu oraz składu chemicznego czynnika desilikującego ***wykazały, że najbardziej spektakularne efekty otrzymane zostały dla sonochemicznej desilikacji prowadzonej z zastosowaniem 0,2-molowego wodnego roztworu NaOH/TBAOH zawierającego 10% molowych TBAOH, w czasie 15 minut.***

Otrzymane przeze mnie zarówno na drodze konwencjonalnej jak i sonochemicznej hierarchiczne układy porowate na bazie handlowego fojazytu okazały się aktywnymi i selektywnymi katalizatorami w reakcji odwadniania etanolu. Wybór temperatury reakcji decydował o selektywności do konkretnego produktu. W niższych temperaturach (150-210 ^oC), etanol ulegał odwodnieniu do eteru dietylowego z selektywnością 96-100%. Z kolei, w wyższych temperaturach (270-290 ^oC) do etylenu, przy czym w niewielkim stopniu katalizatory ulegały węglowaniu. Stosunkowo niewielka skala węglowania otrzymanych przeze mnie katalizatorów wynika ze względnie dużych rozmiarów kanałów i porów w porównaniu do rozmiarów cząsteczek reagentów: etanolu i produktów jego odwodnienia: eteru dietylowego i etylenu [36,H4].

2.4. Hierarchiczne układy zeolitowe otrzymane w obecności ultradźwięków jako alternatywa dla analogów przygotowanych metodą alkalicznej i sonochemicznej desilikacji [M].

W porównaniu do wyników badań opisanych w [H2-H4], podjąłem próbę nad opracowaniem syntezy mezoporowatego zeolitu o strukturze fojazytu z zastosowaniem sonochemii (bez użycia czynnika desilikujacego) jako metody alternatywnej do desilikacji. W ten sposób wyeliminowałem użycie drogich odczynników (takich, jak chociażby wodorotlenki tetraalkiloamonowe), dbając jednocześnie o środowisko naturalne. Schemat preparatyki hierarchicznych układów zeolitowych z zastosowaniem ultradźwięków przedstawiłem na Rysunku 11.

Pierwszym etapem preparatyki takich układów było otrzymanie żeli zeolitowych (o module krzemowym Si/Al=2,65), będących prekursorami do dalszych etapów preparatyki układów zeolitowych. W tym celu sporządzałem mieszaniny wodorotlenku sodu, glinianu sodu, wody oraz krzemionki koloidalnej (Ludox AS-40). Otrzymane żele starzyłem przez 24 godziny, w temperaturze pokojowej, w warunkach statycznych, w pojemnikach polipropylenowych.



Rysunek 11. *Schemat preparatyki hierarchicznych układów zeolitowych z zastosowaniem sonochemii.*

Starzony żel zeolitowy traktowany był ultradźwiękami przez określony czas (tj. 30 minut, 60 minut lub 90 minut), po czym podlegał warunkom hydrotermalnym (w temperaturze 95 ^{o}C przez 24 godziny), w których dochodziło do krystalizacji zeolitu. Dla próbki referencyjnej nie traktowałem ultradźwiękami żelu zeolitowego. W procedurze otrzymywania hierarchicznych układów zeolitowych o strukturze fojazytu, wykorzystałem sonikator firmy QSonica Q-700 (60 W, 20 kHz), wyposażony w sondę z głowicą typu „½" o średnicy 12 mm. Podczas procedury sonikacji, żel zeolitowy oraz sonda generatora ultradźwięków umieszczone były w łaźni lodowej w celu uniknięcia przegrzania układu i zapewnienia tym samym temperatury pokojowej.

Ostatnim etapem preparatyki hierarchicznych układów fojazytowych było wygenerowanie centrów kwasowych typu Brønsteda na drodze wymiany jonowej zeolitów z formy sodowej na amonową (z zastosowaniem wodnych roztworów azotanu amonu), a następnie rozłożenie jonów amonowych do formy protonowej na drodze obróbki termicznej w temperaturze 450 ^{o}C przez 8 godzin. Dla otrzymanych układów badano ich właściwości fizykochemiczne, z zastosowaniem sprzętu, którego specyfikacja opisana została w pracy [H3].

Zależność właściwości fizykochemicznych otrzymanych hierarchicznych układów fojazytowych od czasu ekspozycji żelu zeolitowego na ultradźwięki pokazana została

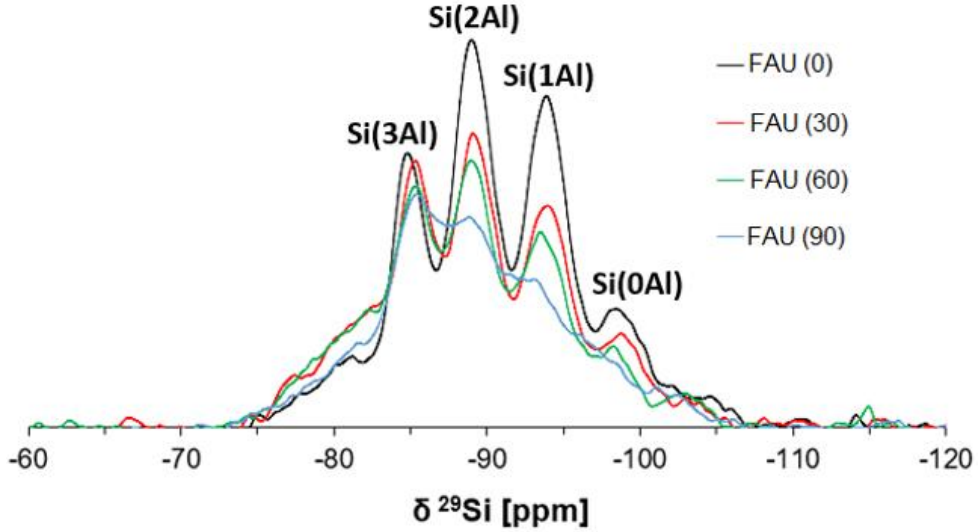
w Tabelach 7 i 8. ***Wykazałem, że wzrost czasu ekspozycji żeli zeolitowych na fale ultradźwiękowe*** (od 0 do 90 minut) ***prowadził do powstawania układów o coraz drobniejszych rozmiarach krystalitów*** (z 566 Å do 179 Å), ***o obniżonych stężeniach centrów kwasowych Brønsteda i Lewisa*** (odpowiednio z 151 µmol/g do 61 µmol/g oraz z 272 µmol/g do 60 µmol/g), ***co daje efekt demineralizowanego zeolitu***, jak w przypadku ZSM-5 [H3]. Niższe stężenia centrów kwasowych typu Brønsteda (Si-OH-Al) związane są zarówno z ubytkami krzemu jak i glinu. Z kolei, niższe stężenia centrów kwasowych typu Lewisa dotyczą już konkretnie samego glinu. Dla próbki otrzymanej hydrotermalnie, bez zastosowania sonochemii, moduł Si/Al wynosił 2,47. Z kolei, zeolit otrzymany z żelu traktowanego ultradźwiękami przez 60 minut charakteryzował się Si/Al równym 1,54. Tak więc, ***działanie ultradźwięków na prekursor zeolitowy prowadzi do powstania zeolitu zubożonego głównie w krzem oraz w nieco mniejszym stopniu w glin w porównaniu do układu, dla którego nie stosowano techniki sonochemicznej.***

Tabela 7. *Wpływ czasu ekspozycji żelu zeolitowego względem ultradźwięków na kwasowość i rozmiary krystalitów otrzymanych układów zeolitowych. W nawiasach podano czas w minutach.*

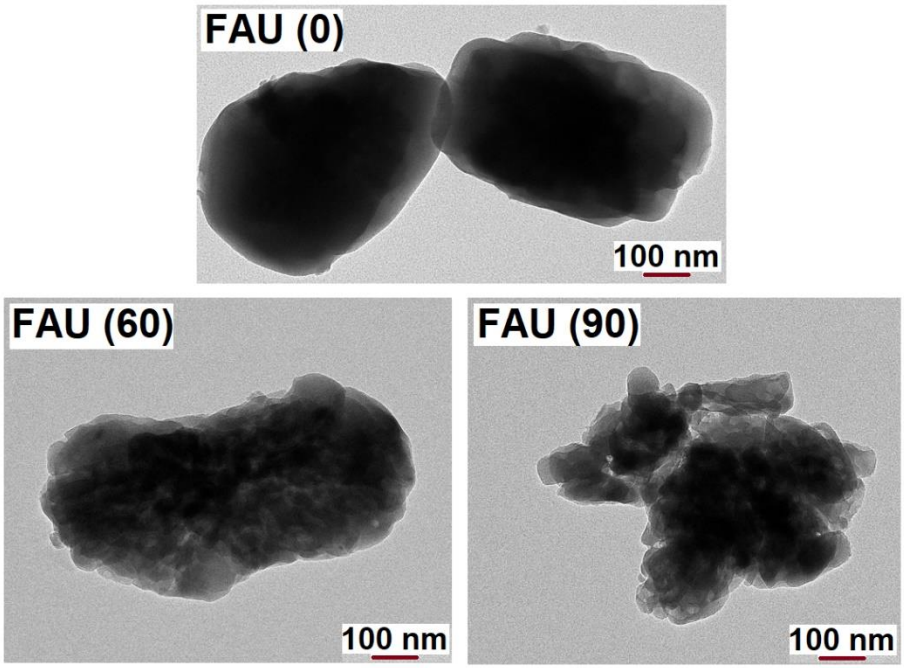
Próbka	Kwasowość		Krystaliczność
	CKB* [µmol/g]	CKL* [µmol/g]	Rozmiary krystalitów [Å]
FAU(0)	151	272	566
FAU(30)	135	236	551
FAU(60)	132	164	205
FAU(90)	61	60	179

**CKB – centra kwasowe typu Brønsteda, *CKL – centra kwasowe typu Lewisa*

Wyniki badań ^{29}Si MAS NMR (Rysunek 12) wskazują, że działanie ultradźwiękami na żel zeolitowy prowadziło do otrzymania układów zubożonych w krzem, którego atomy sąsiadowały m.in. z jednym lub dwoma lub trzema atomami glinu, co ***wskazuje na otrzymanie struktur typu „sera szwajcarskiego", związanych z efektami demineralizacji analogicznymi jak dla ZSM-5*** [H3], co także potwierdzają zdjęcia TEM (Rysunek 13).



Rysunek 12. *Wpływ czasu ekspozycji żelu zeolitowego względem ultradźwięków na postać chemiczną krzemu w otrzymanych układów zeolitowych. W nawiasach podano czas w minutach.*



Rysunek 13. *Wpływ czasu ekspozycji żelu zeolitowego względem ultradźwięków na postać ziaren otrzymanych układów zeolitowych. W nawiasach podano czas w minutach.*

Analiza wyników badań porowatości, przedstawiona w Tabeli 8 wskazuje, że rosnący czas traktowania żelu ultradźwiękami przed syntezą hydrotermalną zeolitu prowadził do otrzymania układów o coraz niższych powierzchniach właściwych (z 475 m^2/g do 156 m^2/g), większych średnicach porów (z 29 Å do 93 Å) i wyższych udziałach mezoporów w ich strukturach porowatych (z 49% do 86%).

Tabela 8. *Wpływ czasu ekspozycji żelu zeolitowego względem ultradźwięków na porowatość otrzymanych układów zeolitowych. W nawiasach podano czas w minutach.*

Próbka	**Porowatość**		
	S_{BET} [m^2/g]	**D [Å]**	**(V_{mezo}/ V_{mikro}+V_{mezo})*100%**
FAU(0)	475	29	49
FAU(30)	245	31	53
FAU(60)	212	37	60
FAU(90)	156	93	86

Podsumowując, zastosowanie sonochemii okazało się skutecznym narzędziem do wytwarzania hierarchicznych materiałów zeolitowych o strukturze fojazytu i bardzo dobrą alternatywą dla otrzymywania tego typu układów w stosunku do desilikacji w wodnych roztworach alkaliów (także prowadzonej z zastosowaniem sonochemii).

3. Multifunkcjonalne układy typu METAL/ZEOLIT przygotowane z zastosowaniem sonochemii [H5-H7].

W ostatniej części prezentowanych przeze mnie wyników badań w ramach osiągnięć habilitacyjnych omówię układy, w których podczas preparatyki zarówno nośnik jak i faza aktywna miały kontakt z ultradźwiękami.

3.1. Sonochemiczna preparatyka i charakterystyka układów Cu/BEA, Co/BEA oraz Fe/BEA jako katalizatorów do produkcji kwasu akrylowego z kwasu mlekowego [H5].

Jednym z głównych produktów reakcji odwodnienia kwasu mlekowego stanowi kwas akrylowy. Ma on szerokie zastosowanie w przygotowaniu polimerów pochłaniające wodę, klejów, środków do obróbki tekstyliów [37-38].

Rozmieszczenie cząstek metalu w strukturze zeolitu odgrywa istotną rolę w procesach katalitycznych i silnie zależy od zastosowanej metody preparatyki katalizatora [39], dlatego w obecnych badaniach opracowałem preparatykę i przeprowadziłem syntezę preparatów zeolitowych o strukturze BEA, zawierających metaliczną fazą aktywną w postaci związków miedzi, kobaltu i żelaza, naniesionych na nośnik zeolitowy z zastosowaniem sonochemii. Zeolit o strukturze BEA obok fojazytu i MFI, jest jednym z najpopularniejszych nośników katalitycznych, który ze względów strukturalnych i porowatych może z powodzeniem zastosowany zostać w reakcji odwadniania kwasu mlekowego do kwasu akrylowego. Preparatyka katalizatorów opartych na zeolicie BEA, zawierających miedziową lub kobaltową lub żelazową fazę aktywną obejmowała zarówno syntezę nośnika zeolitowego BEA (otrzymanie żeli zeolitowych o modułach Si/Al równych 12,5 lub 37,5 oraz ich traktowanie w warunkach hydrotermalnych prowadzące do krystalizacji zeolitów) jak również sonochemiczny proces nanoszenia metalicznej fazy aktywnej na nośnik BEA (wodny roztwór azotanu metalu umieszczany był wraz z nośnikiem zeolitowym i sondą sonikatora w zlewce umieszczonej w łaźni lodowej). W celu usunięcia obecnych jonów azotanowych prowadziłem posyntezową obróbkę termiczną.

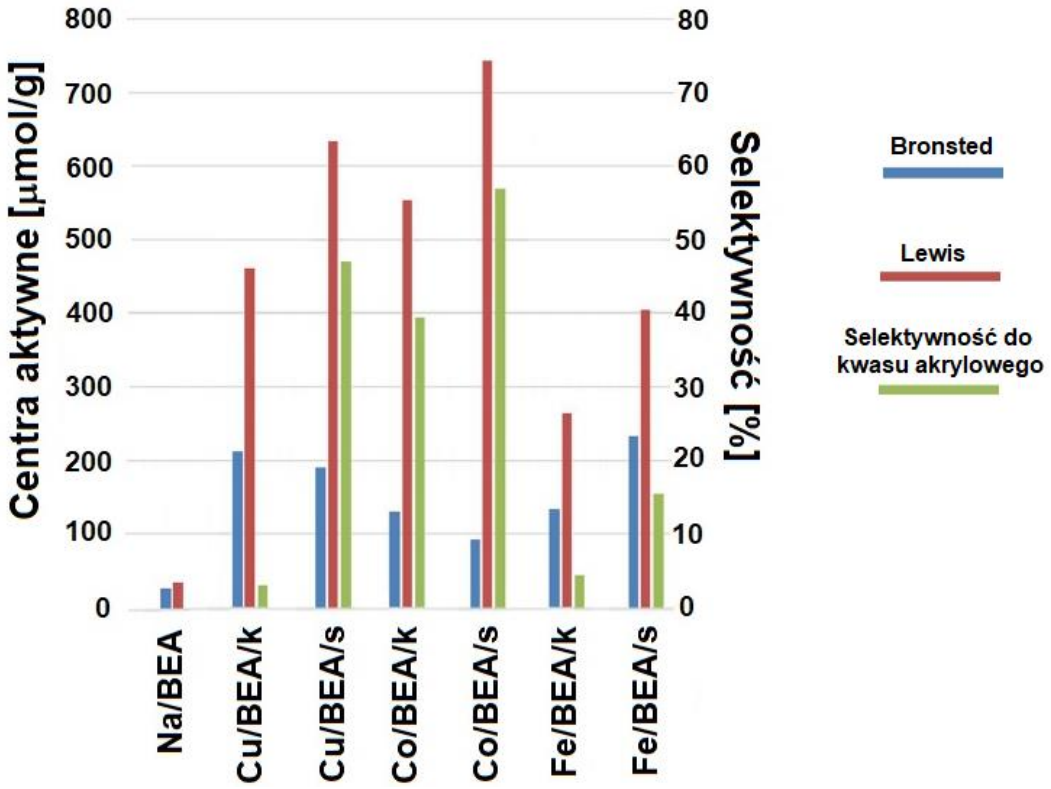
Tabela 9. *Wpływ zastosowania sonochemii na zawartość metalicznej fazy aktywnej na powierzchni zeolitu BEA, na porowatość oraz na wielkość krystalitów [H5]. Nanoszenie: „k”- klasyczne lub „s”-sonikacyjne.*

Próbka	Si/Al	% mas. Cu lub Co lub Fe	Porowatość			Krystality
			$S_{Langmuir}$ [m²/g]	$V_{mezo}/(V_{mikro}+V_{mezo})$ [cm³/g]	$D_{porów}$ [Å]	$D_{krystalitów}$ [Å]
Na/BEA	37,5	------	868	68%	27	340
Cu/BEA/k	37,5	2,2	711	72%	45	218
Cu/BEA/s	37,5	4,2	737	70%	38	207
Co/BEA/k	37,5	1,4	440	57%	36	219
Co/BEA/s	37,5	4,7	542	56%	34	217
Fe/BEA/k	37,5	2,3	743	66%	38	320
Fe/BEA/s	37,5	2,4	759	57%	35	263

Na podstawie wyników badań właściwości fizykochemicznych otrzymanych preparatów z żeli o module krzemowym Si/Al=37,5 (zestawionych w Tabeli 9) wynika, że nanoszenie miedzi, kobaltu i żelaza przez 20 minut z zastosowaniem sonochemii przyniosło lepsze efekty niż dla preparatów otrzymanych metodą wymiany jonowej przez 24 godziny. Ponadto układy

otrzymane z zastosowaniem sonochemii charakteryzują się mniejszymi rozmiarami porów z jednocześnie wyższą powierzchnią właściwą w porównaniu do katalizatorów otrzymanych klasycznie, co wiąże się z lepszą dystrybucją materiału aktywnego na nośniku. Zastosowanie sonochemii nieznacznie obniżyło udział mezoporów w strukturze porowatej układów „nośnik-faza aktywna" oraz rozmiaru krystalitów otrzymanych produktów. Analogiczne wyniki otrzymałem dla preparatów otrzymanych z żeli o module krzemowym Si/Al=12,5. ***Niewielkie zmiany właściwości porowatych preparatów otrzymanych w obecności ultradźwięków względem analogów, w których fazę aktywną nanoszono metodą wymiany jonowej [H5] wynikają głównie z większego wpływu ultradźwięków na fazę aktywną niż na sam nośnik zeolitowy, który także w tym przypadku miał z nimi kontakt.***

Zastosowanie sonochemii wpłynęło również na postać chemiczną fazy aktywnej. Na podstawie spektroskopii DR UV-ViS wykazano, że dla próbki Cu/BEA/k przygotowanej metodą wymiany jonowej, miedź obecna była w postaci monomerycznego Cu^{2+} oraz oligomerycznych ugrupowań [Cu^{2+}-O^{2-}-Cu^{2+}] oraz Cu^{2+} w koordynacji oktaedrycznej. Dla porównania, próbka Cu/BEA/s przygotowana sonochemicznie zawierała więcej oligomerycznych ugrupowań miedzi kosztem tych monomerycznych. W próbce kobaltowej otrzymanej z zastosowaniem sonochemii (Co/BEA/s), kobalt obecny był w postaci Co_3O_4, podczas gdy dla analogu otrzymanego konwencjonalnie (Co/BEA/k), kobalt obecny był w koordynacji oktaedrycznej jako $Co(H_2O)_6$ lub tetraedrycznej w postaci Co^{2+}. ***Innymi słowy: zastosowanie ultradźwięków prowadziło do powstawania ugrupowań odpowiednio Cu-O-Cu oraz Co-O-Co.*** Z kolei żelazo obecne było w postaci Fe^{3+}, klasterach $Fe_x^{3+}O_y$ oraz w formie α-Fe_2O_3. Postacie kationowe i tlenkowe miedzi, kobaltu oraz żelaza wykryte zostały także metodą sorpcji CO oraz NO, które monitorowane były w podczerwieni.



Rysunek 14. *Wpływ stężenia centrów kwasowych typu Lewisa na selektywność odwodnienia kwasu mlekowego do kwasu akrylowego na katalizatorach opartych na zeolicie BEA [H5]. „k"- nanoszenie fazy aktywnej na nośnik metodą klasycznej wymiany jonowej lub „s"-sonikacyjnie.*

Otrzymane przeze mnie układy okazały się aktywne w reakcji odwadniania kwasu mlekowego do kwasu akrylowego (Rysunek 14). Selektywność do kwasu akrylowego rosła wraz ze stężeniami centrów metalicznych otrzymanych metodą sorpcji amoniaku (występują dla nich pasma w podczerwieni o tej samej liczbie falowej co dla centrów Lewisa typowych dla zeolitów, tj. 1620 cm^{-1}). ***Najwyższymi selektywnościami do kwasu akrylowego charakteryzowały się katalizatory miedziowe i kobaltowe, przygotowane z zastosowaniem sonochemii. Związane jest to przede wszystkim z lepszą dystrybucją metalicznego materiału aktywnego oraz jego postacią chemiczną. Najwyraźniej widać tę tendencję w przypadku ugrupowań Cu-O-Cu oraz Co-O-Co, które są w dużej mierze odpowiedzialne za tworzenia kwasu akrylowego z kwasu mlekowego.***

Na podstawie obliczeń teoretycznych wykonanych metodą Teorii Funkcjonałów Gęstości, zaproponowano mechanizm reakcji, zgodnie z którym za produkcję kwasu akrylowego z kwasu mlekowego odpowiedzialne są dimeryczne ugrupowania Me-O-Me (gdzie, Me = Cu lub Co lub Fe), co znalazło odzwierciedlenie w wynikach testów katalitycznych.

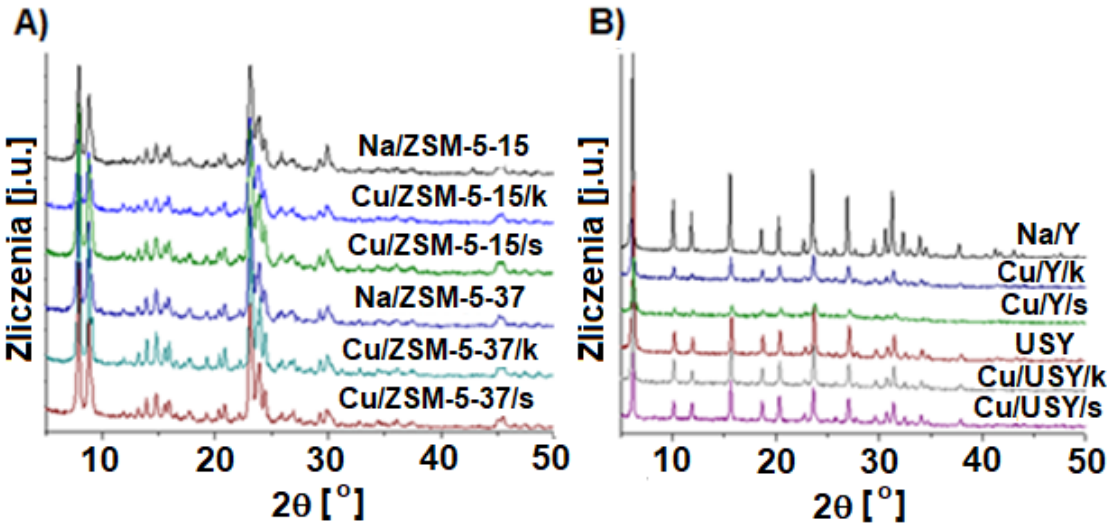
3.2. Sonochemiczna preparatyka i charakterystyka selektywnych katalizatorów Cu/ZSM-5, Cu/Y oraz Cu/USY do procesów DeNOx [H6].

Jednym z ponadczasowych wyzwań, przed którymi stoi świat jest ochrona środowiska. Codzienne funkcjonowanie ludzkości wiąże się z emisją wszelkiego rodzaju zanieczyszczeń atmosfery. Jednym z przykładów mogą być tlenki azotu (NO_x), które mają negatywny wpływ za zdrowie i życie ludzkie, ze względu na powstawanie tzw. smogu fotochemicznego na skutek oddziaływania ze światłem słonecznym [40]. Jednym z rozwiązań tego problemu może być zastosowanie Selektywnej Katalitycznej Redukcji tlenków azotu ($deNO_x$) [41-48].

Innowacyjnym rozwiązaniem jest zastosowanie sonochemii jako narzędzia do wytwarzania miedziowych katalizatorów zeolitowych do redukcji tlenków azotu. Miedziowa faza aktywna nanoszona na zeolit w obecności ultradźwięków powinna charakteryzować się wyższą dyspersją oraz lepszą przyczepnością na powierzchni nośnika, co z kolei powinno odzwierciedlać się atrakcyjniejszymi właściwościami katalitycznymi w porównaniu do preparatów otrzymanych metodami konwencjonalnymi. Ponadto, zastosowanie sonochemii pozwala na przeprowadzenie procesu nanoszenia metalicznej fazy aktywnej w krótszym czasie i łagodniejszych warunkach, co rzutuje na obniżenie energochłonności procesu.

Podobnie jak w przypadku preparatów opartych na zeolicie BEA [H5], preparatyka katalizatorów Cu/ZSM-5, Cu/Y oraz Cu/USY składała się z dwóch głównych etapów, tj. syntezy nośników zeolitowych oraz nanoszenie miedziowej fazy aktywnej na uprzednio otrzymane nośniki zeolitowe. Nośniki stanowiły zeolity o strukturze fojazytu (zeolity Y zarówno w postaci zwykłej jak i ultrastabilizowanej) oraz MFI (ZSM-5). Miedziową fazę aktywną nanosiłem na nośniki zeolitowe stosując zarówno klasyczną wymianę jonową jak również metodę ultradźwiękową. Dla zeolitu Y oraz jego ultrastabilizowanej formy (USY) moduł krzemowy Si/Al żelu użytego syntezy hydrotermalnej wynosił 4.52. Natomiast, w przypadku zeolitu ZSM-5, zastosowano dwa rodzaje żeli, dla których moduły krzemowe wynosiły 15 oraz 37. W przypadku sonochemicznego procesu nanoszenia metalicznej fazy aktywnej na nośniki zeolitowe, wodny roztwór azotanu miedzi umieszczany był wraz z nośnikiem zeolitowym i sondą sonikatora w zlewce umieszczonej w łaźni lodowej.

Dla otrzymanych przeze mnie preparatów zeolitowych wykonałem analizę krystaliczności, stosując technikę dyfrakcji fal rentgenowskich (Rysunek 15).



Rysunek 15. *Obrazy dyfrakcyjne katalizatorów o nośnikach zeolitowych: A) ZSM-5 oraz B) fojazytu (zeolitu Y oraz jego ultrastabilizowanej formie USY). „k"- nanoszenie klasyczną wymianą jonową, „s"-sonikacyjne [H6].*

Analiza obrazów dyfrakcyjnych potwierdziła skuteczność syntezy zeolitów o strukturze MFI oraz FAU [49]. W przypadku ZSM-5, wygląd obrazów dyfrakcyjnych otrzymanych preparatów praktycznie nie zależał od sposobu ich modyfikacji. Ponadto, dla żadnej próbki zawierającej miedź nie zaobserwowałem obecności refleksów pochodzących od fazy metalicznej, co tłumaczyć mogę zarówno niską zawartością fazy metalicznej (nieprzekraczającej 1% wagowych, wyznaczoną na podstawie analizy chemicznej metodą Atomowej Spektroskopii Absorpcyjnej) jak i równomiernym rozprowadzeniem miedziowej fazy aktywnej na powierzchni nośników zeolitowych ZSM-5. Niewielkie zmiany wielkości krystalitów wyznaczone z równania Scherrera, oscylujące wokół 300 Å lub 400 Å dla preparatów otrzymanych z żeli o modułach Si/Al wynoszących odpowiednio 15 i 37 wskazują na łagodny wpływ wodnych roztworów azotanu miedzi na zeolity ZSM-5.
Brak obecności refleksów pochodzących of fazy miedziowej stwierdziłem także ***dla zeolitów o strukturze fojazytu***, co ***przy względnie wysokiej zawartość miedzi*** (wahająca się od niepełna 4% do ponad 6% wagowych) ***można tłumaczyć bardzo dobrą dystrybucją fazy miedziowej na powierzchni nośników zeolitowych.*** Jednorodne rozmieszczenie fazy miedziowej na nośnikach zeolitowych znajduje również potwierdzenie w obrazach wykonanych Transmisyjną Mikroskopią Elektronową oraz wynikami analizy chemicznej metodą EDS.
Stwierdziłem, że w przypadku fojazytów - szczególnie zeolitu Y bez ultrastabilizacji, traktowanie ich wodnymi roztworami azotanu miedzi (niezależnie od obecności ultradźwięków) prowadziło do znacznego pogorszenia się krystaliczności końcowych form preparatów, tj. Cu/Y/k oraz Cu/Y/s. Tłumaczyć to można zarówno kwaśnym odczynem wodnego azotanu miedzi, jak i niskim modułem krzemowym typowym dla fojazytu. Działanie kwaśnego medium na preparat zawierający względnie dużo glinu powodować może silną dealuminację, prowadzącą do załamania struktury krystalicznej fojazytu, co zaobserwować można w postaci obniżenia refleksów pochodzących od krystalicznej fazy zeolitowej. ***Dla preparatów na osnowie zeolitu Y stwierdziłem znaczne spadki wielkości krystalitów z 730 Å (dla wyjściowej próbki NaY) do 490 Å dla próbki Cu/Y oraz do 380 Å dla próbki Cu/Y/s, co wskazuje w tym przypadku na silniejszy wpływ ultradźwięków na nośnik zeolitowy.*** Ultrastabilizacja zeolitu Y zapobiegła agresywnemu działaniu roztworu azotanu miedzi, toteż nie stwierdziłem dużych zmian w wyglądzie obrazów dyfrakcyjnych oraz wielkości krystalitów dla preparatów Cu/USY/k oraz Cu/USY/s (ok. 520 Å) względem USY (ok. 570 Å).

Wyniki badań porowatości przeprowadzone metodą niskotemperaturowej sorpcji azotu ***dla katalizatorów opartych na zeolicie ZSM-5 wykazały różnice w średniej wielkości porów, które za każdym razem przyjmowały niższe wartości dla preparatów sonikowanych*** (37 Å dla Cu/ZSM-5-15/k kontra 35 Å dla Cu/ZSM-5-15/s oraz 40 Å dla Cu/ZSM-5-37/k kontra 38 Å dla Cu/ZSM-5-37/s), ***co także wskazuje na lepszą dystrybucję miedzi w układach, gdzie stosowałem technikę sonochemiczną.***

W przypadku zeolitu NaY, działanie wodnym roztworem azotanu miedzi prowadziło do istotnych zmian w strukturze porowatej w układach opartych na tym zeolicie, przy czym ***wyraźniejsze efekty obserwowałem dla układów sonikowanych***. Wykazałem, że wprowadzanie miedzi z zastosowaniem ultradźwięków prowadziło do otrzymania preparatu o dużo wyższej średniej średnicy porów (35 Å) oraz znacznie niższej powierzchni właściwej (137 m^2/g) w porównaniu do analogu modyfikowanego na drodze konwencjonalnej wymiany jonowej (odpowiednio 30 Å oraz 281 m^2/g), co pozostaje w pełnej korelacji z wynikami badań XRD. Dla porównania, wyjściowy preparat NaY charakteryzował się średnią średnicą porów 24 Å oraz powierzchnią właściwą 516 m^2/g.

Z kolei, dla układów opartych na ultrastabilizowanym zeolicie Y wybór techniki nanoszenia miedzi na USY (wymiana jonowa kontra sonikacja) nie prowadził do istotnych różnic pomiędzy właściwościami porowatymi dla Cu/USY/k oraz Cu/USY/s.

Na podstawie wyników badań otrzymanych technikami spektroskopowymi (UV-Vis i Ramana) stwierdzono obecność miedzi w formie dimerów Cu_2O dla preparatów sonikowanych, podczas gdy dla katalizatorów, dla których fazę aktywną nanosiłem na zeolit metodą wymiany jonowej, miedź pozostawała postaci kationowej. Postać wymienną miedzi (w formach Cu^+ oraz Cu^{2+}) w preparatach, które otrzymałem stwierdzono również na podstawie widm w podczerwieni dla zaadsorbowanych CO i NO.

Otrzymane przeze mnie katalizatory okazały się bardzo aktywne i selektywne w reakcji redukcji NO do azotu cząsteczkowego, z zastosowaniem amoniaku jako czynnika redukującego. Katalizatory na bazie fojazytu wykazały praktyczne pełną konwersję NO przy selektywności do N_2 na poziomie 94-98% w zakresie temperatur 200-400 ^oC, ***przy czym lepsze właściwości katalityczne odnotowano dla preparatów przygotowanych z zastosowaniem sonochemii.*** W przypadku miedziowych katalizatorów opartych na zeolicie ZSM-5, większość preparatów (w tym wszystkie wykonane sonochemicznie) wykazały niemalże pełną konwersję NO oraz selektywność do N_2 w zakresie 400-500 ^oC.

W przypadku zastosowania parametru TOF do wyrażenia aktywności katalitycznej (określającego częstotliwość przekształceń NO na centrach aktywnych w przygotowanych katalizatorach) wykazano, że ***preparaty, które wykonałem z zastosowaniem sonochemii były aktywniejsze w porównaniu do odpowiedników, w których miedziową fazę aktywną nanosiłem na zeolit metodą wymiany jonowej.*** Spośród miedziowych katalizatorów fojazytowych (Y i USY), aktywność uporządkowana w kolejności malejącej zmieniała się w sposób następujący: Cu/Y/s > Cu/Y/k > Cu/USY/s > Cu/USY/k. Z kolei, dla katalizatorów o nośniku ZSM-5 trend był następujący: Cu/ZSM-5-37/s > Cu/ZSM-5-37/k > Cu/ZSM-5-15/s > Cu/ZSM-5-15/k.

Na podstawie porównania wyników eksperymentalnych i obliczeń teoretycznych metodą Teorii Funkcjonałów Gęstości, zaproponowano mechanizm $deNO_x$ na wszystkich przygotowanych przeze mnie katalizatorach Cu-Y, Cu-USY i Cu-ZSM-5. Katalityczną redukcję NO rozważono jako uporządkowany ciąg cykli zachodzących na monomerach i dimerach miedziowych (CuO oraz Cu_2O) zarówno w warunkach bezwodnych jak również uwodnionych. Obecność dimeru Cu_2O upraszczała redukcję NO do N_2, ze względu na jednoczesną adsorpcję NO i NH_3 na tych centrach.

3.3. Zeolity o strukturze fojazytu zawierające magnez przygotowane z zastosowaniem sonochemii jako modyfikatory materiałów wybuchowych opartych na ANFO [H7].

3.3.1. Wstęp i motywacja

Materiały wybuchowe znajdują obecnie szerokie zastosowanie zarówno w przemyśle wojskowym jak również w pracach cywilnych m.in. górnictwie, robotach wyburzeniowych czy makroniwelacjach [50-52]. Jednym z najczęściej wykorzystywanych materiałów wybuchowych (zwłaszcza w górnictwie) jest ANFO (Ammonium Nitrate Fuel Oil). Tłumaczone to jest stosunkowo łatwą oraz tanią metodą produkcji ANFO jak również jego dobrymi właściwościami strzałowymi. Co ciekawe, sama saletra amonowa nie jest definiowana jako materiał wybuchowy i jest to sól o właściwościach higroskopijnych [53-54].

ANFO uzyskiwane jest poprzez zmieszanie azotanu(V) amonu (AN) (składnik tlenonośny) z olejem napędowym (FO) (składnik palny) w odpowiednim stosunku masowym (przeważnie 94:6). Stosunek 94:6 (AN:FO) zapewnia uzyskanie tzw. zerowego bilansu tlenowego czyli braku nadmiaru lub niedomiaru tlenu w bilansie składu materiału wybuchowego, co odpowiada za uzyskanie maksymalnej energii detonacji przy zachowaniu minimalnej zawartości NO_x oraz CO_x [55].

Analizując dostępną literaturę dotyczącą ANFO zwróciłem uwagę, że udokumentowane wyniki badań odnoszą się jedynie do właściwości fizykochemicznych układów, w których składnikiem tlenonośnym był azotan (V) amonu a modyfikatorami pyły metaliczne i niemetaliczne oraz sole nieorganiczne [55-67]. Zwróciłem również uwagę, że ***jak dotąd nie opublikowano wyników badań opisujących wpływ dodatków pełniących funkcję nośnika modyfikatorów nieorganicznych. Przykładem tego typu dodatków mogłyby być zeolity ze względu na obecność m. in. krzemu i glinu w strukturach zeolitowych jak i ze względu na możliwość wprowadzenia szerokiej gamy innych pierwiastków do tej grupy materiałów*** [68].

Niemniej, głównym powodem dla którego zdecydowałem się zbadać zeolity jako modyfikatory ANFO były wyniki badań przesiewowych sproszkowanych metali oraz krzemionki, które opublikowałem wraz z moimi współpracownikami w naszych niedawnych pracach [61,63]. Okazało się, że zarówno sproszkowany glin jak i magnez wyraźnie podnosiły ciepło eksplozji, podczas gdy krzemionka obniżała tę wartość. Logicznym krokiem dla mnie wydawało się zatem przeprowadzenie badań nad dodatkami, które zawierałyby przede wszystkim glin jak i magnez (a także krzem), co może mieć miejsce w zeolitach zawierających magnez.

Zaproponowałem badania, w których wybrałem zeolit o strukturze fojazytu (konkretnie zeolit Y) ze względu na jego niski moduł krzemowy ($2<Si/Al<5$). Swój wybór argumentuję tym, że zeolit o tej strukturze zawiera dużo glinu i w związku z tym charakteryzuje się on wysoką zdolnością jonowymienną w porównaniu do zdecydowanej większości zeolitów o innych strukturach. W związku z tym uważam, że wysoka zawartość glinu i wprowadzonych metali do fojazytu (w tym przypadku magnezu) pozwala na zastosowanie tego materiału jako reprezentatywnego nośnika modyfikatorów nieorganicznych ANFO.

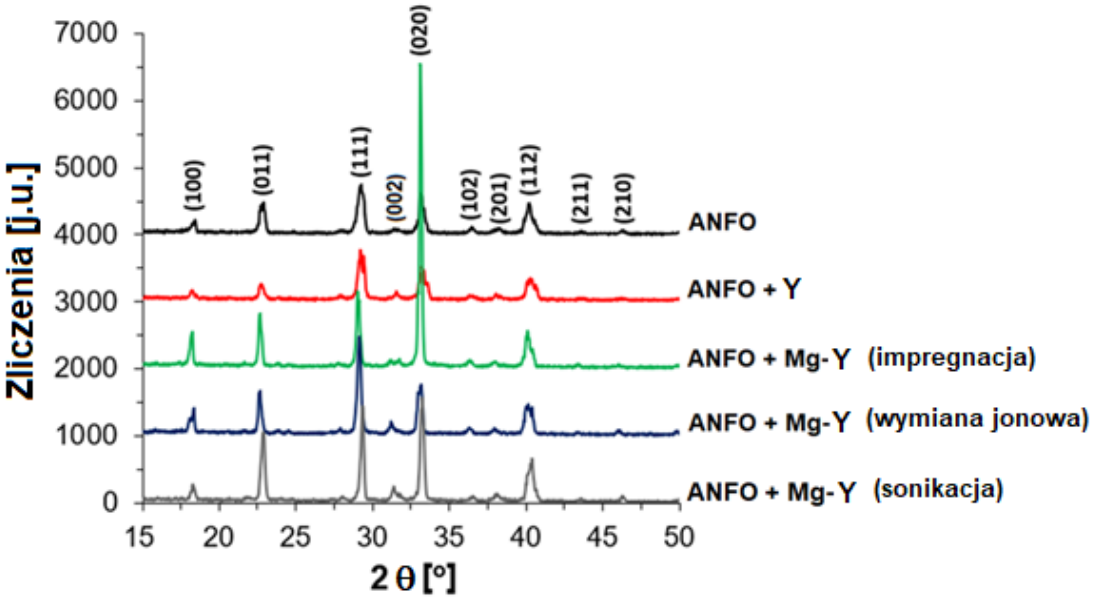
W podjętej przeze mnie pracy naukowej nad zastosowaniem zeolitów jako modyfikatorów materiałów wybuchowych opartych na ANFO, ***badałem wpływ sonikacji*** (jako metody wprowadzania magnezu do zeolitu Y) ***na właściwości detonacyjne materiałów wybuchowych opartych na ANFO z dodatkami zeolitowymi***.

3.3.1. Badania eksperymentalne.

Przeprowadziłem procedurę otrzymywania próbek poprzez wymieszanie azotanu amonu z olejem napędowym w stosunku wagowym 94:6. Preparat ANFO bez dodatku zeolitowego stanowił próbkę referencyjną. Pozostałe próbki (zawierające zeolit) zostały tak sporządzone, aby zawierały 1% lub 2% wagowych dodatku zeolitowego. Dla uproszczenia, przedstawiłem w autoreferacie wyniki badań próbek ANFO zawierających 2% wagowych zeolitów.

W przypadku próbek ANFO zawierających zeolit z magnezem, zeolit poddawano osobnej modyfikacji wodnym roztworem azotanu magnezu stosując odpowiednio techniki: impregnacyjną, wymiany jonowej oraz sonikacyjną. Procedury wprowadzania magnezu do zeolitów miały miejsce przed wymieszaniem dodatków zeolitowych z pozostałymi składnikami ANFO (tj. z azotanem amonu oraz olejem napędowym).

Zbadałem wpływ warunków syntezy otrzymanych materiałów ANFO na ich krystaliczność oraz strukturę. Analiza obrazów dyfrakcyjnych potwierdziła obecność krystalicznej fazy azotanu amonu, w układzie rombowym i symetrii przestrzennej P_{mmm} (Rysunek 16). W prawdzie dodatek zeolitu o strukturze fojazytu nie powodował powstawania dodatkowych refleksów, ale w przypadku dodatku zeolitu z magnezem obserwowałem wzrost niektórych refleksów, co może wynikać z oddziaływania magnezu obecnego w zeolicie z jonami NH_4^+ i NO_3^- pochodzącymi z azotanu amonu, użytego jako głównego składnika ANFO.



Rysunek 16. *Obrazy dyfrakcyjne dla preparatów opartych na ANFO, zawierających 2% wagowych dodatku zeolitu Y [H7].*

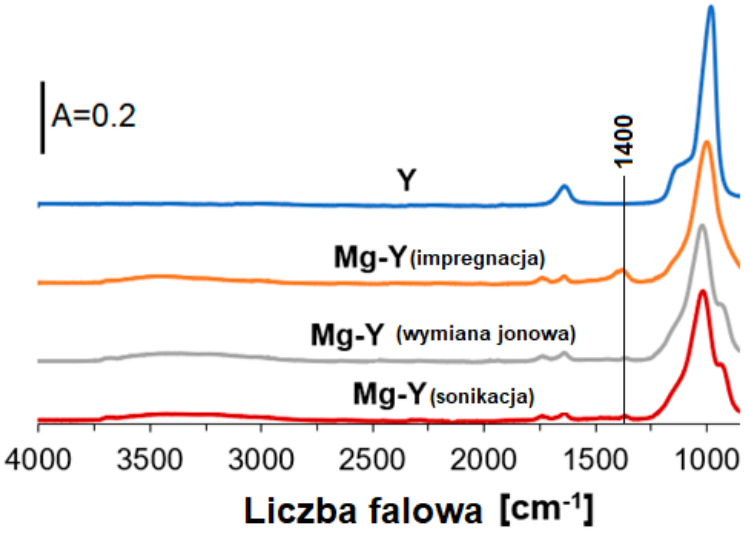
Wyniki analizy EDS (w Tabeli 10) wskazują wyraźnie, że sposób modyfikacji zeolitu magnezem miał wpływ na zawartość magnezu na powierzchni zeolitu jak również na stosunek zawartości wagowych magnezu do sodu. Zarówno w przypadku impregnacji jak również metody ultradźwiękowej stosunek wagowy Mg/Na był podobny: 0,8-0,9. Przy czym, zarówno większe ilości sodu i magnezu miały miejsce dla zeolitu przygotowanego metodą mokrej impregnacji. Dla odmiany, zeolit z wprowadzonym magnezem metodą wymiany jonowej zawierał znacznie wyższą zawartość magnezu w stosunku do sodu (Mg/Na=1,5), co wskazuje na stopień wymiany jonowej ok. 67%.

Tabela 10*. Analiza EDS dodatków zeolitowych [H7].*

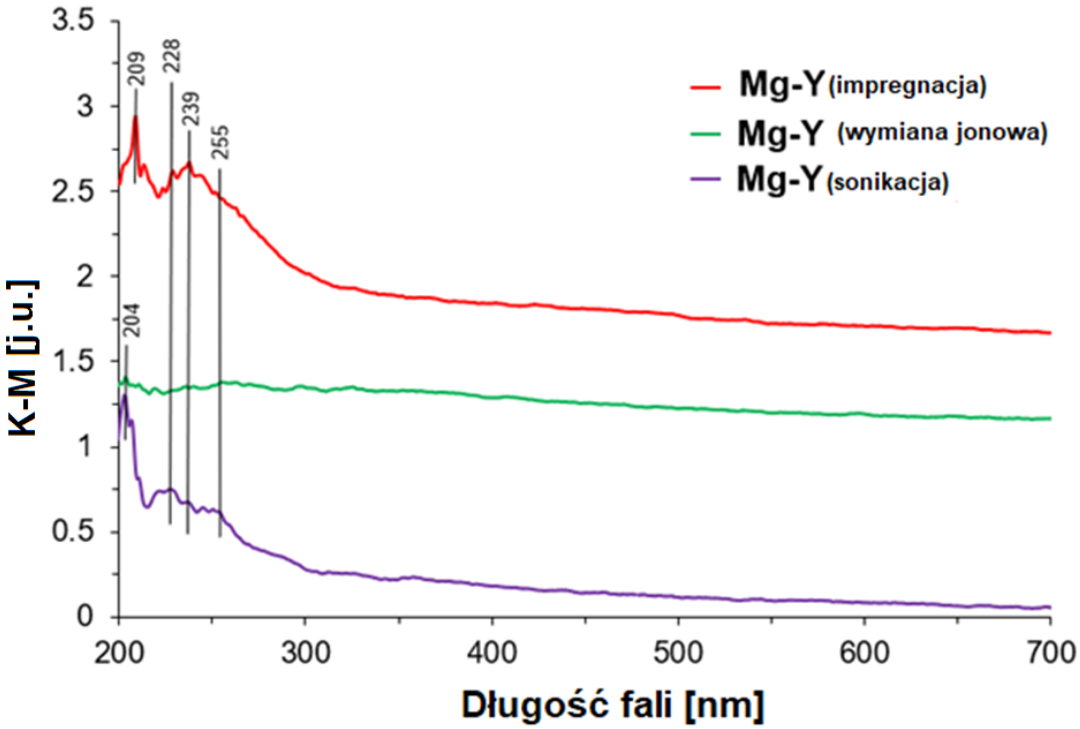
Próbka	% wagowych wg EDS	
	Na	Mg
Y	5,0	0,0
Mg-Y (impregnacja)	5,2	4,2
Mg-Y (wymiana jonowa)	1,8	2,7
Mg-Y (sonikacja)	3,4	3,1

Wykazałem, że postać chemiczna magnezu obecnego w dodatkach zeolitowych zależała wyraźnie od sposobu jej wprowadzenia do zeolitu. W przypadku metody impregnacyjnej, magnez obecny był głównie w postaci tlenkowej, o czym świadczy wyraźne pasmo w 1400 cm^{-1} dla widm w podczerwieni [H7] (Rysunek 17) oraz pasma z zakresu 225-260 nm dla widm DR UV-ViS [69] (Rysunek 18).

W przypadku zeolitu w formie sodowej, podczas impregnacji dochodziło do reakcji: Na-Y + azotan(V) magnezu → Mg-Y + azotan sodu. W tym przypadku $NaNO_3$ nie jest usuwany podczas kalcynacji, co powoduje przesunięcie równowagi reakcji w stronę Na-Y. W praktyce mamy współistnienie kationów sodowych i magnezu w tak otrzymanych próbkach (MgNa-Y). Wszystko to powoduje ograniczone zużycie azotanu magnezu podczas modyfikacji zeolitu, co w połączeniu z wysokotemperaturową obróbką prowadzi do powstawania tlenku magnezu. Podobny przypadek opisywałem w [70-71] dla zeolitu o strukturze fojazytu impregnowanego azotanem(V) miedzi.



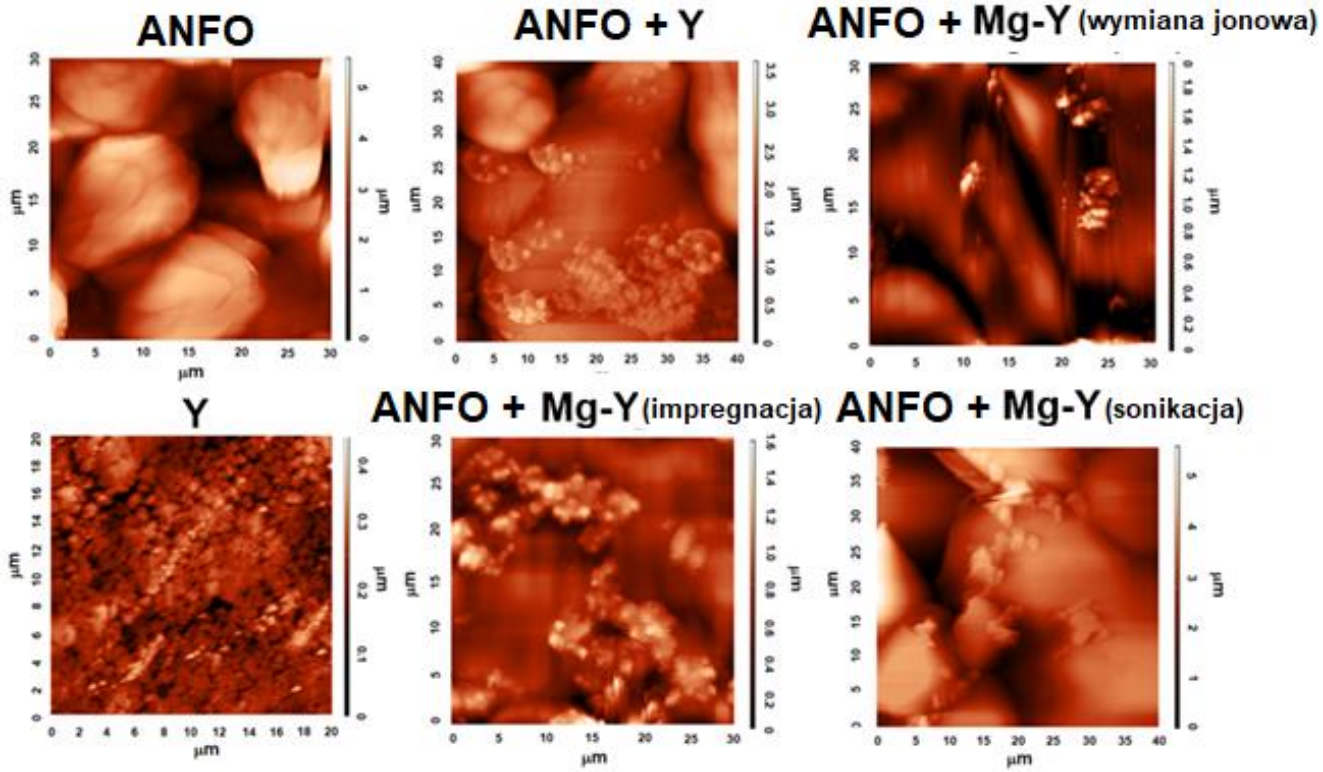
Rysunek 17. *Widma w podczerwieni (ATR) dodatków zeolitowych [H7].*



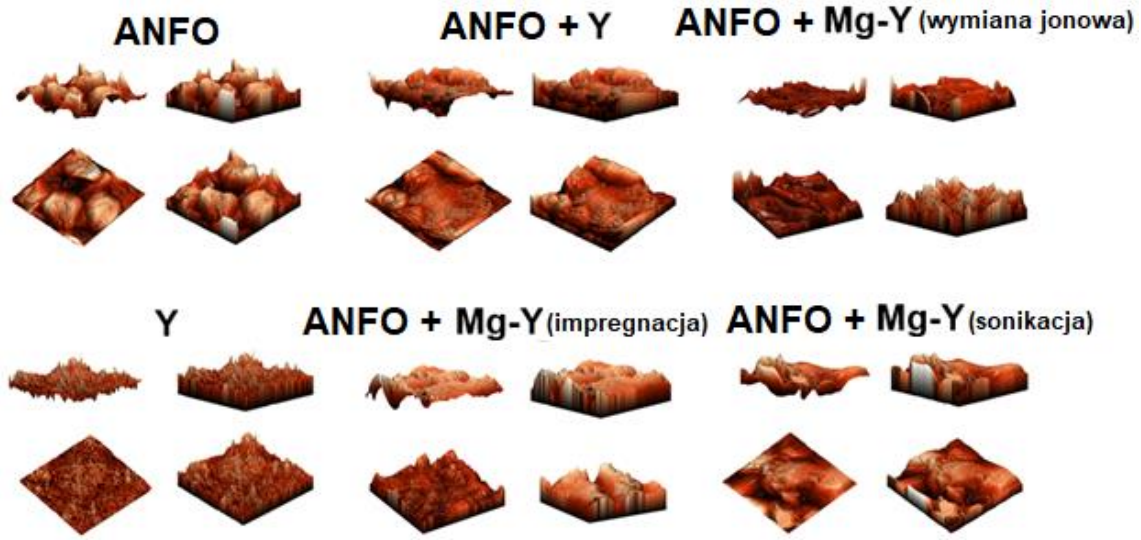
Rysunek 18. *Widma DR UV-Vis dodatków zeolitowych*

Dla dodatków zeolitowych, w których magnez wprowadzałem metodą wymiany jonowej, praktycznie nie obserwowałem pasm pochodzących od magnezu w formie tlenkowej. Z kolei, w przypadku zeolitu Mg-Y przygotowanym metodą sonikacyjną, obserwowałem dużo słabsze pasma pochodzące od tlenku magnezu w porównaniu do zeolitu Mg-Y otrzymanego z zastosowaniem mokrej impregnacji, co wskazuje na ***współwystępowanie magnezu zarówno w postaci kationowej i tlenkowej dla Mg-Y otrzymanego z zastosowaniem sonochemii.***

W dalszych badaniach określiłem stan powierzchni otrzymanych preparatów pośrednio wskazując na dokładność wymieszania saletry amonowej z olejem napędowym oraz dodatkami zeolitowymi. Na tej podstawie mogłem próbować przewidzieć właściwości detonacyjne otrzymanych preparatów. Z analizy zdjęć AFM wywnioskowałem, że ziarna azotanu amonu miały bardzo nieregularne kształty, były pełne pofałdowań i pęknięć. Dla odmiany powierzchnia zeolitu wydaje się być znacznie bardziej jednorodna i mniej pofałdowana niż AN (jest niemalże gładka w porównaniu do azotanu amonu). Ponadto, ***dodatek zeolitu powodował wyraźne zmiany w wyglądzie powierzchni próbek ANFO***. Pojawiły się ziarna o nieregularnych kształtach, które niewątpliwie pochodziły of fazy zeolitowej. Co ciekawe, ***wymieszanie azotanu amonu z zeolitem powodowało na ogół zauważalne zmniejszenie chropowatości oraz pofałdowania powierzchni próbek ANFO***, przy czym efekty te są zróżnicowane dla każdej z tych próbek (Rysunki 19 oraz 20, Tabela 11). ***Wyjątkiem była próbka ANFO zawierająca dodatek Mg-Y przygotowana metodą sonikacyjną, dla której stwierdziłem chropowatość zbliżoną do próbki wyjściowej ANFO.***



Rysunek 19. *Stan powierzchni próbek ANFO na podstawie zdjęć AFM [H7].*



Rysunek 20. *Wizualizacja obrazów powierzchni próbek ANFO metodą AFM [H7].*

Tabela 11*. Wyniki chropowatości próbek ANFO, wyznaczone z zastosowaniem metody AFM.*

Próbka	Chropowatość [µm]
ANFO	1,532
ANFO + Y	0,969
ANFO + Mg-Y (impregnacja)	0,609
ANFO + Mg-Y (wymiana jonowa)	1,113
ANFO + Mg-Y (sonikacja)	1,522
Y	0,097

Analizując wyniki badań właściwości termicznych otrzymanych próbek ANFO potwierdziłem, że ***modyfikacja ANFO zeolitami doprowadziła do obniżenia ilości energii potrzebnej do rozkładu azotanu (V) amonu.*** Najwyraźniejszy efekt obserwowano dla ANFO modyfikowanego czystym zeolitem (ANFO+Y): -4,25 mW/mg względem niemodyfikowanego ANFO (-5,82 mW/mg), podczas gdy dla próbki ANFO zawierającej dodatek zeolitowy Mg-Y przygotowany z zastosowaniem sonochemii efekt energetyczny wynosił -5,02 mW/mg.

Otrzymane preparaty zeolitowe zbadane zostały jako dodatki do materiałów wybuchowych w testach detonacyjnych. Na drodze eksperymentalnej zbadano skład chemiczny gazów postrzałowych, prędkość detonacji oraz gęstość otrzymanych preparatów. Wyniki eksperymentalnie wyznaczonych właściwości detonacyjnych ANFO podsumowałem w Tabeli 12. Wykazano, że ***dodatek czystego zeolitu do ANFO nieznacznie ograniczał powstawanie gazów postrzałowych***, co było pożądanym efektem. Wprowadzenie magnezu do dodatku zeolitowego metodą impregnacyjną uszczupliło ten efekt. Próbka ANFO zawierająca dodatek zeolitowy z magnezem wprowadzonym z zastosowaniem sonochemii lub wymiany jonowej praktycznie nie różniła się w emisji gazów postrzałowych od próbki referencyjnej.
Jeśli chodzi o prędkość detonacji, to dodatek zeolitowy bez magnezu jak i z magnezem wprowadzonym impregnacyjnie najwyraźniej podwyższył tę wartość (o 5%). Nieco słabszy efekt obserwowano dla zeolitu z magnezem wprowadzonym metodą wymiany jonowej (3-procentowy wzrost prędkości detonacji). Próbka ANFO z dodatkiem zeolitowym z magnezem wprowadzonym sonikacyjnie charakteryzowała się prędkością detonacji najbardziej zbliżoną do próbki referencyjnej (wartość niższa o 2%, niemniej w granicy błędu pomiarowego). Podobnie wygląda sytuacja w przypadku gęstości materiałów wybuchowych.

Dodatek modyfikatorów zeolitowych nieznacznie obniżał gęstość próbek ANFO względem próbki referencyjnej, przy czym po raz kolejny próbka ANFO z dodatkiem zeolitowym przygotowanym sonikacyjnie charakteryzowała się najbardziej zbliżoną gęstością w porównaniu do próbki referencyjnej ANFO.

Tabela 12. *Wybrane właściwości detonacyjne preparatów ANFO wyznaczone eksperymentalnie: objętość gazów postrzałowych CO_x i NO_x oraz prędkość detonacji (VOD). Symbol „±" wyrażony w % oznacza błąd pomiarowy [H7]. Wyniki podane w tabeli dotyczą próbek ANFO zawierających 2% masowych dodatków zeolitowych.*

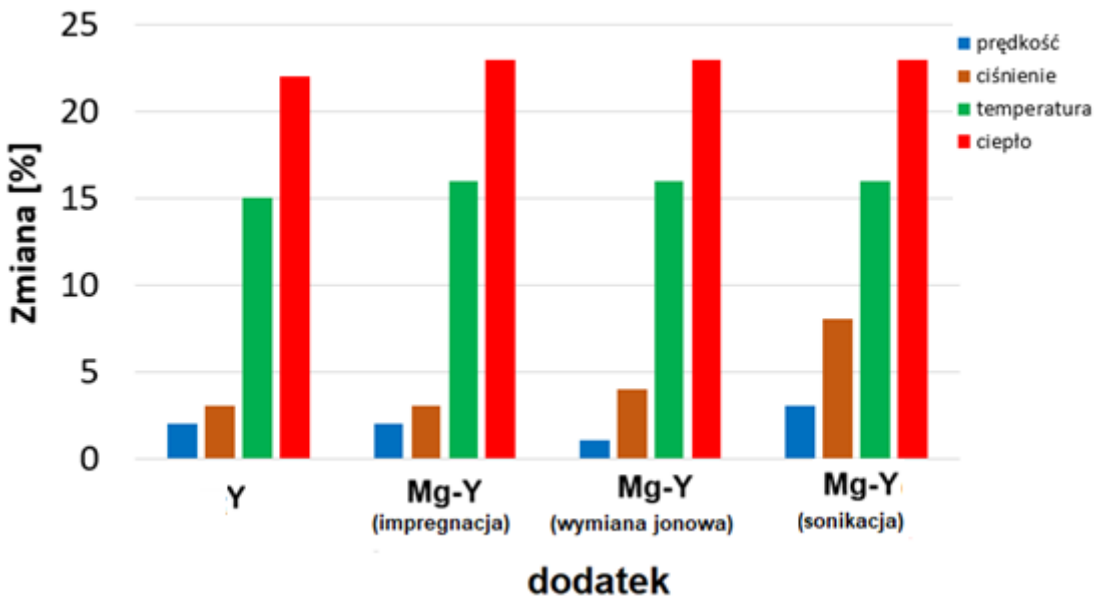
Próbka	$CO_x + NO_x$ [dm^3/kg]	Prędkość detonacji [m/s]	Gęstość [kg/m^3]
ANFO	133,4±1%	2024±2%	695±1%
ANFO + Y	-5%	+5%	-3%
ANFO + Mg-Y (impregnacja)	-3%	+5%	-3%
ANFO + Mg-FAU (wymiana jonowa)	-1%	+3%	-3%
ANFO + Mg-FAU (sonikacja)	0%	-2%	-1%

Podsumowując, ***zmiany właściwości detonacyjnych i termicznych*** wyznaczonych na drodze eksperymentalnej dla otrzymanych materiałów wybuchowych ***ANFO z dodatkami zeolitowymi*** względem próbki referencyjnej ANFO były ***tym wyraźniejsze im mniejsza chropowatość powierzchni*** otrzymanej próbki ANFO. Postać chemiczna magnezu obecnego w dodatkach zeolitowych nie miała wpływu na właściwości detonacyjne i termiczne otrzymanych preparatów ANFO.

3.3.2. Obliczenia termodynamiczne.

Dla otrzymanych przeze mnie materiałów wybuchowych typu ANFO przeprowadzono symulacje właściwości detonacyjnych, które oparte były na obliczeniach termodynamicznych, przeprowadzonych w specjalistycznym programie Explo5 w Jednostce Oceny Zgodności w Mikołowie. ***Określono między innymi: ciśnienie, temperaturę oraz ciepło detonacji jak również bilans tlenowy.*** Dla porównania z badaniami eksperymentalnymi, obliczono również prędkość detonacji. Należy podkreślić, że obliczone wartości ciśnień, temperatur oraz ciepeł detonacji charakteryzują efekty wybuchu.

Obliczenia termodynamiczne oparte były na teorii detonacji według modelu Chapmana–Jougueta oraz według Beckera-Kistiakowskyego-Wilsona, która zakłada bardzo szybko zachodzące reakcje chemiczne oraz natychmiastowe ustalenie się stanów równowagi, co w dużym stopniu odzwierciedla rzeczywiste warunki detonacji, której czas w warunkach laboratoryjnych wynosi poniżej 1 milisekundy. Wyniki obliczeń termodynamicznych przedstawiłem na Rysunku 21.



Rysunek 21. *Wpływ dodatków zeolitowych na wyniki obliczeń termodynamicznych wybranych właściwości detonacyjnych materiałów wybuchowych opartych na ANFO [H7]. Dla próbki referencyjnej ANFO parametry detonacyjne wynosiły: prędkość detonacji 4392 m/s; ciśnienie detonacji 3838 MPa; temperatura detonacji 2970 K; ciepło eksplozji 3913 kJ/kg.*

Wykazano wyraźne różnice pomiędzy wynikami badań prędkości detonacji uzyskanych na drodze eksperymentalnej z tymi uzyskanymi na drodze obliczeń termodynamicznych. W przypadku obliczeń termodynamicznych, prędkości detonacji wyraźnie przekraczają 4000 m/s, a zastosowanie dodatków zeolitowych dodatkowo podnosi te wartości (szczególnie w przypadku próbki ANFO z magnezowym dodatkiem zeolitowym przygotowanym z zastosowaniem sonochemii). Dla porównania, prędkości detonacji wyznaczone drogą eksperymentalną wynoszą ok 2000 m/s. ***Obserwowane rozbieżności potwierdzają pojęcia „idealności" oraz" nieidealności" materiałów wybuchowych mieszaninowych, do których należy ANFO.*** Otrzymane eksperymentalnie materiały wybuchowe oparte na ANFO należą do „nieidealnych", ponieważ w praktyce nie jesteśmy w stanie perfekcyjnie wymieszać wszystkich składników wchodzących do tego typu materiałów i tym samym nie jesteśmy w stanie osiągnąć tak wysokich prędkości detonacji jak w przypadku obliczeń termodynamicznych.

Wyniki pozostałych obliczeń termodynamicznych wykazały, że dodatki zeolitowe podnoszą również ciśnienie detonacji (w szczególności dla próbki ANFO, w której zastosowano dodatek zeolitowy z magnezem wprowadzonym metodą sonikacyjną) jak również pozostałe parametry detonacyjne, takie jak: temperaturę oraz ciepło wydzielone w wyniku eksplozji.

Otrzymane wyniki zarówno badań eksperymentalnych jak również obliczeń termodynamicznych w zakresie zastosowania zeolitów (w tym przygotowanych z zastosowaniem sonochemii) jako modyfikatorów materiałów wybuchowych oprócz odpowiedzi wygenerowały jeszcze więcej pytań, które stanowią podstawę dalszych rozważań i tym samym otwierają szeroko drzwi do dalszych planów naukowych, związanych z niniejszą tematyką.

Podsumowanie.

W ramach moich najważniejszych osiągnięć habilitacyjnych:

1) Jako pierwszy opracowałem i otrzymałem układy mieszane: Co, Pd, Ce osadzonych na tlenku glinu typu gamma z zastosowaniem sonochemii jako katalizatory do utleniania cykloheksenu. Określiłem wpływ sonochemii na postać chemiczną kobaltowej fazy aktywnej oraz na właściwości katalityczne otrzymanych preparatów. Między innymi wykazałem, że zastosowanie ultradźwięków powoduje częściową transformację związków kobaltu z Co_3O_4 w $CoAl_2O_4$ na γ-Al_2O_3 i tym samym wpływa na selektywności do 2-cykloheksenolu, 2-cykloheksenonu oraz trans-1,2-cykloheksanediolu - niezależnie od rodzaju i zawartości współistniejącej fazy metalicznej drugiego pierwiastka (Pd nieprzekraczającego 0,5% wagowych nośnika γ-Al_2O_3 jak również Ce nieprzekraczającego 5% wagowych nośnika γ-Al_2O_3) [H1].

2) Opracowałem i przeprowadziłem hierarchizację zeolitów z zastosowaniem sonochemii w środowisku alkalicznym. Jako pierwszy opracowałem i przeprowadziłem desilikację z zastosowaniem sonochemii handlowego fojazytu o podwyższonym module krzemowym Si/Al=31 (nienaturalnym dla zeolitu o tej strukturze) jako katalizatora do dekarbonylacji furfuralu do furanu. Wykazałem również obecność centrów kwasowych charakteryzujących się częstością drgań przy 3590 cm^{-1} o bardzo wysokiej mocy kwasowej (ponad 410 cm^{-1}), nieudokumentowanych jak dotąd w żadnej innej strukturze zeolitowej oraz promujący wpływ ultradźwięków na ich powstawanie [H2].

3) Opracowałem i przeprowadziłem optymalizację procesu hierarchizacji zeolitu o strukturze fojazytu (FAU31) z zastosowaniem sonochemii. Potwierdziłem, że wydłużenie czasu desilikacji prowadzi do występowania resilikacji (ponownego wbudowania się krzemu do struktury zeolitowej pomimo trwającego procesu traktowania alkaliami zeolitu). Wykazałem, że mogę sterować ilością usuwanego krzemu (a nawet glinu) zmieniając zarówno czas desilikacji jak i skład chemiczny czynnika desilikującego dla tego konkretnego zeolitu [H4].

4) Wykazałem, że wybór struktury zeolitu (FAU kontra MFI) o zbliżonej wartości modułu krzemowego bardzo mocno wpływa na efekt końcowy działania alkaliami na traktowany zeolit i to zarówno w obecności jak i braku ultradźwięków. Mianowicie, FAU31 jest dużo bardziej podatny na działanie alkaliami. Ilości wypłukiwanego krzemu są znacznie wyższe (ok 40%) niż dla ZSM-5 o module 40 (do 9%). Wykazałem, że względem glinu zachodzi odwrotna zależność (1-3% dla fojazytu oraz nawet do 15% dla ZSM-5). Tłumaczę to zarówno mniejszą stabilnością strukturalną FAU31 jak i różnicami w wielkościach kanałów, porów i komór (większe dla FAU31) w stosunku do ZSM-5. Toteż wykazałem, że w przypadku fojazytu hierarchizacja ma charakter kanałowy prowadząc do wyraźniejszej defragmentacji ziaren, a ZSM-5 punktowy, co przypomina tworzenie się struktury sera szwajcarskiego [H2-H3].

5) Przedstawiłem syntezę hierarchicznego zeolitu o strukturze fojazytu z zastosowaniem sonochemii jako atrakcyjną alternatywę dla tworzenia tego typu układów z zastosowaniem alkaliów i to zarówno w obecności jak również braku ultradźwięków [M].

6) W pracach, w których opisano analizę wpływu sonochemii na układy łączone METALICZNA FAZA AKTYWNA - NOŚNIK ZEOLITOWY, jako pierwszy opracowałem szczegóły preparatyki i otrzymałem z zastosowaniem sonochemii bardzo wysoce aktywne i selektywne katalizatory w reakcjach $DeNO_x$ zbudowane z miedziowej fazy aktywnej opartej na zeolitach ZSM-5 i fojazytu. Również jako pierwszy opracowałem szczegóły preparatyki i otrzymałem z zastosowaniem sonochemii układy Cu, Co oraz Fe naniesione na zeolit BEA zastosowane jako katalizatory do odwadniania kwasu mlekowego do kwasu akrylowego.

Otrzymane układy porównywałem z analogami, w których klasyczne nanoszenie fazy metalicznej na nośnik odbywało się z zastosowaniem wymiany jonowej.
Zastosowanie ultradźwięków wpłynęło na postać chemiczną metalicznej fazy aktywnej: prowadziło do tworzenia się dimerycznych ugrupowań Me-O-Me (Me=Cu, Co oraz Fe), podczas gdy dla analogów otrzymanych metodami wymiany jonowej metale te przyjmowały postać kationową (wymienną). Dimeryczne układy metaliczne odpowiedzialne okazały się za wyższe selektywności do kwasu akrylowego w przypadku Cu/BEA lub Co/BEA oraz prowadziły do wyższej selektywności do azotu cząsteczkowego w układach Cu na zeolitach ZSM-5 i fojazytu w reakcji SCR $DeNO_x$. W tych ostatnich układach, zastosowanie sonochemii dodatkowo prowadziło do wzrostu konwersji NO oraz aktywności katalitycznej zdefiniowanej z zastosowaniem parametru TOF (z angielskiego *turnover frequency* – częstotliwości przekształceń cząsteczki reagenta w odniesieniu do jednego centrum aktywnego). Atrakcyjniejsze właściwości katalityczne układów METAL-ZEOLIT otrzymane z zastosowaniem sonochemii wynikały również z lepszej dystrybucji faz metalicznych na nośnikach zeolitowych w porównaniu do analogów, które otrzymałem z zastosowaniem wymiany jonowej. Wykazałem, że zastosowanie sonochemii w syntezie wspomnianych układów na ogół w niewielkim stopniu wpłynęło na strukturę porowatą oraz krystaliczność nośnika zeolitowego [H5-H6].

7) W kontekście materiałów wybuchowych typu ANFO, jako pierwszy byłem autorem koncepcji zastosowania dodatków zeolitowych pełniących funkcję nośnika modyfikatorów nieorganicznych, którymi są zeolity Y zawierające związki magnezu. Opracowałem oraz przeprowadziłem preparatyki dodatków zeolitowych. Wykazałem, że zastosowanie sonochemii w przygotowaniu modyfikatorów zeolitowych ANFO prowadziło do otrzymania układów Mg-Y, w których magnez obecny był po części w postaci wymiennej (Mg^{2+}) oraz w formie MgO. Na podstawie analiz wyników eksperymentalnych wykazałem, że zmiany właściwości detonacyjnych i termicznych wyznaczonych na drodze eksperymentalnej dla otrzymanych materiałów wybuchowych ANFO z dodatkami zeolitowymi względem próbki referencyjnej ANFO były tym wyraźniejsze im mniejsza chropowatość powierzchni otrzymanej próbki ANFO. Postać chemiczna magnezu obecnego w dodatkach zeolitowych nie miała wpływu na eksperymentalne właściwości detonacyjne i termiczne otrzymanych preparatów ANFO.
Z kolei, na podstawie analizy obliczeń termodynamicznych wykazałem, że zastosowanie modyfikatorów zeolitowych ANFO prowadziło do wzrostu ciśnienia, temperatury oraz ciepła wydzielonego na skutek detonacji przygotowanych przeze mnie materiałów wybuchowych względem czystego ANFO niezawierającego dodatków zeolitowych. Największe wzrosty prędkości i ciśnienia detonacji wyznaczone zostały dla preparatów ANFO, które zawierały magnezowe dodatki zeolitowe przygotowane z zastosowaniem sonochemii [H7].

LITERATURA

[1] S. González-Cortés, F. E. Ibert, Advanced Solid Catalysts for Renewable Energy Production: Chapter 7: S. Valange, G. Chatel, P. Amaniampong, R.Behling, F. Jérôme, Ultrasound-Assisted Synthesis of Nanostructured Oxide Materials: Basic Concepts and Applications to Energy. IGI Global book series Advances in Chemical and Materials Engineering (ACME) 2018.
[2] J. H. Bang and K.S. Suslick, Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials. Adv. Mater. 22 (2010) 1039.
[3] R. Priyanka, D. Nandini, Ultrasonic assisted synthesis of Bikitaite zeolite: A potential material for hydrogen storage application. Ultrason. Sonochem. 36 (2017) 466.
[4] T.J. Mason, J.P. Lorimer, Applied Sonochemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2002.

[5] Pankaj, M. Ashokkumar, Theoretical and Experimental Sonochemistry Involving Inorganic Systems, Springer Science, 2011.
[6] S. M. Solyman, N. A.K. Aboul-Gheit, F. M. Tawfik, M. Sadek, H. A. Ahmed, Performance of ultrasonic-treated nano-zeolites employed in the preparation of dimethyl ether. Egypt. J. Pet. 22 (2013) 91.
[7] S. Askari, R. Halladj, Ultrasonic pretreatment for hydrothermal synthesis of SAPO-34 nanocrystals, Ultrason. Sonochem. 19 (2012) 554.
[8] O. Andac, M. Tatlıer, A. Sirkecioglu, I. Ece, A. Erdem-Senatalar, Effects of ultrasound on zeolite A synthesis, Microporous Mesoporous Mater. 79 (2005) 225.
[9] O. Andac, S. Murat Telli, M. Tatlier, A. Erdem-Senatalar, Effects of ultrasound on the preparation of zeolite A coatings, Microporous Mesoporous Mater. 88 (2006) 72.
[10] C. Belviso, F. Cavalcante, A. Lettino, S. Fiore, Effects of ultrasonic treatment on zeolite synthesized from coal fly ash, Ultrason. Sonochem. 18 (2011) 661.
[11] C. Belviso, F. Cavalcante, S. Fiore, Ultrasonic waves induce rapid zeolite synthesis in a seawater solution, Ultrason. Sonochem. 20 (2013) 32.
[12] B. Wang, J. Wu, Z.Y. Yuan, N. Li, S. Xiang, Synthesis of MCM-22 zeolite by an ultrasonic-assisted aging procedure, Ultrason. Sonochem. 15 (2008) 334.
[13] P. Pal, J.K. Das, N. Das, S. Bandyopadhyay, Synthesis of NaP zeolite at room temperature and short crystallization time by sonochemical method, Ultrason. Sonochem. 20 (2013) 314.
[14] M. Hosseini, M.A. Zanjanchi, B. Ghalami-Choobar, H. Golmojdeh, Ultrasound-assisted dealumination of zeolite Y, J. Chem. 127 (2015) 25.
[15] N. Das, J. Das, (2020). Zeolites: An Emerging Material for Gas Storage and Separation Applications.
[16] R. Wischert, P. Laurent, C. Copéret, F. Delbecq, P. Sautet, γ-Alumina: The Essential and Unexpected Role of Water for the Structure, Stability, and Reactivity of “Defect” Sites, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012), 14430.
[17] A. Ebadi, M. Mozaffari, S. Shojaei, Aerobic oxidation of cyclohexene catalyzed by NiO/MCM-41 nanocomposites in the gas phase, J. Chem. Sci. 126 (2014) 989.
[18] A. Corma, Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions, Chem. Rev. 95 (1995) 559.
[19] M.G. Clerici, Zeolites for fine chemicals production, Top. Catal. 13 (2000) 373.
[20] Zeolites for cleaner technologies, in: M. Guisnet, J.P. Gilson (eds.), Catalytic Science Series, vol. 3, Imperial College Press, London, 2002. ISBN 1-86094-329-2.
[21] S. Zones, M.E. Davis, Zeolite materials: recent discoveries and future prospects, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 1 (1996) 107.
[22] S. van Donk, J.H. Bitter, A. Verberckmoes, M. Versluijs-Helder, A. Broersma, K.P. de Jong, Physicochemical characterization of porous materials: spatially resolved accessibility of zeolite crystals, Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) 1360.
[23] J. Pérez-Ramírez, C.H. Christensen, E. Egeblad, C.H. Christensen, J.C. Groen, Hierarchical zeolites: enhanced utilization of microporous crystals in catalysis by advances in materials design, Chem. Soc. Rev. 37 (2008) 2530.
[24] D. Verboekend, N. Nuttens, R. Locus, J. Van Aelst, P. Verolme, J.C. Groen, J. Pérez-Ramírez, Synthesis characterisation, and catalytic evaluation of hierarchical faujasite zeolites: milestones, challenges, and future directions, Sels Chem. Soc. Rev. 45 (2016) 3331, 8 (2016) 6455.
[25] M. Gackowski, Ł. Kuterasiński, J. Podobiński, J. Datka, Hydroxyl groups of exceptionally high acidity in disilicate zeolites Y, ChemPhysChem 19 (2018) 3372.

[26] M. Gackowski, Ł. Kuterasiński, J. Podobiński, B. Sulikowski, J. Datka, IR and NMR studies of hierarchical material obtained by the treatment of zeolite Y by ammonia solution. Spectrochim. Acta A 193 (2018) 440.
[27] M. Gackowski, K. Tarach, Ł. Kuterasiński, J. Podobiński, S. Jarczewski, P. Kuśtrowski, J. Datka, Hierarchical zeolites Y obtained by desilication: Porosity, acidity and catalytic properties. Microporous Mesoporous Mater. 263 (2018) 282.
[28] M. Gackowski, K. Tarach, Ł. Kuterasiński, J. Podobiński, B. Sulikowski, J. Datka "Spectroscopic IR and NMR studies of hierarchical zeolites obtained by desilication of zeolite Y: Optimization of the desilication route". Microporous Mesoporous Mater. 281 (2019) 134.
[29] J.C. Groen, J. C. Jansen, J. A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication. Phys Chem 108 (2004) 13062.
[30] K.P. de Jong, J. Zecevic, H. Friedrich, P.E. de Jongh, M. Bulut, S. van Donk, R. Kenmogne, A. Finiels, V. Hulea, F. Fajula, Zeolite Y crystals with trimodal porosity as ideal hydrocracking catalysts, Angew. Chem. Int. Ed. 49 (2010) 10074.
[31] J. Van Aelst, M. Haouas, E. Gobechiya, K. Houthoofd, A. Philippaerts, S.P. Sree, C.E.A. Kirschhock, P. Jacobs, J.A. Martens, B.F. Sels, F. Taulelle, Hierarchization of USY zeolite by NH_4OH. A post-synthetic process investigated by NMR and XRD, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 22573.
[32] H.E. Hoydonckx, W.M. Van Rhijn, W. Van Rhijn, D.E. De Vos, P.A. Jacobs, Furfural and derivatives. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2007; p. 285.
[33] T.K. Phung, G. Busca, Diethyl ether cracking and ethanol dehydration: acid catalysis and reaction paths, Chem. Eng. J. 272 (2015) 92.
[34] K. Sadowska, A. Wach, Z. Olejniczak, P. Ku´strowski, J. Datka, Hierarchic zeolites: zeolite ZSM-5 desilicated with NaOH and NaOH/Tetrabutylamine hydroxide, Microporous Mesoporous Mater. 167 (2013) 82.
[35] S. Abello, A. Bonilla, J. Perez-Ramirez, Mesoporous ZSM-5 zeolite catalysts prepared by desilication with organic hydroxides and comparison with NaOH leaching, Appl. Catal. A. Gen. 364 (2009) 191.
[36] Y. Chu, B. Han, A. Zheng, F. Deng, Influence of acid strength and confinement effect on the ethylene dimerization reaction over solid acid catalysts: a theoretical calculation study, J. Phys. Chem. C. 116 (2012) 12687.
[37] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals, Chem. Rev. 107 (2007) 2411.
[38] M. Stöcker, Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 47 (2008) 9200.
[39] M. Milina, S. Mitchell, P. Crivelli, D. Cooke, J. Pérez-Ramírez, Mesopore quality determines the lifetime of hierarchically-structured zeolite catalyst, Nat. Commun. 5 (2014) 4922.
[40] M. Shelef, Selective Catalytic Reduction of NOx with N-Free Reductants. Chem. Rev. 95 (1995) 209.
[41] R. Baran, T. Grzybek, T. Onfroy, S. Dzwigaj, High activity of mononuclear copper present in the framework of CuSiBEA zeolites in the selective catalytic reduction of NO with NH_3, Microporous Mesoporous Mater. 226 (2016) 104.
[42] B.P. Ayo, U. De La Torre, M.R. Sáez, A. Aranzabal, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco, Influence of the washcoat characteristics on NH_3-SCR behavior of Cu-zeolite monoliths, Catal. Today 216 (2013) 82.

[43] Z. Schay, L. Guczi, A. Beck, I. Nagy, V. Samuel, S. Mirajkar, A. Ramaswamy, G. Pál-Borbély, $DeNO_x$ reactions on Cu-zeolites: Decomposition of NO, N_2O and SCR of NO by C_3H8 and CH_4 on Cu-ZSM-5 and Cu-AlTS-1 catalysts, Catal. Today 75 (2002) 393.
[44] M. Iwamoto, H. Yahiro, Novel catalytic decomposition and reduction of NO, Catal. Today 22 (1994) 5.
[45] L. Li, F. Zhang, N. Guan, M. Richter, R. Fricke, Selective catalytic reduction of NO by propane in excess oxygen over IrCu-ZSM-5 catalyst, Catal. Commun. 8 (2007) 583.
[46] A. De Lucas, J. Valverde, F. Dorado, A. Romero, I. Asencio, Influence of the ion exchanged metal (Cu, Co, Ni and Mn) on the selective catalytic reduction of NO_X over mordenite and ZSM-5, J. Mol. Catal. A Chem. 225 (2005) 47.
[47] R. Mrad, A. Aissat, R. Cousin, D. Courcot, S. Siffert, Catalysts for NOx selective catalytic reduction by hydrocarbons (HC-SCR), Appl. Catal. A Gen. 504 (2015) 542.
[48] U. De La Torre, B.P. Ayo, J.R. González-Velasco, Cu-zeolite NH_3-SCR catalysts for NO_x removal in the combined NSR–SCR technology, Chem. Eng. J. 207-208 (2012) 10.
[49]] C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, Atlas of Zeolite Framework Types; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2007.
[50] M.A. Cook, The Science of Industrial Explosives; IRECO Chemicals: Salt Lake City, UT, USA, 1974
[51] H. Mathiak, Pothole Blasting for Wildlife; Wisconsin Conservation Department: Madison, WI, USA, 1965.
[52] A. Biessikirski, Ł. Kuterasinski, Research on Morphology and Topology of ANFO Based on Various Types of Oxygen Component; AGH: Kraków, Poland, 2018.
[53] B. Zygmunt, D. Buczkowski, Influence of Ammonium Nitrate Prills' Properties on Detonation Velocity of ANFO, Propellants Explos. Pyrotech. 32 (2007) 411.
[54] A. Miyake, K. Takahara, T. Ogawa, Y. Ogata, Y. Wada, H. Arai, Influence of physical properties of ammonium nitrate on the detonation behavior of ANFO. J. Loss Prev. Process Ind. 14 (2001) 533.
[55] B. Zygmunt, Detonation parameters of mixtures containing ammonium nitrate and aluminum. Cent. Eur. J. Energ. Mater. 6 (2009) 57.
[56] S.G. Atlagic, A. Biessikirski, Ł. Kuterasiński, M. Dworzak, M. Twardosz, N. Sorogas, J. Arvanitidis, On the Investigation of Microstructured Charcoal as an ANFO Blasting Enhancer, Energies 13 (2020) 4681.
[57] Y. Izato, A. Miyake, S. Date, Combustion characteristics of ammonium nitrate and carbon mixtures based on a thermal decomposition mechanism. Propellants Explos. Pyrotech. 38 (2013) 129.
[58] G. Hussain, G. Rees, Combustion of NH_4NO_3 and carbon-based mixtures, Fuel 72 (1993) 1475.
[59] R. Gunawan, D. Zhang, Thermal stability and kinetics of decomposition of ammonium nitrate in the presence of pyrite, J. Energ. Mater. 165 (2009) 751.
[60] A. Maranda, J. Paszula, I. Zawadzka-Małota, B. Kuczyńska, W. Witkowski, K. Nikolczuk, Z. Wilk, Aluminum powder influence on ANFO detonation parameters, Eur. J. Energ. Mater. 8 (2011) 279.
[61] A. Biessikirski, M. Ziąbka, M. Dworzak, Ł. Kuterasiński, M. Twardosz, Effect of metal addition on ANFO's morphology and energy detonation, Przem. Chem. 98 (2019) 928.
[62] B. Kramarczyk, M. Pytlik, P. Mertuszka, Effect of aluminum additives on selected detonation parameters of a bulk emulsion explosive. High-Energy Mater. 12 (2020) 99.
[63] A. Biessikirski, K. Barański, M. Pytlik, Ł. Kuterasiński, J. Biegańska, K. Słowiński, Application of Silicon Dioxide as the Inert Component or Oxide Component Enhancer in ANFO, Energies 214 (2021) 2152.

[64] M. Kaniewski, K. Homann, J. Homann, Influence of selected potassium salts on thermal stability of ammonium nitrate. Thermochim. Acta 678 (2019) 178313.
[65] G.W. Bell, Particulate Ammonium Nitrate Sensitized with a Liquid Hydrocarbon Fuel Containing Calcium Chloride as Anti-Caking Agent. U.S. Patent 3,368,929A, 13 February 1968.
[66] X-R. Li, H. Koseki, Study on the contamination of chlorides in ammonium nitrate. Process. Saf. Environ. Prot. 83 (2005) 31.
[67] M. Fabin, T. Jarosz, Improving ANFO: Effect of Additives and Ammonium Nitrate Morphology on Detonation Parameters, Materials 14 (2021) 5745.
[68] C.S. Cundy, P.A. Cox, The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism, Microporous Mesoporous Mater. 82 (2005) 1.
[69] S. Aksay, Effects of Al dopant on XRD, FT-IR and UV–vis properties of MgO films, Phys. B: Condens. Matter. 570 (2019) 280.
[70] Ł. Kuterasiński, J. Podobiński, D. Rutkowska-Żbik, J. Datka, IR Studies of the Cu Ions in Cu-Faujasites, Molecules 24 (2019) 4250.
[71] Ł. Kuterasiński, M. Smoliło-Utrata, J. Kaim, W. Rojek, J. Podobiński, K. Samson, D. Duraczyńska, M. Zimowska, M. Gackowski, D. Rutkowska-Zbik, On the role of protonic acid sites in Cu loaded FAU31 zeolite as a catalyst for the catalytic transformation of furfural to furan, Molecules 26 (2021) 2015.

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

1) Od 28.01.2010 do 5.07.2010 ***Laboratorium Badania Reakcyjności Powierzchni, Uniwersytet im. Piotra i Marii Curie w Paryżu (UPMC Paris VI).***

Swoją przygodę z pracą naukową z zakresu katalizy rozpocząłem w 2010 r. od praktyki dyplomowej w Laboratorium Badania Reakcyjności Powierzchni (LRS), mieszczącym się przy Uniwersytecie Marii i Piotra Curie w Paryżu, gdzie badałem właściwości strukturalne, porowate, redukujące oraz morfologiczne warstwowych glinokrzemianów podpieranych glinem lub/i modyfikowanych kationami miedzi i srebra. Preparaty te zostały następnie zbadane przeze mnie w katalitycznym utlenianiu etanolu. Otrzymane wyniki okazały się satysfakcjonujące i pozwoliły na kontynuację dalszych badań, w których wspomniane katalizatory wykorzystane zostały do jednoczesnego usuwania lotnych związków organicznych (VOC) oraz tlenków azotu (NO_x). Badania prowadzone były w ramach pracy dyplomowej, pod opieką Pana Profesora Patricka Da Costy, który był współpromotorem mojej pracy dyplomowej. Mój pobyt w Paryżu miał charakter stażu dyplomowego, który wykonany został w ramach programu „Uczenie się przez całe życie - Erasmus". W wyniku mojej działalności naukowej na Uniwersytecie w Paryżu postały dwa artykuły naukowe z listy JRC (Catalysis Today w 2011 roku oraz Comptes Rendus Chimie w 2015 roku) oraz trzy postery na konferencjach krajowych i zagranicznych.

2) Od 15.01.2015 do 15.04.2015 ***Uniwersytet w Oslo, Wydział Chemiczny, Laboratorium Innowacyjnego Przetwarzania Gazu Ziemnego.***

Mój trzymiesięczny pobyt na Uniwersytecie w Oslo miał charakter stażu doktorskiego w ramach programu Erasmus Plus, podczas którego w ramach rozprawy doktorskiej prowadziłem badania katalityczne na zeolitach o strukturze MFI izomorficznie podstawionych borem. Reakcją testową była izomeryzacja wiązania C=C w liniowych butenach, co prowadziło do otrzymywania monomerów C4 (1-butenu, trans-2-butenu oraz izobutenu) z cis-2-butenu jako substratu. Testy katalityczne przeprowadzałem samodzielnie, co obejmowało zaznajomienie się ze sprzętem i jego obsługą, optymalizację warunków

testów katalitycznych, właściwe pomiary katalityczne na przywiezionych przeze mnie katalizatorach, testy stabilności oraz powtarzalności. Podczas pobytu na Uniwersytecie w Oslo wygłosiłem godzinny wykład dla pracowników i doktorantów Wydziału Chemii, związany z tematyką mojej rozprawy doktorskiej (łącznie z wynikami testów katalitycznych otrzymanymi podczas tego pobytu).

3) Od 11.05.2015 do 22.05.2015 ***Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemiczny, Zakład Katalizy Heterogenicznej.***

Podobnie jak w przypadku Uniwersytetu w Oslo, mój blisko dwutygodniowy pobyt na Uniwersytecie w Poznaniu miał charakter stażu doktorskiego, tym razem w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki, współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej „Interdyscyplinarne Studia Doktoranckie (ISD). Zaawansowane Materiały dla Nowoczesnych Technologii i Energetyki Przyszłości", podczas którego w ramach rozprawy doktorskiej prowadziłem badania katalityczne na zeolitach o strukturze MFI izomorficznie podstawionych borem. Reakcją testową było odwodnienie i cyklizacja 2,5 heksanodionu. Ze względu na krótki czas pobytu, testy katalityczne przeprowadzałem z pomocą pracowników Zakładu Katalizy Heterogenicznej. Podczas ostatniego dnia pobytu na Uniwersytecie w Poznaniu wygłosiłem godzinny wykład dla pracowników, doktorantów a także studentów Wydziału Chemii związany z tematyką mojej rozprawy doktorskiej. W porównaniu do wykładu z Oslo, wykład w Poznaniu wzbogacony został o wyniki testów katalitycznych odwodnienia i cyklizacji 2,5-heksanodionu.

4) Od 1.07.2016 do 30.06.2018 ***Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej.***

Mój dwuletni pobyt na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej miał charakter stażu podoktorskiego, podczas którego zatrudniony byłem jako wykonawca Projektu LIDER, finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, którego kierownikiem był dr hab. inż. Przemysław Jodłowski, prof. PK. Projekt dotyczył opracowania wysokowydajnego konwertera katalitycznego, który może być wykorzystywany w obszarze energetyki i przetwórstwa paliw. To właśnie udział w tym projekcie zainspirował mnie do dalszych badań z zastosowania sonochemii do wytwarzania multifunkcjonalnych układów tlenkowych (głównie zeolitów), które stały się podstawą prezentowanego zbioru osiągnięć habilitacyjnych. Podczas pobytu na Politechnice Krakowskiej zajmowałem się opracowaniami warunków syntez układów tlenkowych wraz z ich wykonaniem (głównie z zastosowaniem sonochemii) jak również ich częściową charakterystyką fizykochemiczną, obejmującą badania krystaliczności, struktury, porowatości, kwasowości oraz postacie chemiczne metalicznych faz aktywnych obecnych w syntetyzowanych katalizatorach.

W ramach zatrudnienia w projekcie brałem także czynny udział w powstających artykułach naukowych, obejmujący (oprócz syntez i charakterystyk materiałów badawczych) dyskusję wszystkich powstających wyników badań eksperymentalnych, nierzadko także edycje manuskryptów, czy też przeglądy literaturowe. Ponadto, dla artykułów, w których byłem pierwszym autorem, zajmowałem się pisaniem artykułów oraz odpowiedzialny byłem za przeprowadzenie procesów redakcyjnych wraz z odpowiadaniem na recenzje i proofreadingiem. W ramach mojej działalności na Politechnice Krakowskiej powstał jeden patent oraz dziesięć artykułów naukowych, z czego znaczna część opublikowana została po zakończeniu mojego stażu na Politechnice Krakowskiej (Catalysts 2017, Nanomaterials 2017, Nanomaterials 2018, Applied Surface Science 2018, Science: Technology and Innovation 2019, Catalysis Letters 2019 **[H5]**, Spectrochimica Acta 2020, Catalysts 2021 **[H6]**, Journal of Molecular Structure 2022 **[H1]** oraz Chemical Engineering Journal 2022). Wyniki badań otrzymanych podczas mojego stażu podoktorskiego zaprezentowane zostały również na

konferencjach krajowych i zagranicznych zarówno w formie komunikatów ustnych jak również w postaci sesji posterowych.

Moja działalność na Politechnice Krakowskiej w ramach zatrudnienia w Projekcie LIDER obejmowała również opiekę nad dyplomantami. Nadzorowałem ich pracę laboratoryjną oraz byłem ich promotorem pomocniczym.

5) Od 1.04.2019 do 26.04.2019 ***Instytut Chemii Fizycznej im. Jaroslava Heyrovskiego Czeskiej Akademii Nauk w Pradze.***

Mój pobyt w Pradze związany był Projektem Narodowej Agencji Wymiany Międzynarodowej (NAWA) pomiędzy Instytutem Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. J. Habera Polskiej Akademii Nauk w Krakowie a Instytutem Chemii Fizycznej im. J. Heyrovskiego Czeskiej Akademii Nauk w Pradze. Tematyka projektu obejmowała selektywne utlenianie metanu do metanolu na katalizatorach zeolitowych z wprowadzonymi jonami metali.

Podczas pobytu w instytucji partnerskiej, wykonałem preparatykę katalizatorów opartych na zeolitach o strukturze ferierytu (FER) o module krzemowym Si/Al=8,5. Metaliczne fazy aktywne w postaci związków żelaza, manganu i niklu wprowadzone zostały metodą impregnacyjną, przy założeniu maksymalnej zawartości kationu Me^{2+}/Al równiej 0,33, (gdzie Me = Fe, Mn lub Ni). Otrzymane preparaty charakteryzowałem z zastosowaniem technik spektroskopowych: spektroskopii UV-ViS oraz spektroskopii w podczerwieni. Obecnie trwają prace nad opublikowaniem otrzymanych wyników badań z zakresu syntezy oraz charakterystyki układów zeolitowych o strukturze ferierytu zawierających metaliczna fazę aktywną jako katalizatorów do selektywnego utleniania metanu do metanolu. Z mojej działalności w Instytucie w Pradze powstało jedno wystąpienie ustne oraz jeden poster, zaprezentowane odpowiednio w Krakowie, jak i w Pradze.

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

6.1. Działalność dydaktyczna.

W czasie trwania studiów doktoranckich prowadziłem ćwiczenia laboratoryjne ze studentami z podstaw fizyki ogólnej oraz z chemii organicznej (po pół semestru każdego typu zajęć).

6.2. Opieka i współpromotorstwo prac dyplomowych (w trakcie stażu podoktorskiego na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej).

1. Aleksandra Klima *„Katalizatory tlenkowe do utleniania metanu”* – praca inżynierska.

2. Klaudia Dymek *„Katalizatory do selektywnego utleniania metanu”* – praca magisterska.

3. Paulina Bodzioch *„Preparatyka katalizatorów zeolitowych na nośnikach strukturalnych”* – praca magisterska.

4. Zuzanna Korczak *„Sonochemiczna modyfikacja glinokrzemianów – katalizatory do usuwania NO_x”* – praca inżynierska.

5. Klaudia Dymek *„Modyfikowane glinokrzemiany jako katalizatory w procesach $DeNO_x$”* – praca inżynierska.

6.3. Opieka nad stażystami

07-08.2017 Aleksandra Banaśkiewicz, Anna Rojek (Zespół Szkół Chemicznych im. Marii Skłodowskiej – Curie, w Technikum Chemicznym i Ochrony Środowiska nr 3 w Krakowie) - ***„Centrum Kompetencji Zawodowych w branży administracyjno-usługowej w Gminie Miejskie Kraków”***. Projekt realizowany w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Małopolskiego na lata 2014-2020. "Kształcenie zawodowe uczniów - ZIT",

współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

06-07.2018 Anna Komenda (Zespół Szkół Chemicznych im. Marii Skłodowskiej – Curie, w Technikum Chemicznym i Ochrony Środowiska nr 3 w Krakowie) - ***„Centrum Kompetencji Zawodowych w branży administracyjno-usługowej w Gminie Miejskie Kraków”***. Projekt realizowany w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Małopolskiego na lata 2014-2020. "Kształcenie zawodowe uczniów - ZIT", współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

09.2018 Jagoda Worek – ***praktyka studencka*** (Wydział Energetyki i Paliw, Akademia Górniczo – Hutnicza w Krakowie).

09-10.2018 Klaudia Dymek (Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska) - ***Projekt „Czas na staż”*** dofinansowany z Europejskiego Funduszu Społecznego. Umowa nr POWR.03.01.00-00-S052/17.

06-07.2019 Patrycja Strach (Zespół Szkół Chemicznych im. Marii Skłodowskiej – Curie, w Technikum Chemicznym i Ochrony Środowiska nr 3 w Krakowie) - ***„Centrum Kompetencji Zawodowych w branży administracyjno-usługowej w Gminie Miejskie Kraków”***. Projekt realizowany w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Małopolskiego na lata 2014-2020. "Kształcenie zawodowe uczniów - ZIT", współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

8.2022 Wiktoria Leśniak, Gabriela Saletnik (Zespół Szkół Chemicznych im. Marii Skłodowskiej – Curie, w Technikum Chemicznym i Ochrony Środowiska nr 3 w Krakowie) – w ramach projektu pn. ***„Centrum Kompetencji Zawodowych w branży administracyjno-usługowej w Gminie Miejskiej Kraków – 2 edycja”.*** Projekt realizowany w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Małopolskiego na lata 2014-2020 Kształcenie zawodowe uczniów - ZIT, z Europejskiego Funduszu Społecznego, współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej.

6.4. Popularyzacja nauki

Czynny udział w Dniach Otwartych IKiFP PAN w latach 2011-2018 oraz w Krakowskich Festiwalach Nauki w latach 2011-2018. Wykłady na Uniwersytecie w Oslo (2015, 2019), na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (2015) oraz w Instytucie Chemii Fizycznej im. J. Heyrovskiego Czeskiej Akademii Nauk w Pradze (2019) związane z tematyką prowadzonych badań.

Wykłady popularyzacyjne wygłoszone podczas wizyt krajowych i zagranicznych:

1. „Distinction of protonic acid sites in MFI-type boralites”, University of Oslo, Department of Chemistry, 8.04.2015.
2. „Protonowe centra kwasowe w boralitach o strukturze MFI”, Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, 22.05.2015.
3. „Modified FAU31 zeolite as a catalyst for the production of furan from furfural”, Instytut Chemii Fizycznej im. J. Heyrovskiego Czeskiej Akademii Nauk w Pradze, 19.04.2019.
4. „On the perspective of the application of Copper containing FAU31 zeolite as a catalyst for the processing of furfural”, University of Oslo, Department of Chemistry, 14.05.2019.

7. Inne informacje.

7.1. Zainteresowania naukowe i pozostałe osiągnięcia naukowe.

7.1.1. Warstwowe glinokrzemiany jako katalizatory do ochrony środowiska

W pracy magisterskiej zajmowałem się katalitycznym utlenianiem lotnych związków organicznych (LZO) na przykładzie etanolu z użyciem katalizatorów wykonanych z warstwowych glinokrzemianów zarówno w obecności NO jak również jego braku. Lotne związki organiczne emitowane do atmosfery, które powstają w wyniku działalności zakładów chemicznych, petrochemicznych, farmaceutycznych, farb, lakierów, żywności, itp. mogą reagować z NO_x i w obecności światła słonecznego mogą tworzyć smog fotochemiczny.

Wybór etanolu jako reprezentanta LZO nie był przypadkowy, bowiem jest on jednym z kandydatów na paliwo przyszłości i w przeciwieństwie do paliw tradycyjnych jest on pozyskiwany ze złóż naturalnych. Etanol jako paliwo jest przyjazny dla środowiska. Ponadto jest on jednym z najczęściej stosowanych rozpuszczalników w procesach przemysłowych. Wprowadzenie NO do układu reakcyjnego było swoistą próbą rozwiązania problemu jednoczesnego usuwania lotnych związków organicznych jaki i NO_x.

Z kolei wybór warstwowych glinokrzemianów w postaci montmorylonitu, wermikulitu czy też bentonitu na materiał katalityczny wynikał ze stosunkowo słabej ówcześnie znajomości przydatności tego typu związków w katalizie ochrony środowiska.

Proces preparatyki obejmował kilka etapów: aktywacje kwasową, interkalację hydroksykationami aluminium oraz wprowadzaniem materiału aktywnego stosując metodę adsorpcyjną lub pierwszej wilgotności. Materiałem aktywnym były tlenki miedzi lub srebra.

Wyniki przeprowadzonych testów katalitycznych wskazywały na wysokie aktywności katalityczne otrzymanych katalizatorów. Najlepszymi katalizatorami okazały się preparaty oparte na wermikulitach, dla których w temperaturze 350 ^{o}C konwersja etanolu przekraczała 90% przy niemalże pełnej selektywności do CO_2. Wprowadzenie NO do układu reakcyjnego powodowało na ogół wyraźne spadki konwersji etanolu, co wynikało z jednoczesnego rozkładu NO, przy czym nie obserwowano dużych zmian w selektywności do CO_2.

7.1.2. Witryfikacja jako metoda immobilizacji odpadów szkodliwych

W pracy inżynierskiej wykorzystałem amorficzny charakter szkieł do immobilizacji odpadów szkodliwych. Struktura szkła, charakteryzująca się brakiem przestrzennego uporządkowania dalekiego zasięgu, pozwala na zmianę konfiguracji elementów ją tworzących poprzez wprowadzenie substancji szkodliwych do jej wnętrza w szerokim przedziale ilościowym.

Skuteczność procesu unieruchomienia odpadów w szkle metodą witryfikacji polega na utworzeniu silnych wiązań pomiędzy więźbą szkła a nowo umieszczonymi składnikami. Innymi słowy, zeszklenie prowadzi do zamknięcia pierwiastków w strukturze szkła. Niemniej, że nie każdy rodzaj szkła skutecznie immobilizuje każdy rodzaj odpadów. Z tego powodu ważna jest zarówno wyjściowa struktura szkła, otrzymanego na drodze konkretnej ścieżki technologicznej, jak i rodzaj odpadu, który planuje się wprowadzić w tę strukturę. W tym celu zaprojektowałem dwa rodzaje szkieł: borokrzemianowe, służące do immobilizacji odpadów poszpitalnych oraz fosforanowe do unieszkodliwiania odpadów promieniotwórczych. Rolę substancji promieniotwórczej pełnił chlorek wapnia. Stosowanie w badaniach substytutów substancji radioaktywnych tożsamych pod względem chemicznym jest praktykowane w całym świecie ze względu bezpieczeństwo. Jako proces ich unieszkodliwiania zastosowano spiekanie mieszaniny szkło-odpad, określany jako metoda kapsułkowania.

Z analizy danych literaturowych oraz przeprowadzonego eksperymentu wynika, że spiekanie oraz witryfikacja substancji szkodliwych jest skutecznym sposobem ich unieszkodliwiania. Jest to sposób przyszłościowy ze względu na swoją wysoką skuteczność,

wydajność, dostępność surowców oraz prostotę wykonania. Dane obecne w mojej pracy inżynierskiej wykorzystane zostały w artykule opublikowanym w Ceramics International w 2018 roku.

7.1.3. Zeolity o strukturze MFI izomorficznie podstawione borem.

Przedmiotem badań w mojej rozprawie doktorskiej były właściwości kwasowe boralitów. Uznałem ten cel za ważny z naukowego punku widzenia, ponieważ jedno z najważniejszych zastosowań zeolitów jest ich wykorzystanie jako katalizatory kwasowe, czy to w wielkotonażowych reakcjach w przemyśle rafineryjnym, czy to w procesach typu „fine chemistry". Z tego powodu dokładne poznanie właściwości kwasowych zeolitów i ich pochodnych ma zasadnicze znaczenie dla katalizy, a otrzymane wyniki mogą mieć znaczenie zarówno dla nauki jak i dla przemysłu. W pracy postawiłem sobie dwa zasadnicze cele. Jednym z nich było określenie właściwości kwasowych boralitów, które są katalizatorami reakcji niewymagających silnych centrów kwasowych (mało tego, obecność centrów mocnych byłaby szkodliwa ze względu na katalizowanie niepożądanych reakcji ubocznych). Z kolei, drugim zadaniem było określenie właściwości kwasowych silanolowych grup Si-OH, zlokalizowanych w sąsiedztwie pozasieciowego boru i tworzących tzw. „gniazda silanolowe". Szczególnie to drugie zadanie jest ważne dla poznania natury centrów aktywnych w boralitach, bowiem atomy boru z powodu swoich małych rozmiarów często opuszczają pozycje tetraedryczne i pozostają w pozycjach pozasieciowych, z których mogą wpływać na zachowanie grup Si-OH, obecnych w gniazdach silanolowych, które powstały na skutek usunięcia boru. Zadanie to okazało się bardzo trudne, bowiem gniazda silanolowe w obecności boru pozasieciowego występują w sąsiedztwie typowych mostkowych grup Si-OH-B, których właściwości kwasowe są znane. Zastosowanymi reakcjami testowymi były: izomeryzacja butenów, kraking eteru metylowo-tert-butylowego oraz odwodnienie i cyklizacja 2,5-heksanodionu.

Na podstawie wyników analizy chemicznej metodą Spektroskopii Atomowej Emisyjnej z Plazmą Sprzężoną Indukcyjnie wykazałem, że największa utrata boru występuje po obróbce termicznej w temperaturze 250 ^{o}C, zaś dalsze podnoszenie temperatury nie daje już tak silnego efektu (np. w 450 ^{o}C). Na podstawie wyników analizy Dyfrakcji Fal Rentgena wykazałem również, że w zależności od ilości boru zeolity MFI izomorficznie podstawione borem krystalizować mogą w układzie rombowym lub jednoskośnym. Stosując badania z zastosowaniem Magnetycznego Rezonansu Jądrowego względem boru oraz wodoru jak również podczerwień, potwierdziłem również odwracalną zmianę koordynacji sieciowych atomów boru pod wpływem uwodnienia/odwodniena oraz deprotonacji w wyniku adsorpcji pirydyny. Otrzymane wyniki badań katalitycznych wykazały, że nawet jeżeli w boralitach obecne są dwa rodzaje centrów protonowych związanych z borem (czy to sieciowym czy pozasieciowym), to najważniejsze pod względem katalitycznym są centra kwasowe związane z borem sieciowym, w postaci mostkowej Si-OH-B.

Wyniki badań obecnych w rozprawie doktorskiej zaprezentowane zostały w formie posterowej lub ustnej łącznie na dziewięciu konferencjach o charakterze zarówno krajowym, jak i międzynarodowym.

7.1.4. Miedziowe zeolity o strukturze fojazytu jako katalizatory do przetwórstwa furfuralu i etanolu.

Przedmiotem badań było określenie wpływu natury centrów kwasowych typu Brønsteda i Lewisa jak również centrów redoksowych w postaci różnych form miedzi na ich aktywność katalityczną w reakcjach dekarbonylacji oraz uwodornienia furfuralu jak również odwadniania i utleniania etanolu.

Pierwszym krokiem była synteza materiałów. Otrzymane preparaty sklasyfikowałem na cztery grupy: HFAU (zawierający tylko centra kwasowe Brønsteda i Lewisa), Cu(x)HFAU

powstały w wyniku impregnacji handlowego zeolitu HFAU wodnym roztworem azotanu miedzi (zawierał zarówno centra miedziowe jak i kwasowe). Dalej: NaFAU, otrzymany w wyniku wymiany jonowej próbki referencyjnej wodnym roztworem azotanu sodu (zawierał tylko centra Lewisa) oraz próbki z grupy Cu(x)NaFAU otrzymane na drodze impregnacji NaFAU wodnym roztworem azotanu miedzi (zawierał tylko centra miedziowe i centra kwasowe typu Lewisa). Wartości „x" odpowiadały wagowej zawartości procentowej miedzi w badanych preparatach zeolitowych.

W określeniu natury centrów miedziowych pomocne były pomiary sorpcji CO (dla Cu^{+}) oraz NO (dla Cu^{2+}) na wszystkich otrzymanych preparatach miedziowych. Wyniki badań w podczerwieni wykazały, że postać chemiczna miedzi obecnej w zeolitach bardzo silnie zależała od warunków preparatyki badanych materiałów. I w ten sposób: w próbkach otrzymanych z tzw. serii protonowej (czyli z HFAU), miedź obecna była głownie w postaci kationów Cu^{+} w pozycjach wymiennych. Wzrost zawartości miedzi prowadził do współwystępowania kationów Cu^{+} w formie tlenkowej oraz Cu^{2+} w pozycjach wymiennych. Z kolei, w przypadku próbek otrzymanych z tzw. serii sodowej (czyli NaFAU), zawartość kationów miedziowych w formie tlenkowej (zarówno dla Cu^{+} oraz Cu^{2+}) była wyższa niż miedzi w pozycjach wymiennych

Kolejnym etapem badań było określenie redukowalności (czyli podatności na redukcję wodorem) poszczególnych typów centrów miedziowych w zmiennej temperaturze: od pokojowej do 500°C z równoczesnym monitorowaniem postaci chemicznej miedzi spektroskopią w podczerwieni z zastosowaniem cząsteczek-sond NO i CO. Okazało się, że redukcja katalizatora miedziowego wodorem prowadziła do generowania dodatkowych centrów kwasowych, co potwierdzono wykonując pomiary w podczerwieni z amoniakiem jako cząsteczką sondą. Badania kinetyki redukcji dostępnych centrów miedziowych pokazały, że kolejność redukcji poszczególnych rodzajów miedzi zmienia się w następującym porządku: $Cu^{+}_{oxide} > Cu^{2+}_{exch.} > Cu^{2+}_{oxide} > Cu^{+}_{exch.}$.

W dalszych etapach uprzednio otrzymane i scharakteryzowane pod kątem właściwości fizykochemicznych preparaty zeolitowe o strukturze fojazytu badane były jako katalizatory. W reakcjach, w których substratem był furfural lub etanol wykazano, że katalizator NaFAU, który zawierał wyłącznie centa Lewisa pochodzące od fazy zeolitowej (ugrupowania glinu oraz kationy sodowe) okazał się nieaktywny, co pozwala wykluczyć jakikolwiek udział wspomnianych centrów Lewisa.

W reakcji, w której przetwarzano furfural, zeolit w formie protonowej (HFAU) wykazał wyraźny stopień konwersji furfuralu (33%) z wydajnością do furanu wynoszącym 16%. Niemniej, furfural ulegał znacznej polimeryzacji na centrach protonowych, co prowadziło do węglowania użytego katalizatora. Efekt ten wzrastał wraz z temperaturą reakcji, dlatego w tym autoreferacie skupiłem się na wynikach testów katalitycznych w temperaturze 300 °C.
W przypadku zastosowania preparatu zeolitowego zawierającego zarówno centra kwasowe typu Brønsteda jak i redoksowe centra miedziowe (Cu_2HFAU), obserwowano zarówno wyższą konwersję furfuralu (73%) jaki również wydajność do furanu (22%) oraz pojawienie się 2-metylofuranu pośród produktów (1%). Dla porównania, katalizator pozbawiony centrów protonowych, ale zawierający centra miedziowe (Cu_2NaFAU) wykazał porównywalne właściwości katalityczne w stosunku do jego odpowiednika powstałego z formy protonowej zeolitu (Cu_2HFAU): konwersja furfuralu oraz wydajności do furanu i 2-metylofuranu wynosiły odpowiednio: 53%, 10% oraz 2%. Jak widać, obecność miedzi w katalizatorach prowadzi do wyższej konwersji furfuralu oraz pojawienie się 2-metylofuranu na skutek uwodornienia furfuralu. Co ciekawe, jednoczesnym skutkiem obecności miedzi w stosowanych preparatach zeolitowych jest zwiększenie węglowania katalizatorów. Szczególnie zastanawiające jest silne tworzenie depozytu węglowego na katalizatorze miedziowym, niezawierającym centrów protonowych (Cu_2NaFAU), bowiem zjawisko

węglowania katalizatora wynikające w tym przypadku z polimeryzacji furfuralu powinno zachodzić w obecności centrów kwasowych typu Brønsteda. Ponadto, samo występowanie dekarbonylacji furfuralu do furanu na katalizatorach miedziowych (w szczególności dla Cu_2NaFAU) wydaje się być nieoczywiste i wskazuje na aktywność centrów kwasowych. W rozwiązaniu tego problemu z pomocą przychodzą wyniki wspomnianych już badań, gdzie wykazano, że w zeolitach na bazie HFAU oraz NaFAU zawierających miedź w zróżnicowanej postaci (tlenkowej i wymiennej kationowej) na skutek traktowania wodorem dochodziło do redukcji tejże miedzi do formy metalicznej (Cu^o) oraz powstawania centrów protonowych zgodnie z reakcjami: $2Cu^+ + H_2 = 2Cu^0 + 2H^+$ oraz $Cu^{2+} + H_2 = Cu^0 + 2H^+$.
Wobec powyższych rozważań, podjąłem decyzję o zbadaniu wpływu obecności aktywacji wodorem preparatów zeolitowych z serii Cu(x)HFAU przed rozpoczęciem właściwego testu katalitycznego, z jednoczesnym zaznaczeniem, że we wszystkich przypadkach wodór obecny był pośród reagentów w reakcji katalitycznej. Obecność aktywacji wodorem badanych katalizatorów przed rozpoczęciem reakcji testowej nie miała wpływu na stopień konwersji furfuralu, niemniej, doprowadziła do wzrostu wydajności furanu (i tym samym spadku tworzenie depozytu węglowego przy stałej konwersji furfuralu) oraz do obniżenia wydajności 2-metylofuranu. Otrzymane wyniki badań wskazują na wzrost udziału centrów protonowych w konwersji furfuralu na skutek zastosowania aktywacji wodorem preparatów zeolitowych przed rozpoczęciem testów katalitycznych. Podsumowując, to właśnie protonowe centra kwasowe są głównie odpowiedzialne za właściwości katalityczne miedziowych preparatów zeolitowych opartych na fojazycie w omawianej reakcji.

Z kolei badania reakcji odwadniania i utleniania etanolu prowadzone były na drodze sorpcji etanolu w temperaturze pokojowej i nagrywane w podczerwieni. Następnie podnoszono temperaturę układu „etanol-zeolit miedziowy" do 100 ^oC, 180 ^oC, 240 ^oC oraz 300 ^oC. Po osiągnięciu każdej z tych temperatur, po upływie założonego przez nas czasu (30 minut), układ chłodzono do temperatury pokojowej. Po osiągnięciu najwyższej temperatury pomiaru (czyli po reakcji w 300 ^oC), układ chłodzono dodatkowo do temperatur, w których prowadzono sorpcje CO i NO, mające na celu wyjaśnić jak reakcja miedziowych zeolitów z etanolem wpłynęła na zawartości centrów miedziowych Cu^+ oraz Cu^{2+}. Wyniki badań transformacji etanolu na katalizatorach zeolitowych, monitorowane w podczerwieni prowadziły do następujących wniosków: i) Na zeolicie w formie protonowej (niezawierającego miedzi), w obecności centrów kwasowych typu Brønsteda doszło do odwodnienia etanolu do wody i etenu, przy czym dalej eten ulegał polimeryzacji. ii) Na zeolicie miedziowym, otrzymanym z formy protonowej fojazytu miało miejsce odwodnienie etanolu do etenu i wody. Tym razem, nie dochodziło do polimeryzacji etenu ze względu na wiązanie pomiędzy etenem a jonami miedzi Cu^+, co ochroniło eten przed atakiem protonów. iii) Na zeolicie miedziowym, otrzymanym z formy sodowej fojazytu dochodziło do utleniania etanolu do aldehydu octowego, a wyższych temperaturach także do octanów. iv) Etanol był utleniany do aldehydu octowego przez kationy miedziowe Cu^{2+} a także prawdopodobnie przez kationy Cu^+ w postaci tlenkowej. Przy czym, Cu^+_{ox} był odpowiedzialny za dalsze utlenianie acetaldehydu do octanów. v) Związki miedzi obecne w zeolicie pełniły rolę donorów tlenu w prowadzonej reakcji. vi) Zeolity miedziowe badane w reakcji utleniania etanolu nie pełniły roli katalizatorów, ponieważ zmieniała się ich postać chemiczna. Były one zatem reagentami.

Z działalności naukowej o tej tematyce powstały cztery publikacje w Molecules (2019-2021) oraz łącznie sześć wystąpień ustnych i posterowych na konferencjach zarówno krajowych, jak i międzynarodowych.

7.1.5. Materiały wybuchowe oparte na ANFO.

W ramach wielostronnej współpracy od 2016 roku z Wydziałem Inżynierii Lądowej i Gospodarki Zasobami Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie oraz Jednostką Oceny Zgodności w Mikołowie (podlegającą pod Główny Instytut Górnictwa w Katowicach) jak również dodatkowo od 2019 roku z Wydziałem Nauk Przyrodniczych i Matematyki Uniwersytetu Banja Luka w Bośni i Hercegowinie prowadzimy wspólne badania nad materiałami wybuchowymi opartymi na ANFO. Praca naukowa związana z tym tematem obejmowała syntezy, szeroko rozumianą charakterystykę fizykochemiczną począwszy od krystaliczności, struktury, morfologii, porowatości, właściwości termicznych i skończywszy na testach detonacyjnych oraz symulacjach właściwości wybuchowych różnie modyfikowanych materiałów wybuchowych.

Wybór tego typu materiałów wybuchowych wynikał z ich prostoty wykonania, dobrych właściwości strzałowych oraz pokojowego zastosowania w przemyśle górniczym czy też robotach rozbiórkowych. Z tych powodów, materiały wybuchowe oparte na ANFO są idealnymi kandydatami do wstępnych badań, które otworzą drogę do bardziej zaawansowanych technologii, poświęconych bardziej złożonym materiałom wybuchowym, jak chociażby dynamity czy materiały wybuchowe zawierające stężony nadtlenek wodoru.

W dotychczasowej działalności naukowej z tej tematyki, badano wpływ pochodzenia saletry amonowej (jej porowatość i granulację), rodzaj oleju napędowego, wpływ dodatków innych paliw (w tym alkoholi, węgla aktywnego, węgla drzewnego oraz paliw bezwęglowych w postaci proszków metalicznych) jak również wpływ dodatków innych modyfikatorów w postaci, takich jak SiO_2 i zeolity Y. Prowadzono także prace nad emulsyjnymi materiałami wybuchowymi na bazie roztworów saletrzano-mocznikowych.

Otrzymane wyniki badań skłaniają do dalszej aktywności naukowej w tej tematyce. Zostały one opublikowane w artykułach w Przemyśle Chemicznym (lata 2016-2019), w Microchemical Journal (2019), Energies (lata 2020-2021) oraz w Materials w 2022 roku **[H7]** jak również pięciokrotnie przedstawione zostały w formie ustnej głównie na konferencjach międzynarodowych.

7.1.6. Hydrożele polimerowe.

W latach 2018-2020 współpracowałem z Wydziałem Technologii Żywności Uniwersytetu Rolniczego im. Hugona Kołłątaja w Krakowie. Brałem udział w badaniach nad hydrożelami na bazie wysokometylowanych polimerów pektynowych i akrylowych jak również hydrożeli opartych na karboksymetylowanej skrobii i kwasie poliakrylowym. Moja rola polegała na określaniu właściwości strukturalnych takich układów z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni. Ta działalność naukowa udokumentowana została w postaci dwóch artykułów naukowych w czasopiśmie Polymers w 2019 oraz 2020 roku.

7.1.7. Związki metaloorganiczne do zastosowań medycznych.

Od 2020 roku do chwili obecnej biorę udział w badaniach poświęconych zastosowaniu związków metaloorganicznych (MOFów) jako nośników leków lub absorberów toksyn. Przykładowo, opracowano zdefektowany MOF o strukturze UiO-66 jako nośnik difosforanu chlorochiny (będącego lekiem na malarię), o wydłużonym czasie uwalniania do organizmu, co obniżało kardiotoksyczność prowadzącą do wad rozwojowych i arytmii serca. Z kolei, zastosowanie linkera zawierającego grupy aminowe w UiO-66 zawierającym cyrkon prowadziło do otrzymania układów mieszanych UiO-66-NH_2, o zmiennej zawartości grup aminowych, które mogłyby być zastosowane jako absorbery toksyn mocznicowych dla pacjentów z ostrą niewydolnością nerek, stosujących hemodializę. Cyrkonowe MOFy o strukturach UiO-66 oraz Nu-1000 opracowane zostały również jako układy do usuwania mefedronu (jako przedstawiciela substancji psychoaktywnych) z żywych organizmów. Stopniowy charakter pochłaniania mefedronu przez układy MOFowe pozwoliłyby na

uniknięcie efektu odstawienia u osób uzależnionych, związanego m.in. ze stanami lękowymi, depresją czy też problemami trawiennymi.

Moja rola w tych badaniach sprowadza się do badań strukturalnych otrzymanych układów opartych na związkach metaloorganicznych metodą dyfrakcji fal rentgenowskich jak również charakterystyką centrów metalicznych z zastosowaniem adsorpcji cząsteczek-sond monitorowanej w podczerwieni.

Obecne badania prowadzone są w szerokiej współpracy pomiędzy Wydziałem Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej, Uniwersytetem Medycznym w Lublinie, Instytutem Katalizy i Fizykochemii Powierzchni Polskiej Akademii Nauk w Krakowie, Instytutem Mechaniki Górotworu Polskiej Akademii Nauk w Krakowie, Małopolskim Centrum Biotechnologii w Krakowie, Wydziałem Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie, Wydziałem Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, Instytutem Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk w Gliwicach oraz TM LABS Sp. z o.o. w Krakowie.

Z dotychczasowej działalności naukowej z tej tematyki powstały trzy artykuły naukowe: dwa w ACS Applied Materials and Interfaces (2021) oraz jedno w Microporous and Mesoporous Materials (2023).

7.2. Nagrody i wyróżnienia.

2006-2010 Stypendium naukowe za bardzo dobre wyniki w nauce na Wydziale Energetyki i Paliw Akademii Górniczo-Hutniczej im. St. Staszica w Krakowie.

2012-2015 Dodatek do podstawowego stypendium doktoranckiego za dobre i bardzo dobre wyniki egzaminów przeprowadzonych na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej im. St. Staszica w Krakowie.

2018 – Złoty medal za wynalazek zatytułowany „Cu – zeolite based catalyst prepared by sonochemical method for selective catalytic reduction of NO_x" podczas Międzynarodowej Wystawy Wynalazków „Seoul International Invention Fair 2018" w dniach 6 - 9 grudnia 2018 w Seulu, zorganizowanej przez Koreańskie Stowarzyszenie Promocji Wynalazków.

2019 – Nagroda Rektora AGH za monografię pt. „Research on morphology and topology of ANFO based on various types of oxygen components" (monografia napisana w języku angielskim).

Od 2018 – obecnie Coroczna nagroda Dyrektora Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. J. Habera Polskiej Akademii Nauk za wyróżniającą się aktywność naukową (na podstawie corocznej oceny pracowników).

7.3. Plany naukowe.

W najbliższej przyszłości planuję pracę naukową nad dwoma nurtami badawczymi, w których zamierzam odgrywać rolę lidera. Ponadto zabiegam o pozyskanie doktorantów oraz magistrantów, co pozwoliłoby mi na stworzenie grupy specjalizującej się w realizowanej przeze mnie pracy naukowej. W związku z tym, aplikuję o finansowanie obu proponowanych poniżej kierunków badań ze źródeł zewnętrznych z Narodowego Centrum Nauki.

7.3.1. Sonochemicznie przygotowane mezoporowate układy zeolitowe jako katalizatory do przetwórstwa furfuralu.

Przetwarzanie furfuralu ma duże znaczenie w przemyśle chemicznym. Furfural jest prekursorem w syntezie polimerów, żywic, klejów, paliw, powłok, barwników, antybiotyków, rozpuszczalników i wielu innych cennych związków chemicznych o zastosowaniach przemysłowych. Wybór reakcji przetwarzania furfuralu implikuje szeroki wachlarz produktów, których zawartość zależy od rodzaju reakcji (utlenianie, redukcja, dekarbonylacja furfuralu), właściwości fizykochemicznych katalizatorów (granulacja, porowatość, rodzaj,

rozkład i stężenie centrów aktywnych) oraz warunki reakcji (ciśnienie, temperatura, czas kontaktu, skład chemiczny reagentów itp.).

Przedmiotem planowanych badań jest zastosowanie sonochemicznie przygotowanych mezoporowatych zeolitów o strukturze MFI, MOR i BEA (z miedzią lub bez) jako multifunkcjonalnych katalizatorów do przetwarzania furfuralu. ***Hipotetyczna multifunkcjonalność przygotowanych katalizatorów opiera się na możliwości generowania określonego produktu z wybraną selektywnością i wydajnością na poszczególnym typie centrum aktywnego (redoks lub kwasowe).***

Na przykład, jeśli chcemy wyprodukować furan, możemy użyć zeolitu zawierającego tylko centra kwasowe Brønsteda. W tym przypadku zachodzi dekarbonylacja furfuralu do furanu. Z kolei jeśli chcemy otrzymać alkohol furfurylowy (FA), alkohol tetrahydrofurfurylowy (THFA), 2-metylofuran (MF) lub 2-metylotetrahydrofuran (MTHF) poprzez uwodornienie furfuralu, a także kwas fuorowy (poprzez utlenienie furfuralu), wtedy możemy użyć zeolitu zawierającego centra miedziowe. ***Zastosowanie ultradźwięków podczas osadzania centrów aktywnych miedzi na nośniku zeolitowym poprawia dystrybucję miedzi i może wpływać na jej postać chemiczną. W konsekwencji postać związków miedzi może determinować rodzaj otrzymanego produktu oraz jego selektywność i wydajność.***

Kolejnym czynnikiem mającym wpływ na przetwórstwo furfuralu jest porowatość stosowanych katalizatorów. ***Większy rozmiar kanałów i porów*** obecnych w nośniku zeolitowym ***powinien zwiększać konwersję furfuralu i selektywność do wybranych produktów.*** Generowanie większych porów odbywać się będzie poprzez bezpośrednie działanie ultradźwiękami na prekursor żelu przed krystalizacją zeolitów w warunkach hydrotermalnych. ***Spodziewam się, że czas ekspozycji żelu na działanie ultradźwięków powinien pozwolić na dostosowanie wielkości porów*** w tak przygotowanych zeolitach. Oczekiwania te zostały wstępne potwierdzone ***na podstawie wyników badań przeprowadzonych w ramach Działania Naukowego Miniatura [M]***, w których stwierdziłem, że wielkość mezoporów generowanych w zeolitach o strukturze fojazytu zwiększała się wraz z czasem obróbki ultradźwiękowej żelu prekursorowego przed hydrotermalną syntezą zeolitu.

W syntezie i zastosowaniu mezoporowatych zeolitów w zaproponowanej reakcji pojawiają się pytania, wątpliwości i wyzwania, które należy rozstrzygnąć. Jednym z nich jest pytanie, czy (jeśli tak, to w jaki sposób?) działanie ultradźwiękami na żel zeolitowy wpływa na szablon organiczny (stosowany jako składnik strukturotwórczy i porotwórczy dla zeolitów typu MFI, BEA i MOR)? Czy taki żel nadal nadaje się do użytku? Aby odpowiedzieć na te pytania, wszystkie przygotowane i starzone żele poddane zostaną badaniom rozmiarów i kształtów nanocząstek przed i po działaniu ultradźwiękami. Planuję również określić zależność pomiędzy oddziaływaniem ultradźwięków na żel a potencjalnym mechanizmem powstawania mezoporów w przygotowywanych układach zeolitowych. Innym wyzwaniem jest odpowiedź na pytanie jak czas wspomaganego ultradźwiękami osadzania fazy aktywnej miedzi na nośniku zeolitowym wpływa na formę miedzi i jak kontrolować selektywność do pożądanego produktu przez określoną postać chemiczną miedzi. Istotne jest również przeprowadzenie optymalizacji wielkości porów i kanałów w nośnikach zeolitowych i umiejętne powiązanie jej z określonym rodzajem aktywnych form miedzi w celu uzyskania określonego produktu o najwyższej selektywności i wydajności. Poważne wyzwanie dotyczy również potencjalnego współistnienia protonowych centrów kwasowych i centrów aktywnych miedziowych. Szczególnie warto zbadać, czy możliwe jest wygenerowanie mezoporowatego katalizatora na bazie zeolitu zawierającego TYLKO jeden gatunek miedzi odpowiedzialny za jeden produkt. Problem ten nie występuje w przypadku zeolitu pozbawionego miedzi, dla którego furfural ulega dekarbonylacji do furanu. Kolejne wyzwania dotyczą potencjalnego

występowania niepożądanych reakcji ubocznych, takich jak otwarcie pierścienia, polimeryzacja, alkilowanie itp.

7.3.2. Zeolity o strukturze fojazytu oraz MFI jako modyfikatory materiałów wybuchowych na bazie ANFO. Teoria i eksperyment.

Przedmiotem planowanych badań jest zastosowanie różnie modyfikowanych zeolitów fojazytowych oraz ZSM-5 jako szczególnie atrakcyjnych modyfikatorów materiałów wybuchowych mieszaninowych typu ANFO. Podstawowy charakter badań ma za zadanie zrozumienie mechanizmów zjawisk leżących u podstaw procesów o wysokim charakterze aplikacyjnym. Do pracy naukowej w tej tematyce skłoniły mnie wstępne wyniki badań, które opublikowałem w jednej z prac wchodzących do zbioru osiągnięć habilitacyjnych [H7].

W zaproponowanych badaniach główną hipotezą jest wskazanie, że zeolity mogą być stosowane jako wielofunkcyjne modyfikatory, których dodatek prowadzi do poprawy właściwości detonacyjnych ANFO. Ta wielofunkcyjność zeolitów wynika z ich składu chemicznego i trójwymiarowej struktury. Zeolity składają się między innymi z krzemu, glinu i tlenu oraz dodatkowo mogą zawierać szablon organiczny (pełniący rolę strukturo i porotwórczą). Ponadto, budowa chemiczna zeolitów pozwala również na wprowadzenie szerokiej gamy innych pierwiastków. Zeolity pełnią więc rolę nośników modyfikatorów nieorganicznych a także związków organicznych.

Na przykład glin, szablon organiczny, a nawet wprowadzone atomy metali-gości w pozaszkieletowych pozycjach zeolitu pełnią rolę składnika palnego (czyli paliwa dla materiałów wybuchowych), co może również zmienić bilans tlenowy materiału wybuchowego, prowadząc do zmian efektów energetycznych towarzyszących detonacji, takich jak ciśnienie, temperatura, prędkość detonacji, czy też ciepło lub siła wybuchu.

Z kolei obecność krzemu (połączonego z tlenem) w zeolitach można traktować jako materiał inertny, który mógłby pochłonąć część energii wybuchu, a tym samym mógłby zmniejszyć m.in. ciepło i siłę wybuchu. Wydaje się zatem, że stosunek Si/Al może mieć decydujący wpływ na zastosowanie zeolitów jako modyfikatorów właściwości detonacyjnych ANFO.

Ze względu na zdolności jonowymienne zeolitów, ***zaproponowałem również badania mające na celu zaimplementowanie zeolitów zawierających miedź (Cu-FAU oraz Cu-ZSM-5) jako modyfikatorów ANFO pod względem sterowania składu chemicznego gazów postrzałowych. Na podstawie dostępnej literatury wiadomo, że zeolity zawierające miedź mogą być stosowane jako katalizatory DeNO$_x$. Tak więc można spodziewać się, że zeolity miedziowe byłyby bardzo dobrymi materiałami do redukcji toksycznych gazów postrzałowych powstających w wyniku detonacji materiału wybuchowego.*** Zaplanowałem impregnację zeolitów miedzią w obecności/braku ultradźwięków, co może wpływać na postać chemiczną miedzi i tym samym determinować skład chemiczny gazów postrzałowych powstających w obecności zeolitu, zawierającego miedź w konkretnej postaci.

Nieznany pozostaje także wpływ obecności różnie modyfikowanych zeolitów na mechanizm detonacji. Nie jest to możliwe na drodze eksperymentalnej ze względu na bardzo krótki czas detonacji (poniżej 1 ms), dlatego zaplanowałem przeprowadzenie obliczeń termodynamicznych. ***Kluczowym wyzwaniem jest określenie szczegółowej roli każdego pierwiastka w zeolicie na zmianę mechanizmu detonacji ANFO***. Zastosowanie symulacji pozwoli również na bezpośrednie porównanie wartości eksperymentalnych i teoretycznych określających właściwości detonacyjne badanych materiałów wybuchowych na bazie ANFO.

Ostatnim, ale nie mniej ważnym celem zaprojektowanych badań jest znalezienie bezpośredniej korelacji pomiędzy podstawowymi właściwościami fizykochemicznymi przygotowanych próbek ANFO a ich właściwościami wybuchowymi. ***W zaplanowanych przeze mnie badaniach, wszystkie parametry detonacyjne otrzymanych przeze mnie materiałów wybuchowych określone zostaną zarówno na drodze eksperymentalnej jak również symulacji.*** W celu rozszerzenia badań eksperymentalnych o charakterystykę

ciśnienia, temperatury jak również ciepła detonacji, nawiązałem współpracę z Wydziałem Chemii Politechniki Śląskiej w Gliwicach wiosną 2023 roku.

PODPIS ZAUFANY
ŁUKASZ
KUTERASIŃSKI
30.08.2023 20:07:34 [GMT+2]
Dokument podpisany elektronicznie podpisem zaufanym

[redacted]
.....
(podpis wnioskodawcy)

Wykaz osiągnięć naukowych albo artystycznych, stanowiących znaczny wkład w rozwój określonej dyscypliny

I. WYKAZ OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH ALBO ARTYSTYCZNYCH, O KTÓRYCH MOWA W ART. 219 UST. 1. PKT 2 USTAWY

1. Monografia naukowa, zgodnie z art. 219 ust. 1. pkt 2a ustawy; lub
2. **Cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych, zgodnie z art. 219 ust. 1. pkt 2b ustawy**; lub
3. **Wykaz zrealizowanych oryginalnych osiągnięć projektowych, konstrukcyjnych, technologicznych lub artystycznych, zgodnie z art. 219 ust. 1. pkt 2c ustawy.**

Cykl publikacyjny stanowiący osiągnięcia habilitacyjne:

[H1] Ł. Kuterasiński*, G. Kurowski, P. Jeleń, M. Sitarz, P. J. Jodłowski* "Spectroscopic and microscopic studies of Co, Ce and Pd containing gamma alumina prepared via sonochemical impregnation as catalysts for cyclohexene oxidation" J. Mol. Str. 1261 (2022) 132880. (IF=3,84; 5-letni IF=2,97; Punkty MEiN=70; liczba cytowań: 0.

Stworzyłem koncepcję pracy i zaplanowałem badania w zakresie zastosowania sonochemii w syntezie katalizatorów Co, Ce oraz Pd na γ-Al_2O_3; zaplanowałem badania fizykochemiczne i katalityczne w kontekście wpływu zastosowania sonochemii na właściwości fizykochemiczne i katalityczne otrzymanych preparatów; opracowałem szczegóły preparatyki i wykonałem syntezę wszystkich katalizatorów wraz z opisem części poświęconej syntezie preparatów; wykonałem pomiary XRD, BET, oraz sorpcji CO w podczerwieni wraz opisem tych badań w części eksperymentalnej; brałem aktywny udział w dyskusji i konkluzji wszystkich prezentowanych wyników badań; wykonałem przegląd literaturowy, napisałem manuskrypt oraz brałem aktywny udział w jego edycji; byłem współautorem rysunków oraz przeprowadziłem cały proces redakcyjny i przygotowałem wszystkie odpowiedzi dla recenzentów.

[H2] Ł. Kuterasiński*, W. Rojek, M. Gackowski, M. Zimowska, P.J. Jodłowski, "Sonically modified hierarchical FAU-type zeolites as active catalysts for the production of furan from furfural", Ultrason. Sonochem. 60 (2020) 104785. (IF=7,49; 5-letni IF=7,56; Punkty MEiN=140; liczba cytowań: 6 (bez autocytowań: 3).

Stworzyłem w całości koncepcję pracy oraz zaplanowałem wszystkie badania; opracowałem i wykonałem preparatykę materiałów oraz przeprowadziłem badania XRD, BET, sorpcje cząsteczek-sond monitorowane w podczerwieni (CO-IR, NH_3-IR); wykonałem przegląd literaturowy; napisałem artykuł oraz brałem aktywny udział w jego edycji; dokonałem opisów części badawczych poświęconych syntezie preparatów oraz badaniom ICP-OES, XRD, BET oraz badaniom kwasowości w podczerwieni (sorpcja amoniaku i CO); brałem aktywny udział w dyskusji i konkluzji wszystkich przedstawionych wyników badań, byłem autorem zdecydowanej większości rysunków, przeprowadziłem cały proces redakcyjny i przygotowałem wszystkie odpowiedzi dla recenzentów.

[H3] Ł. Kuterasiński*, U. Filek, M. Gackowski, M. Zimowska, M. Ruggiero-Mikołajczyk, P. J. Jodłowski, "Sonochemically prepared hierarchical MFI-type zeolites as active catalysts for catalytic ethanol dehydration", Ultrason. Sonochem., 74 (2021) 105581. (IF=9,34; 5-letni IF=7,56; Punkty MEiN=140; liczba cytowań: 8 (bez autocytowań: 7).

Stworzyłem w całości koncepcję pracy oraz zaplanowałem wszystkie badania; opracowałem i wykonałem preparatykę materiałów; wykonałem badania XRD oraz sorpcje cząsteczek-sond monitorowane w podczerwieni (CO-IR, NH_3-IR); dokonałem przeglądu literaturowego; napisałem artykuł oraz brałem aktywny udział w jego edycji; dokonałem opisów części badawczych poświęconych syntezie preparatów, badaniom ICP-OES, XRD oraz badaniom kwasowości w podczerwieni (sorpcja amoniaku i CO); brałem aktywny udział w dyskusji i konkluzji wszystkich przedstawionych wyników badań; byłem autorem zdecydowanej większości rysunków oraz przeprowadziłem cały proces redakcyjny i przygotowałem wszystkie odpowiedzi dla recenzentów.

[H4] Ł. Kuterasiński*, U. Filek, M. Zimowska, B. D. Napruszewska, M. Gackowski, P. J. Jodłowski „Ultrasonically prepared mesoporous zeolites with faujasite type structure as catalysts for the production of diethyl ether and ethylene from ethanol", Mater. Res. Bull. 147 (2022) 111652. (IF=5,60; 5-letni IF=4,32; Punkty MEiN=100; liczba cytowań: 4 (bez autocytowań: 4).

Stworzyłem koncepcję całej pracy oraz zaplanowałem wszystkie badania; opracowałem i wykonałem preparatykę materiałów oraz przeprowadziłem badania XRD, BET, sorpcję amoniaku w podczerwieni (NH_3-IR); dokonałem przeglądu literaturowego; napisałem artykuł oraz brałem aktywny udział w jego edycji; dokonałem opisów części badawczych poświęconych syntezie preparatów, charakterystyce XRD, BET oraz badaniom kwasowości w podczerwieni (sorpcja amoniaku); brałem aktywny udział w dyskusji i konkluzji wszystkich przedstawionych wyników badań; byłem autorem zdecydowanej większości rysunków oraz przeprowadziłem cały proces redakcyjny i przygotowałem wszystkie odpowiedzi dla recenzentów.

[H5] N. Sobuś, B. Michorczyk, M. Piotrowski, **Ł. Kuterasiński**, D. K. Chlebda, J. Łojewska, R. J. Jędrzejczyk, P. Jodłowski, Piotr Kuśtrowski, I. Czekaj*, "Design of Co, Cu and Fe-BEA zeolite catalysts for selective conversion of lactic acid into acrylic acid", Catal. Lett. 149 (2019) 3349. (IF=2,48; 5-letni IF=2,81; Punkty MEiN=70; liczba cytowań: 9 (bez autocytowań: 8).

Opracowałem szczegóły preparatyki i wykonałem syntezę materiałów z zastosowaniem sonochemii; wykonałem badania, analizy, interpretacje, dyskusje wyników oraz opisy dotyczące dyfrakcji fal rentgenowskich (XRD), niskotemperaturowej sorpcji azotu (BET), pomiarów sorpcji amoniaku monitorowanej w podczerwieni (NH_3-IR) oraz spektroskopii DR UV-Vis. Brałem czynny udział w dyskusji wszystkich pozostałych prezentowanych wyników badań eksperymentalnych.

[H6] P. J. Jodłowski*, I. Czekaj*, P. Stachurska, **Ł. Kuterasiński**, L. Chmielarz, R. J. Jędrzejczyk, P. Jeleń, M.Sitarz, S. Górecka, M. Mazur, I. Kurzydym, "Experimental and Theoretical Studies of Sonically Prepared Cu–Y, Cu–USY and Cu–ZSM-5 Catalysts for SCR deNOx", Catalysts 11 (2021) 824. (IF=4,50; 5-letni IF=4,64; Punkty MEiN=100; liczba cytowań: 9 (bez autocytowań: 7).

Wykonałem przegląd literaturowy. Opracowałem szczegóły preparatyki i wykonałem syntezę wszystkich materiałów; wykonałem badania, analizy, interpretacje, dyskusje wyników oraz opisy dotyczące dyfrakcji fal rentgenowskich (XRD) oraz niskotemperaturowej sorpcji azotu (BET). Brałem aktywny udział w poprawie artykułu względem uwag recenzenckich. Brałem czynny udział w dyskusji wszystkich pozostałych prezentowanych wyników badań eksperymentalnych.

[H7] Ł. Kuterasiński*, A. Wojtkiewicz, M. Sadowska, P. Żeliszewska, B. D. Napruszewska, M. Zimowska, M. Pytlik*, A. Biessikirski*, "Variously modified zeolite Y as a modifier of ANFO-type explosives" Materials 15 (2022) 5855. (IF=3,75; 5-letni IF=4,04; Punkty MEiN=140; liczba cytowań: 1 (bez autocytowań: 1).

Współtworzyłem koncepcję pracy (byłem pomysłodawcą zastosowania zeolitów jako modyfikatorów ANFO, opracowałem szczegóły metod modyfikacji dodatków zeolitowych w kontekście syntez próbek ANFO), zaplanowałem wszystkie badania fizykochemiczne (bez badań detonacyjnych i obliczeń termodynamicznych); dokonałem opisów części badawczych poświęconych syntezie materiałów jak również badaniom XRD oraz FT-IR; wykonałem większość syntez materiałów (w szczególności z zastosowaniem sonochemii); wykonałem pomiary XRD oraz FTIR; byłem autorem rysunków XRD, FTIR oraz TG/DSC, napisałem w całości artykuł i brałem aktywny udział w jego edycji; brałem aktywny udział w dyskusji i konkluzji wszystkich przedstawionych wyników badań (łącznie z testami detonacyjnymi i obliczeniami termodynamicznymi) oraz przeprowadziłem w całości proces redakcyjny i przygotowałem wszystkie odpowiedzi dla recenzentów.

Osiągnięcia projektowe:

[M] Działanie naukowe „Miniatura-3" nr 2019/03/X/ST4/00149, finansowane przez Narodowe Centrum Nauki pt. „Ultradźwiękowa synteza zeolitów o strukturze fojazytu jako katalizatorów do reakcji dekarbonylacji furfuralu do furanu" (realizowane w latach 2019-2021). ***Kierownik i wykonawca:* Ł. Kuterasiński**

Stworzyłem w całości koncepcję oraz zaplanowałem wszystkie badania; opracowałem i wykonałem preparatykę wszystkich materiałów oraz przeprowadziłem badania XRD, BET, sorpcje cząsteczek-sond monitorowane w podczerwieni, wykonałem samodzielnie analizę i dyskusję wszystkich badań fizykochemicznych, byłem autorem rysunków oraz przeprowadziłem cały proces redakcyjny wniosku i raportu do Narodowego Centrum Nauki.

II. WYKAZ AKTYWNOŚCI NAUKOWEJ ALBO ARTYSTYCZNEJ

1. Wykaz opublikowanych monografii naukowych (z zaznaczeniem pozycji niewymienionych w pkt I.1).

1. A. Biessikirski, **Ł. Kuterasiński** *"Research on morphology and topology of ANFO based on various types of oxygen components"*, Wydawnictwo AGH, Kraków 2018. [ISBN 978-83-66016-43-9].

2. Wykaz opublikowanych rozdziałów w monografiach naukowych.

NIE DOTYCZY

3. Wykaz członkostwa w redakcjach naukowych monografii.

NIE DOTYCZY

4. Wykaz opublikowanych artykułów w czasopismach naukowych (z zaznaczeniem pozycji niewymienionych w pkt I.2).

4.1. Wykaz artykułów opublikowanych po uzyskaniu stopnia doktora (niewchodzące w skład osiągnięć habilitacyjnych: * - autor korespondencyjny**).**

1. A. Biessikirski*, **Ł. Kuterasiński**, J. Pyra, M. Dworzak *"Porównanie właściwości saletry amonowej wykorzystywanej w nawozach mineralnych i w produkcji materiałów wybuchowych"* Przem. Chem. 95/7 (2016) 1000.

2. A. Biessikirski*, **Ł. Kuterasiński**, J. Pyra, M. Dworzak *"Porównanie właściwości materiałów wybuchowych emulsyjnych otrzymanych z wodnych roztworów saletry amonowej"* Przem. Chem. 96/3 (2017) 571.

3. P. Jodłowski*, **Ł. Kuterasiński**, R. J. Jędrzejczyk, D. Chlebda, A. Gancarczyk, S. Basąg, L. Chmielarz *"DeNOx Abatement Modelling over Sonically Prepared Copper USY and ZSM5 Structured Catalysts"* Catalysts 7 (2017) 205.

4. P. Jodłowski*, R. Jędrzejczyk, D. K. Chlebda, A. Dziedzicka, **Ł. Kuterasiński**, A. Gancarczyk, M. Sitarz *"Non-Noble Metal Oxide Catalysts for Methane Catalytic Combustion: Sonochemical Synthesis and Characterisation"* Nanomaterials 7 (2017) 174.

5. P. Stoch*, M. Ciecińska, A. Stoch, **Ł. Kuterasiński**, I. Krakowiak *"Immobilization of hospital waste incineration ashes in glass-ceramic composites"* Ceram. Int. 44 (2018) 728.

6. M. Gackowski, K. Tarach, **Ł. Kuterasiński**, J. Podobiński, S. Jarczewski, P. Kuśtrowski, J. Datka* *„Hierarchical zeolites Y obtained by desilication: Porosity, acidity and catalytic properties"* Microporous Mesoporous Mater. 263 (2018) 282.

7. M. Gackowski*, **Ł. Kuterasiński**, J. Podobiński, B. Sulikowski, J. Datka *"IR and NMR studies of hierarchical material obtained by the treatment of zeolite Y by ammonia solution"* Spectrochim. Acta A 193 (2018) 440.

8. D. K. Chlebda, P. Stachurska, R. J. Jędrzejczyk, **Ł. Kuterasiński**, A. Dziedzicka, S. Górecka, L. Chmielarz, J. Łojewska, M. Sitarz, P. J. Jodłowski* *"DeNOx abatement over sonically prepared iron substituted Y, USY and MFI zeolite catalysts in lean exhaust gas conditions"* Nanomaterials 8 (2018) 21.

9. P.J. Jodłowski*, D.K. Chlebda, R.J. Jędrzejczyk, A. Dziedzicka, **Ł. Kuterasiński**, M. Sitarz *„Characterisation of well-adhered ZrO_2 layers produced on structured reactors using the sonochemical sol–gel method"* Appl. Surf. Sci. 427 (2018) 563.

10. A. Biessikirski*, M. Wądrzyk, R. Janus, J. Biegańska, G. Jodłowski, **Ł. Kuterasiński** *"Badanie ciekłych składników palnych stosowanych w materiałach wybuchowych opartych na azotanie amonu"* Przem. Chem. 97/3 (2018) 457.

11. A. Biessikirski*, **Ł. Kuterasiński**, J. Biegańska, K. Nikolczuk, M. Dworzak *"Wpływ emulgatorów na trwałość matryc wykorzystywanych do produkcji materiałów wybuchowych emulsyjnych"* Przem. Chem. 97/4 (2018) 613.

12. A. Biessikirski*, **Ł. Kuterasiński** *"Właściwości morfologiczne materiałów wybuchowych ANFO otrzymanych z użyciem ciekłych substancji palnych"* Przem. Chem. 97/4 (2018) 587.

13. A. Biessikirski*, **Ł. Kuterasiński** *"Badanie właściwości strukturalnych i morfologicznych materiałów wybuchowych otrzymanych przez dodatek alkoholu do saletry amonowej"* Przem. Chem. 97/10 (2018) 1718.

14. A. Biessikirski*, **Ł. Kuterasiński**, M. Dworzak, J. Pyra, M. Twardosz *"Comparison of structure, morphology, and topography of fertilizer-based explosives applied in the mining industry"* Microchem. J. 144 (2019) 39.

15. M. Gackowski**, Ł. Kuterasiński**, J. Podobiński, J. Datka* *"Hydroxyl Groups Of Exceptionally High Acidity In Desilicated Zeolites Y"* ChemPhysChem *19* (2018) 3372.

16. G. Kowalski*, K. Kijowska, M. Witczak, **Ł. Kuterasiński**, M. Łukasiewicz "*Synthesis and Effect of Structure on Swelling Properties of Hydrogels Based on High Methylated Pectin and Acrylic Polymers"* Polymers 11 (2019) 114.

17. M. Gackowski*, K. Tarach, **Ł. Kuterasiński**, J. Podobiński, B. Sulikowski, J. Datka *"Spectroscopic IR and NMR studies of hierarchical zeolites obtained by desilication of*

zeolite Y: Optimization of the desilication route". Microporous Mesoporous Mater. 281 (2019) 134.

18. M. Gackowski, **Ł. Kuterasiński**, J. Podobiński, A. Korzeniowska, B. Sulikowski*, J. Datka* *"Hierarchical zeolite mazzite: Physicochemical properties and α-pinene isomerization"* Appl. Catal. A 578 (2019) 53.

19. A. Biessikirski*, Ł. Kuterasiński, M. Dworzak, J. Pyra, M. Twardosz *„Weryfikacja struktury matryc materiałów emulsyjnych otrzymanych z wodnych roztworów saletry amonowej oraz mieszaniny azotanu (V) amonu z wodnym roztworem saletry amonowej"* Przem. Chem. 98/4 (2019) 526.

20. A. Biessikirski*, M. Ziąbka, M. Dworzak, **Ł. Kuterasiński**, M. Twardosz *„Wpływ dodatków metalicznych na właściwości morfologiczne oraz ciepło wybuchu nieidealnych materiałów wybuchowych"* Przem. Chem. 98/6 (2019) 928.

21. **Ł. Kuterasiński*,** K. Dymek, P. J. Jodłowski* *„Sonically modified zeolites with MFI and USY type structure as catalysts for methane combustion. Preparation and physicochemical characterization"* Sci. Tech. Innov. 6/3 (2019) 11-18.

22. **Ł. Kuterasiński**, J. Podobiński, D. Rutkowska-Żbik, J. Datka* "*IR Studies of the Cu Ions in Cu-Faujasites"* Molecules 24 (2019) 4250.

23. **Ł. Kuterasiński*,** P. Bochioch, K. Dymek, R. J. Jędrzejczyk, D. K. Chlebda, J. Łojewska, M. Sitarz, G. Kurowski, P. Jeleń, P. J. Jodłowski* *"Spectroscopic studies of MFI and USY zeolite layers over stainless steel 316L wire gauze meshes"* Spectrochim. Acta A 230 (2020) 118060.

24. P. J. Jodłowski*, G. Kurowski, K. Dymek, R. J. Jędrzejczyk, P. Jeleń, **Ł. Kuterasiński**, A. Gancarczyk, A. Węgrzynowicz, T. Sawoszczuk, M. Sitarz "*In situ deposition of M(M=Zn; Ni; Co)-MOF-74 over structured carriers for cyclohexene oxidation - Spectroscopic and microscopic characterization"* Microporous Mesoporous Mater. 303 (2020) 110249.

25. A. Biessikirski*, M. Pytlik, **Ł. Kuterasiński**, M. Dworzak, M. Twardosz, B. D. Napruszewska *"Influence of the Ammonium(V) Nitrate Porous Prill Assortments and Absorption Index on Ammonium Nitrate Fuel Oil Blasting Properties"* Energies 13 (2020) 3763.

26. S. G. Atlagic*****, A. Biessikirski***, Ł. Kuterasiński***, M. Dworzak, M. Twardosz, N. Sorogas, J. Arvanitidis, *"On the Investigation of Microstructured Charcoal as an ANFO Blasting Enhancer"* Energies 13 (2020) 4681.

27. A. Biessikirski*****, **Ł. Kuterasiński**, M. Dworzak, M. Twardosz, M. Tatko, B. D. Napruszewska "*On the Influence of the Ammonium Nitrate(V) Provenance on Its Usefulness for the Manufacture of ANFO Type Explosives"* Energies 13 (2020) 4942.

28. **Ł. Kuterasiński**, J. Podobiński, E. Madej, M. Smoliło-Utrata, D. Rutkowska-Zbik, J. Datka*******"Reduction and Oxidation of Cu Species in Cu-faujasites Studied by IR Spectroscopy"* Molecules 25 (2020) 4765.

29. G. Kowalski*, P. Ptaszek, **Ł. Kuterasiński** *"Swelling of Hydrogels Based on Carboxymethylated Starch and Poly(Acrylic Acid): Nonlinear Rheological Approach*" Polymers 12 (2020) 2564.

30. A. Biessikirski*, D. Czerwonka, J. Biegańska, **Ł. Kuterasiński**, M. Ziąbka, M. Dworzak, M. Twardosz *"Research on the Possible Application of Polyolefin Waste-Derived Pyrolysis Oils for ANFO Manufacturing"* Energies 14 (2021) 172.

31. P. J. Jodłowski*, G. Kurowski**, Ł. Kuterasiński**, M. Sitarz, P. Jeleń, J. Jaśkowska, A. Kołodziej, A. Pajdak, Z. Majka, A. Boguszewska-Czubara* "*Cracking the*

Chloroquine Conundrum: The Application of Defective UiO-66 Metal-Organic Framework Materials to Prevent the Onset of Heart Defects-In Vivo and In Vitro" ACS Appl. Mater. Interfaces. 13 (2021) 312-323.

32. **Ł. Kuterasiński***, M. Smoliło-Utrata, J. Kaim, W. Rojek, J. Podobiński, K. Samson, D. Duraczyńska, M. Zimowska, M. Gackowski, D. Rutkowska-Zbik* "*On the role of protonic acid sites in Cu loaded FAU31 zeolite as a catalyst for the catalytic transformation of furfural to furan"* Molecules 26 (2021) 2015.

33. A. Biessikirski*, K. Barański, M. Pytlik, **Ł. Kuterasiński**, J. Biegańska, K. Słowiński "*Application of Silicon Dioxide as the Inert Component or Oxide Component Enhancer in ANFO"* Energies 14 (2021) 2152.

34. **Ł. Kuterasiński**, J. Podobiński, J. Datka* "*Oxidation of Ethanol in Cu-Faujasites Studied by IR Spectroscopy*" Molecules 26 (2021) 2669.

35. A. Biessikirski*, S. G. Atlagić*, M. Pytlik, **Ł. Kuterasiński,** M. Dworzak, M. Twardosz, D. Nowak-Senderowska, B.D. Napruszewska *"The Influence of Microstructured Charcoal Additive on ANFO's Properties"* Energies 14 (2021) 4354.

36. K. Dymek, G. Kurowski, **Ł. Kuterasiński**, R. Jędrzejczyk, M. Szumera, M. Sitarz, A. Pajdak, Ł. Kurach, A. Boguszewska-Czubara, P.J. Jodłowski* *"In Search of Effective UiO-66 Metal-Organic Frameworks for Artificial Kidney Application"* ACS Appl. Mater. Interfaces 13 (2021) 45149.

37. **Ł. Kuterasiński***, M. Gackowski, J. Podobiński, D. Rutkowska-Żbik, J. Datka* *"Nitrogen as a Probe Molecule for the IR Studies of the Heterogeneity of OH Groups in Zeolites"* Molecules 26 (2021) 6261.

38. P. J. Jodłowski*, G. Kurowski, N. Skoczylas, A. Pajdak, M. Kudasik, R. J. Jędrzejczyk, **Ł. Kuterasiński**, P. Jeleń, M. Sitarz, A. Li, M. Mazur *"Silver and copper modified zeolite imidazole frameworks as sustainable methane storage systems"* J. Clean. Prod. 352 (2022) 131638.

39. R. J. Jędrzejczyk*, A. Gancarczyk, M. Iwaniszyn, **Ł. Kuterasiński**, M. Sitarz, A. Lewicki, P. J. Jodłowski *„Design of structured reactor for biogas exhaust abatement"* Chem. Eng. J. 446 (2022) 136940.

40. P. J. Jodłowski*, K. Dymek, G. Kurowski, K. Hyjek, A. Boguszewska-Czubara, B. Budzyńska, A. Pajdak, **Ł. Kuterasiński,** W. Piskorz, P. Jeleń, M. Sitarz *"In vivo and in vitro studies of efficient mephedrone adsorption over zirconium-based metal-organic frameworks corroborated by DFT+D modeling"* Microporous Mesoporous Mater. 359 (2023) 112647.

4.2. Wykaz artykułów opublikowanych przed uzyskaniem stopnia doktora.

1. M. Motak*, P. Da Costa, **Ł. Kuterasiński** *"Modified layered clays as catalysts for ethanol oxidation"* Catal. Today 176 (2011) 154.

2. M. Motak*, **Ł. Kuterasiński**, B. Samojeden, P. Da Costa *"Catalytic activity of layered aluminosilicates for VOC oxidation in the presence of NO_x"* Comptes Rendus Chimie 18 (2015) 1106.

3. **Ł. Kuterasiński***, M. Derewiński *"On the nature of Brønsted acid sites generated in MFI type of zeolite isomorphously substituted with boron"* Proceedings of the ISD Workshops", eds. M. Perzanowski et. al.. Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH University of Science and Technology, Kraków (2013) 143.

5. Wykaz osiągnięć projektowych, konstrukcyjnych, technologicznych (z zaznaczeniem pozycji niewymienionych w pkt I.3).

1. Częściowa charakterystyka fizykochemiczna (struktury, porowatości oraz charakterystyki jakościowej i ilościowej centrów aktywnych) w fazie tlenku glinu na reaktorze strukturalnym do dopalania metanu. Wyniki zamieszczono w pracy: R. J. Jędrzejczyk*, A. Gancarczyk, M. Iwaniszyn, **Ł. Kuterasiński**, M. Sitarz, A. Lewicki, P. J. Jodłowski *„Design of structured reactor for biogas exhaust abatement"* Chemical Engineering Journal 446 (2022) 136940.

6. Wykaz publicznych realizacji dzieł artystycznych (z zaznaczeniem pozycji niewymienionych w pkt I.3).

NIE DOTYCZY

7. Wykaz wystąpień na krajowych lub międzynarodowych konferencjach naukowych lub artystycznych, z wyszczególnieniem przedstawionych wykładów na zaproszenie i wykładów plenarnych. (osoba prezentująca)

7.1. Wystąpienia ustne po uzyskaniu stopnia doktora.

1. **Ł. Kuterasiński,** B. Sulikowski, J. Kryściak-Czerwenka, A. Dziedzicka, K. Durczyk, U. Olsbye, G. Szamański, E. Włoch, E. Bielańska, M. Derewiński *„Protonowe centra kwasowe w borokrzemianach o strukturze typu MFI"* 48 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 16-18.03.2016, Kraków, Polska.

2. M. Gackowski, K. Tarach, **Ł. Kuterasiński**, J. Podobiński, B. Sulikowski, J. Datka *"IR and NMR studies of hierarchical zeolites Y"* 14th International Conference on Molecular Spectroscopy, 3-7.09.2017 Białka Tatrzańska, Polska.

3. A. Biessikirski, **Ł. Kuterasiński**, J. Pyra, M. Dworzak: *"Porównanie właściwości topograficznych i morfologicznych materiałów wybuchowych emulsyjnych otrzymanych na bazie wodnego roztworu saletry amonowej oraz RSM"* 14 Międzynarodowa Konferencja Naukowa: materiały wybuchowe, badania, zastosowanie, bezpieczeństwo, materiały. 5-7.06.2017. Ustroń Zawodzie, Polska.

4. M. Gackowski, B. Sulikowski, **Ł. Kuterasiński**, J. Podobiński, K. Tarach, S. Jarczewski,

P. Kustrowski, J. Datka *"Hierarchical zeolites FAU: porosity, acidity and catalytic properties"* 21 Forum Zeolitowe, 7-11.02.2017 Boszkowo, Polska.

5. **Ł. Kuterasiński**, M. Gackowski, B. Sulikowski, J. Podobiński, K. Tarach, S. Jarczewski,

P. Kustrowski, J. Datka *"Właściwości fizykochemiczne i katalityczne hierarchicznych zeolitów Y otrzymanych metodą desilikacji"* 49 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 15-17.03 2017 Kraków, Polska.

6. A. Biessikirski, **Ł. Kuterasiński**, J. Pyra, M. Dworzak, M. Twardosz *"Własności topologiczne oraz morfologiczne materiałów wybuchowych na bazie nawozów mineralnych"* Szkoła Górnictwa Odkrywkowego, 11-14.06.2017, Kościelisko-Zakopane, Polska.

7. P.J. Jodłowski, R.J. Jędrzejczyk, D.K. Chlebda, A. Dziedzicka, **Ł. Kuterasiński**, A. Gancarczyk, M. Sitarz *"Non-Noble Metal Oxide Catalysts for Methane Catalytic Combustion: Sonochemical Synthesis and Characterisation"* 6th International Conference on Nano and Materials Science, 15-17.01.2018 Florida Polytechnic University, USA.

8. R.J. Jędrzejczyk, P.J. Jodłowski, D.K. Chlebda, **Ł. Kuterasiński**, A. Dziedzicka, M. Sitarz *"Characterisation of well-adhered ZrO_2 nanosized catalysts based on produced*

on structured reactors using the sonochemical sol–gel method", 6th International Conference on Nano and Materials Science, 15-17.01.2018, Florida Polytechnic University, USA.

9. J. Datka, M. Gackowski, K. Tarach, **Ł. Kuterasiński**, J. Podobiński, S. Jarczewski, B. Sulikowski, P. Kuśtrowski *"Hierarchical zeolites Y: Catalysts of very high acidity, good mesoporosity and superior activity"*, International Conference on Catalysis and Surface Chemistry & 50 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 18-23.03.2018, Kraków, Polska.

10. **Ł. Kuterasiński**, M. Smoliło, J. Miąsik, W. Rojek, J. Podobiński, K. Samson, J. Gurgul, D. Rutkowska-Żbik *"Modified FAU31 zeolite as a catalyst for the production of furan from furfural"* International Conference on Catalysis and Surface Chemistry & 50 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 18-23.03.2018, Kraków, Polska.

11. P.J. Jodłowski, I. Czekaj, **Ł. Kuterasiński**, D.K. Chlebda, A. Dziedzicka, R.J. Jędrzejczyk, M. Sitarz, S. Basąg, L. Chmielarz *"Experimental and theoretical studies of SCR deNOx over sonically prepared copper USY catalyst"* International Conference on Catalysis and Surface Chemistry & 50 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 18-23.03.2018, Kraków, Polska.

12. M. Gackowski, K. Tarach, **Ł. Kuterasiński**, J. Podobiński, B. Sulikowski, J. Datka *„Spectroscopic studies on desilication of ultrastable zeolite Y"*, 22 Forum Zeolitowe19-23.06.2018, Niepołomice, Polska.

13. **Ł. Kuterasiński**, M. Gackowski, K. Tarach, J. Podobiński, B. Sulikowski, J. Datka *„OH groups of extremely high acidity in the desilicated zeolite Y"*, 22 Forum Zeolitowe, 19-23.06.2018, Niepołomice, Polska.

14. P. Jodłowski, R. Jędrzejczyk, D. Chlebda, A. Dziedzicka, **Ł. Kuterasiński**, A. Gancarczyk, M. Sitarz *„Sonochemically Prepared Non-Noble Metal Oxide Catalysts for Methane Catalytic Combustion"* 20th International Conference on Nanoscience, Nanotechnology and Advanced Materials, 13-14.08.2018, Wenecja, Włochy.

15. **Ł. Kuterasiński**, K. Dymek, Z. Korczak, A. Piekara, R. Jędrzejczyk, D. Chlebda, P. Jodłowski *"Sonochemically modified layered clays and zeolites as catalysts for $DeNO_x$ process"* 7th International Workshop on Layered Materials, 9-13.09.2018, Kraków-Tomaszowice, Polska.

16. K. Samson, W. Rojek, M. Ruggiero - Mikołajczyk, M. Śliwa, **Ł. Kuterasiński**, D. Rutkowska-Żbik: *"Synthesis of 2-methylfuran and furan via hydrogenation of furfural and furfurol over chromite-based catalysts"*, Energy and Fuels, 19-21.09.2018, Kraków, Polska.

17. P. Rejmak, M. Gackowski, **Ł. Kuterasiński**, J. Podobiński, A. Korzeniowska, B. Sulikowski, J. Datka, E. Brocławik *„Physicochemical and catalytic properties of active sites in hierarchical mazzite zeolites revealed by IR and NMR spectroscopies combined with DFT modeling"* 51 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 20-22.03 2019, Kraków, Polska.

18. **Ł. Kuterasiński**, M. Gackowski, W. Rojek, P. Jodłowski *„Hierarchiczne katalizatory zeolitowe typu MFI i FAU otrzymane w obecności ultradźwięków: badania właściwości fizykochemicznych i katalitycznych"* 51 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 20-22.03 2019, Kraków, Polska.

19. N. Sobuś, B. Michorczyk, M. Piotrowski, **Ł. Kuterasiński**, D. K. Chlebda, J. Łojewska, R. J. Jędrzejczyk, P. J. Jodłowski, I. Czekaj *„Design of sonically prepared*

Cu-, Co- and Fe-zeolite catalysts for selective conversion of lactic acid into acrylic acid", 51 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 20-22.03 2019, Kraków, Polska.

20. **Ł. Kuterasiński**, J. Podobiński, W. Rojek, D. Rutkowska-Żbik, J. Datka „*Cu Ions in Zeolites CuY – IR Experiments and Catalytic Studies"*, 15th International Conference on Molecular Spectroscopy. From molecules to molecular materials, biological molecular systems and nanostructures, 15-19.09.2019, Wrocław – Wojanów, Polska.

21. M. Śliwa, W. Rojek, A. Kornas, A. Żelazny, M. Smoliło, K. Samson, M. Ruggiero, **Ł. Kuterasiński**, J. Podobiński, J. Datka, D. Rutkowska-Żbik, *„Układy miedziowe jako katalizatory uwodornienia dwutlenku węgla i związków otrzymywanych z biomasy'*, 62 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 2-6.09.2019, Warszawa, Polska.

22. M. Lemishka, K. Mlekodaj, S. Sklenak, **Ł. Kuterasiński**, M. Smoliło, M. Śliwa, Z. Sobalik, D. Rutkowska-Żbik, J. Dedecek, E. Tabor *"Effect of transition metal ion on the activity of binuclear cationic sites in zeolites in the selective oxidation of methane to methanol"* 52 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 25-27.11.2020, Kraków, Polska.

23. **Ł. Kuterasiński**, U. Filek, M. Zimowska, B. D. Napruszewska, M. Gackowski, P. J. Jodłowski *"Sonically desilicated zeolites with FAU type structure as catalysts for the production of diethyl ether from ethanol"* 52 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 25-27.11.2020, Kraków, Polska.

24. **Ł. Kuterasiński**, M. Zimowska, M. Gackowski, M. Ruggiero-Mikołajczyk, P. J. Jodłowski *"Ultradźwiękowa synteza i modyfikacja zeolitów jako katalizatorów reakcji dekarbonylacji furfuralu do furanu"* 52 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 25-27.11.2020, Kraków, Polska.

25. **Ł. Kuterasiński**, J. Podobiński, J. Datka *„IR spectroscopy studies of the Oxidation of Ethanol in Cu-Faujasites"* 53 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 22-24.09.2021, Kraków, Polska.

26. **Ł. Kuterasiński**, P.J. Jodłowski, G. Kurowski, P. Jelen, M. Sitarz *„Sonochemical-assisted preparation of Co-Ce/γ-Al_2O_3 as catalysts for cyclohexene oxidation"* 53 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 22-24.09.2021, Kraków, Polska.

27. **Ł. Kuterasiński** *"Mesoporous FAU-type zeolite as catalysts for the processing of furfural and ethanol"* International Bioref Winter School, 22-25.02.2022, Kraków, Polska **WYKŁAD NA ZAPROSZENIE.**

28. R. J. Jędrzejczyk, A. Gancarczyk, M. Iwaniszyn, **Ł. Kuterasiński**, M. Sitarz, A. Lewicki, P. J. Jodłowski *„Strukturalny reaktor katalityczny do dopalania metanu."* 54 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 1-3.2022, Kraków, Polska.

29. **Ł. Kuterasiński**, M. Gackowski, J. Podobiński, D. Rutkowska-Zbik, J. Datka. *„Badanie heterogeniczności kwasowych grup OH w zeolitach metodą spektroskopii w podczerwieni z zastosowaniem azotu jako cząsteczki-sondy"* 54 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 1-3.06.2022, Kraków, Polska.

30. **Ł. Kuterasiński**, A. Wojtkiewicz, M. Sadowska, P. Żeliszewska, B. D. Napruszewska, M. Zimowska, M. Pytlik, A. Biessikirski *„FAU-type zeolites as modifiers of ANFO"* 23 Forum Zeolitowe, 21-25.06.2022, Niepołomice, Polska.

31. **Ł. Kuterasiński**, A. Wojtkiewicz, M. Sadowska, P. Żeliszewska, B. D. Napruszewska, M. Zimowska, M. Pytlik, A. Biessikirski *„Variously modified faujasite as an enhancer of ANFO-type explosives"* 20th International Zeolite Conference, 3-8.07.2022, Walencja, Hiszpania.

32. P. J. Jodłowski, K. Dymek, G. Kurowski, K. Hyjek, A. Boguszewska-Czubara, B. Budzyńska, N. Skoczylas, **Ł. Kuterasiński**, W. Piskorz, P. Jeleń, M. Sitarz *„Zirconium-based metal-organic frameworks as efficient mephedrone adsorbents – in vivo and in vitro studies”* 16th International Conference on Molecular Spectroscopy. From Molecules to Functional Materials, 11-14.09.2022, Szczawnica, Polska.

33. **Ł. Kuterasiński**, M. Gackowski, J. Podobiński, D. Rutkowska-Zbik, J. Datka. *„Heterogeneity of OH groups in zeolites studied by IR technique with nitrogen as a probe molecule”*, 16th International Conference on Molecular Spectroscopy. From Molecules to Functional Materials, 11-14.09.2022, Szczawnica, Polska.

34. **Ł. Kuterasiński** *“On the application of zeolites in the manufacture of ANFO-based explosives”* International Bioref Winter School, 27.02.-3.03.2023, Kraków, Polska. **WYKŁAD NA ZAPROSZENIE**

35. **Ł. Kuterasiński**, M. Sadowska, P. Żeliszewska, B. D. Napruszewska, M. Pytlik, A. Biessikirski *„Experimental studies and thermodynamic calculations on the potential application of faujasite as an ingredient of ANFO-based explosives”* 55 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 22-24.03.2023, Kraków, Polska.

36. **Ł. Kuterasiński**, M. Sadowska, P. Żeliszewska, B. D. Napruszewska, M. Pytlik, A. Biessikirski *„Copper-containing faujasite as a modifier of ANFO-type explosives”* 9th Conference of the Federation of the European Zeolite Associations (FEZA2023), 2-6.07. 2023, Portorož-Portorose, Słowenia.

7.2. Wystąpienia ustne przed uzyskaniem stopnia doktora.

1. **Ł. Kuterasiński**, M. Derewiński “*On the nature of Brønsted acid sites generated in MFI type of zeolite isomorphously substituted with boron”* Warsztaty ISD, 9-15.06.2013, Szczyrk, Polska.
2. **Ł. Kuterasiński**, M. Derewiński *„On the nature of protonic acid sites in MFI type boralites”* 20 Forum Zeolitowe, 22-26.09.2015, Stryszawa, Polska.
3. M. Gackowski, K. Onik, **Ł. Kuterasiński**, A. Dziedzicka, K. Duńczyk, J. Podobiński, B. Sulikowski, M. Derewiński *„Protozeolitic clusters embedded into layered and macroporous structures as catalysts for the liquid phase reactions”* 20 Forum Zeolitowe, 22-26.09.2015, Stryszawa, Polska.

7.3. Sesje posterowe po uzyskaniu stopnia doktora.

1. M. Gackowski, K. Tarach, **Ł. Kuterasiński**, J. Podobiński, S. Jarczewski, B. Sulikowski, P. Kuśtrowski, J. Datka *"Hierarchical zeolites Y: catalysts of high acidity, mesoporosity and catalytic activity"* 7th International Federation of the European Zeolite Associations Conference (FEZA2017), 3-7.07.2017, Sofia, Bułgaria.

2. R. Jędrzejczyk, A. Dziedzicka, D. Chlebda, **Ł. Kuterasiński**, R. Ważny, M. Śliwa, P Jodłowski *"Spectroscopic and antimicrobial characterisation of Ag, Cu, Zn and combined bimetal exchanged zeolites"* 14th International Conference on Molecular Spectroscopy, 3-7.09.2017, Białka Tatrzańska, Polska.

3. **Ł. Kuterasiński**, P. Jodłowski, A. Dziedzicka, R. Jędrzejczyk, D. Chlebda *"Sonically prepared Fe-MFI and Fe-USY zeolites as catalysts for DeNO$_x$ processes" 14*th International Conference on Molecular Spectroscopy, 3-7.09.2017, Białka Tatrzańska, Polska.

4. P. Jodłowski, I. Czekaj, **Ł. Kuterasiński**, R.J. Jędrzejczyk, D. Chlebda, M. Sitarz: *"Comparison of theoretical and experimental studies of SCR deNOx over Cu-USY structured catalyst"*, 14th International Conference on Molecular Spectroscopy, 3-7.09.2017, Białka Tatrzańska, Polska.

5. A. Dziedzicka, **Ł. Kuterasiński**, R. J. Jędrzejczyk, D. Chlebda, P. Jodłowski *"Sonochemically assisted synthesis of zeolite catalysts for methane combustion"* Colloquium Spectroscopicum Internationale XL-IX Euro-Mediterranean Symposium on LIBS, 11-16.06.2017, Piza, Włochy.

6. **Ł. Kuterasiński**, P. Jodłowski, A. Dziedzicka, R. Jędrzejczyk, D. Chlebda: *"Sonically prepared Cu-MFI and Cu-USY zeolites as catalysts for DeNOx processes"* Colloquium Spectroscopicum Internationale XL-IX Euro-Mediterranean Symposium on LIBS, 11-16.06.2017, Piza, Włochy.

7. P. J. Jodlowski, I. Czekaj, **Ł. Kuterasiński**, D. K. Chlebda, A. Dziedzicka, R. J. Jędrzejczyk, M. Sitarz, S. Basąg, L. Chmielarz *„Design of copper USY catalyst for SCR deNO$_x$"* 22 Forum Zeolitowe, 19-23.06.2018, Niepołomice, Polska.

8. **Ł. Kuterasiński**, M. Smoliło, J. Miąsik, W. Rojek, J. Podobiński, K. Samson, D. Duraczyńska, M. Gackowski, M. Śliwa, D. Rutkowska-Żbik *"Probing the nature of active centers in CuFAU catalyst for furfural hydrogenation"* 61 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 17-21.09.2018, Kraków, Polska.

9. M. Gackowski, **Ł. Kuterasiński**, J. Podobiński, A. Korzeniowska, B. Sulikowski, J. Datka *„Mazzite type hierarchical zeolite: IR and NMR and catalytic studies"* 51 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 20-22.03.2019, Kraków, Polska.

10. N. Ogrodowicz, M. Ruggiero-Mikołajczyk, M. Śliwa, **Ł. Kuterasiński**, M. Zimowska, U. Filek, A. Micek-Ilnicka *„Dehydratacja n-butanolu na katalizatorach typu heteropolikwas-nośnik"* 51 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 20-22.03.2019, Kraków, Polska.

11. M. Ruggiero-Mikołajczyk, **Ł. Kuterasiński**, J. Podobiński, M. Gackowski, K. Samson, M. Smoliło, W. Rojek, S. Dźwigaj, J. M. Krafft, D. Rutkowska-Żbik *„Structural properties of copper-modified FAU31 zeolite as catalyst for furfural decarbonylation"* 51 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 20-22.03.2019, Kraków, Polska.

12. U. Filek, R. Socha, D. Duraczyńska, D. Mucha, M. Śliwa, K. Tarach, K. Góra-Marek, **Ł. Kuterasiński**, P. Jeleń, M. Witko *„Synthesis and characterization of palladium nanoparticles on phosphotungstic and phosphomolybdic bronzes"* 51 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 20-22.03.2019, Kraków, Polska.

13. P. J. Jodłowski, G. Kurowski, P. Jeleń, **Ł. Kuterasiński**, M. Leśniak, R. J. Jędrzejczyk, A. Garncarczyk, K. Dymek, M. Sitarz *"Spectroscopic and Microscopic Characterization of Me (Zn, Co, Ni, Mg) – MOF-74 over Metallic Supports"* 15th International Conference on Molecular Spectroscopy. From molecules to molecular materials, biological molecular systems and nanostructures. 15-19.09.2019, Wrocław – Wojanów, Polska.

14. N. Ogrodowicz, E. Lalik, A. Micek-Ilnicka, **Ł. Kuterasiński** *"Alcohols Dehydration in Heterogeneous System – FTIR Method Development for Quantitative Determination of Catalytic Parameters"* 15th International Conference on Molecular Spectroscopy. From molecules to molecular materials, biological molecular systems and nanostructures. 15-19.09.2019, Wrocław – Wojanów, Polska.

15. M. Gackowski, K. Szczepanowicz, **Ł. Kuterasiński** *"Impact of Water on Ibuprofen Incorporation and Confinenement in Mesoporous Zeolites"* 15th International Conference on Molecular Spectroscopy. From molecules to molecular materials, biological molecular systems and nanostructures. 15-19.09.2019, Wrocław – Wojanów, Polska.

16. **Ł. Kuterasiński**, P. Bodzioch, K. Dymek, R. J. Jedrzejczyk, D. K. Chlebda, J. Łojewska, M. Sitarz, G. Kurowski, P. J. Jodłowski *"Spectroscopic Studies of MFI and*

USY Layers over Stainless Steel 316L wire Gauze Meshes" 15th International Conference on Molecular Spectroscopy. From molecules to molecular materials, biological molecular systems and nanostructures. 15-19.09.2019, Wrocław – Wojanów, Polska.

17. **Ł. Kuterasiński,** J. Podobiński, M. Gackowski, D. Rutkowska – Żbik, J. Datka *"Nitrogen as Probe Molecule for Acid Sites and for Cu^+ Ions in Zeolites. IR Studies and Quantum Chemical Calculations"* 15th International Conference on Molecular Spectroscopy. From molecules to molecular materials, biological molecular systems and nanostructures. 15-19.09.2019, Wrocław – Wojanów, Polska.

18. **Ł. Kuterasiński**, J. Podobiński, M. Gackowski, P. Rejmak, J. Datka, D. Rutkowska-Zbik *"Probing N_2 Interactions with Acid Sites and Cu^+ Ions in Zeolites: IR and DFT Studies"*, 28th Conference of Condensed Matter Divisions of the Spanish Royal Physics Society (RSEF-GEFES) and of the European Physical Society. 31.08-4.09.2020 (online).

19. J. E. Olszówka, M. Skala, M. Lemishka, K. Mlekodaj, **Ł. Kuterasiński**, D. Rutkowska-Zbik, S. Sklenak, E. Tabor, J. Dedecek *"Determination of Al distribution in USY zeolite"* 52th Symposium on Catalysis, 8-9.11.2021, Praga, Czechy.

20. P. J. Jodłowski, G. Kurowski, **Ł. Kuterasiński**, M. Sitarz, P. Jeleń, J. Jaśkowska, A. Kołodziej, A. Pajdak, Z. Majka, A. Boguszewska-Czubara *„On the Application of Defective UiO-66 structure type MOF to Prevent the Onset of Heart Defects"* 23 Forum Zeolitowe, 21-25.06.2022, Niepołomice, Polska.

7.4. Sesje posterowe przed uzyskaniem stopnia doktora.

1. M. Motak, P. Da Costa, **Ł. Kuterasiński** *"Modified layered clays as catalysts for VOC oxidation,* 2nd International Symposium on Air Pollution Abatement Catalysis, 8-10.09.2010, Kraków, Polska.

2. **Ł. Kuterasiński**, M. Derewiński: „*Natura kwasowych centrów protonowych w zeolitach MFI izomorficznie podstawionych borem" 45* Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 13-15.03.2013, Kraków, Polska.

3. **Ł. Kuterasiński,** M. Motak "*The influence of the presence of NO on the catalytic activity in the reaction of VOC oxidation on layered aluminosilicates"* 46 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 19-21.03.2014, Kraków, Polska.

4. **Ł. Kuterasiński**, M. Derewiński *„Rozróżnienie centrów kwasowych słabej mocy w zeolitach MFI izomorficznie podstawionych borem"* 46 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 19-21.03.2014, Kraków, Polska.

5. **Ł. Kuterasiński**, M. Motak, P. Da Costa *"The investigation of modified aluminosilicates as bi-functional catalysts for VOC oxidation and $DeNO_x$ process"* 3rd International Symposium on Air and Water Pollution Abatement Catalysis, 1-5.09.2014, Kraków, Polska.

6. **Ł. Kuterasiński**, K. Durczyk, A. Dziedzicka, M. Derewiński *„Distinction of acid sites in MFI type zeolites substituted isomorphously with boron"* 6th International Federation of the European Zeolite Associations Conference (FEZA2014), 8–11.09.2014, Lipsk, Niemcy.

7. A. Dziedzicka, **Ł. Kuterasiński**, B. Sulikowski *"Structural changes in natural clinoptilolite upon dealumination and desilication"* 6th International Federation of the European Zeolite Associations Conference (FEZA2014), 8–11.09.2014, Lipsk, Niemcy.

8. **Ł. Kuterasiński**, J. Kryściak-Czerwenka, M. Derewiński *"Acid sites in MFI type zeolite isomorphously substituted with boron"*, 12th Pannonian Symposium on Catalysis, 16-20.09.2014, Castle Trest, Czechy.

9. **Ł. Kuterasiński**, M. Gackowski, E. Włoch, J. Kryściak-Czerwenka, K. Durczyk, A. Dziedzicka, E. Bielańska, M. Derewiński *"Distinction of Brønsted acid sites in MFI type boralites"* 47 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 16-18.09.2015, Kraków, Polska.

10. **Ł. Kuterasiński**, M. Derewiński: "*Sorption, acidic and catalytic properties of MFI type boralites"* 12th International Conference on Materials Chemistry, 20-23.07.2015, York, UK.

PODSUMOWANIE: Liczba posterów: 30 (11 z narodowych i 19 z międzynarodowych konferencji i warsztatów). ***Liczba wystąpień ustnych:*** 39 (24 z krajowych oraz 15 z międzynarodowych konferencji i warsztatów). ***Liczba wystąpień ustnych w roli prelegenta:*** 22 (15 z krajowych i 7 z międzynarodowych konferencji i warsztatów). ***Całkowita liczba wystąpień*** ustnych i posterowych: 69.

8. Wykaz udziału w komitetach organizacyjnych i naukowych konferencji krajowych lub międzynarodowych, z podaniem pełnionej funkcji.

NIE DOTYCZY

9. Wykaz uczestnictwa w pracach zespołów badawczych realizujących projekty finansowane w drodze konkursów krajowych lub zagranicznych, z podziałem na projekty zrealizowane i będące w toku realizacji, oraz z uwzględnieniem informacji o pełnionej funkcji w ramach prac zespołów (wszystkie zakończone).

1. ***2013-2016*** „Nanoklastery zeolitów jako podstawa nowych warstwowych materiałów porowatych do procesów katalitycznych w fazie ciekłej". Grant NCN nr 2012/07/B/ST5/00771 (Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN Kraków) - ***wykonawca***.

2. ***2016-2018*** „Nowoczesne rozwiązania technologiczne dedykowane do usuwania zanieczyszczeń z silników i turbin biogazowych. Strukturalny konwerter katalityczny LZO i NO_x". LIDER/204/L-6/14/NCBR/2015. Projekt realizowany na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej **– *wykonawca.***

3. ***2016-2019*** „Hierarchiczne katalizatory zeolitowe typu Y i omega nowej generacji: badania zaawansowanymi metodami IR, NMR oraz modelowanie molekularne". Grant NCN nr. 2015/17/B/ST5/00023 (Instytut Katalizy i Fizykochemii PAN Kraków) – ***wykonawca.***

4. ***2019-2020*** Projekt Narodowej Agencji Wymiany Międzynarodowej (NAWA) pomiędzy Instytutem Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. J. Habera Polskiej Akademii Nauk w Krakowie a Instytutem Chemii Fizycznej im. J. Heyrovskiego Czeskiej Akademii Nauk w Pradze: „Selektywne utlenianie metanu do metanolu na katalizatorach zeolitowych z wprowadzonymi jonami metali" – ***wykonawca***.

5. ***2019-2021*** Działanie naukowe „Miniatura-3" nr 2019/03/X/ST4/00149, finansowane przez Narodowe Centrum Nauki pt. „Ultradźwiękowa synteza zeolitów o strukturze fojazytu jako katalizatorów do reakcji dekarbonylacji furfuralu do furanu" – ***kierownik i wykonawca.***

10. Wykaz członkostwa w międzynarodowych lub krajowych organizacjach i towarzystwach naukowych wraz z informacją o pełnionych funkcjach.

1. Członek ***Polskiego Towarzystwa Zeolitoweg***o od 2012 roku do chwili obecnej.

11. Wykaz staży w instytucjach naukowych lub artystycznych, w tym zagranicznych, z podaniem miejsca, terminu, czasu trwania stażu i jego charakteru.

1. Laboratorium Badania Reakcyjności Powierzchni, Uniwersytet im. Piotra i Marii Curie w Paryżu (28.01.2010-5.07.2010). Staż dyplomowy w ramach programu „Uczenie się przez całe życie - Erasmus".
2. Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Gliwicach (4.07.2011-12.08.2011). Staż studencki w ramach praktyki technologicznej.
3. Uniwersytet w Oslo, Wydział Chemiczny, Laboratorium Innowacyjnego Przetwarzania Gazu Ziemnego (15.01.2015-15.04.2015). Staż doktorski w ramach programu „Erasmus Plus".
4. Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemiczny, Zakład Katalizy Heterogenicznej (11.05.2015-22.05.2015). Staż doktorski w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki, współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej „Interdyscyplinarne Studia Doktoranckie (ISD). Zaawansowane Materiały dla Nowoczesnych Technologii i Energetyki Przyszłości".
5. Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej (1.07.2016-30.06.2018). Staż podoktorski, podczas którego zatrudniony byłem jako wykonawca Projektu LIDER, finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.
6. Instytut Chemii Fizycznej im. Jaroslava Heyrovskiego Czeskiej Akademii Nauk w Pradze (1.04.2019-26.04.2019). Staż w ramach projektu Narodowej Agencji Wymiany Międzynarodowej (NAWA) pomiędzy Instytutem Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im.
J. Habera Polskiej Akademii Nauk w Krakowie a Instytutem Chemii Fizycznej im. J. Heyrovskiego Czeskiej Akademii Nauk w Pradze.
7. Uniwersytet w Oslo, Wydział Chemiczny, Centrum Inżynierii Materiałowej i Nanotechnologii (6.05.2019-16.05.2019). Staż pracowniczy w ramach programu „Erasmus Plus".

12. Wykaz członkostwa w komitetach redakcyjnych i radach naukowych czasopism wraz z informacją o pełnionych funkcjach (np. redaktora naczelnego, przewodniczącego rady naukowej, itp.).

NIE DOTYCZY

13. Wykaz recenzowanych prac naukowych lub artystycznych, w szczególności publikowanych w czasopismach międzynarodowych.

Od 2018 roku do chwili obecnej recenzowałem 16 artykułów naukowych w następujących czasopismach naukowych o charakterze międzynarodowym:

2018 „Catalysis Today" (1 recenzja).

2019 „Nanomedicine and Nanotechnology Journal" (1 recenzja).

2019 "Catalysis Letters" (1 recenzja).

2020 "Science, Technology and Innovation" (1 recenzja).

2020 "Journal of Physics and Chemistry of Solids" (1 recenzja).

2021-2022 "Chemical Papers" (2 recenzje)

2021-2023 "Catalysts" (5 recenzji)

2021 „Applied Sciences" (1 recenzja)

2022 „Materials Today Proceedings" (1 recenzja)

2023 „Silicon" (1 recenzja)

2023 „Ultrasonics Sonochemistry” (1 recenzja)

14. Wykaz uczestnictwa w programach europejskich lub innych programach międzynarodowych.

1. ***2010*** Program „Uczenie się przez całe życie - Erasmus” w postaci stażu dyplomowego na Uniwersytecie Piotra i Marii Curie w Paryżu (pięć miesięcy).
2. ***2011-2015*** Interdyscyplinarne Studia Doktoranckie (ISD). Zaawansowane Materiały dla Nowoczesnych Technologii i Energetyki Przyszłości (Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk w Krakowie, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH w Krakowie oraz Instytut Fizyki Jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego Polskiej Akademii Nauk w Krakowie). – ***udział w programie jako doktorant***. Program Operacyjny „Kapitał Ludzki”, współfinansowany ze środków Unii Europejskiej (cztery lata).
3. ***2015*** Program „Erasmus Plus” w postaci stażu doktorskiego na Uniwersytecie w Oslo (trzy miesiące).
4. ***2019*** Projekt Narodowej Agencji Wymiany Międzynarodowej (NAWA) zrealizowany w postaci stażu w Instytucie Chemii Fizycznej im. J. Heyrovskiego Czeskiej Akademii Nauk w Pradze (cztery tygodnie)
5. ***2019*** Program „Erasmus Plus” w postaci stażu pracowniczego na Uniwersytecie w Oslo (dwa tygodnie).

15. Wykaz udziału w zespołach badawczych, realizujących projekty inne niż określone w pkt. II.9.

1. ***2021-2022*** Projekt rozwojowy IKiFP PAN „Zeolity o strukturze fojazytu jako modyfikatory ANFO” – ***kierownik projektu***.
2. ***2018-2019*** Projekt badawczy IKiFP PAN dla młodych pracowników „Hierarchiczne katalizatory zeolitowe typu MFI i FAU otrzymane w obecności ultradźwięków: badania właściwości strukturalnych, teksturalnych, kwasowych i katalitycznych.” **–** ***kierownik projektu.***

16. Wykaz uczestnictwa w zespołach oceniających wnioski o finansowanie badań, wnioski o przyznanie nagród naukowych, wnioski w innych konkursach mających charakter naukowy lub dydaktyczny.

NIE DOTYCZY

III. WSPÓŁPRA Z OTOCZENIEM SPOŁECZNYM I GOSPODARCZYM

1. Wykaz dorobku technologicznego.

NIE DOTYCZY

2. Współpraca z sektorem gospodarczym.

NIE DOTYCZY

3. Wykaz uzyskanych praw własności przemysłowej, w tym uzyskanych patentów krajowych lub międzynarodowych.

1. P. Jodłowski, R. Jędrzejczyk, D. K. Chlebda**, Ł. Kuterasiński**, A. Dziedzicka *„Sposób otrzymywania katalizatora zeolitowego zawierającego cząstki metalu, katalizator zeolitowy otrzymywany tym sposobem oraz zastosowanie ultradźwięków w wytwarzaniu katalizatorów zeolitowych i zastosowanie katalizatora w reakcji selektywnej katalitycznej redukcji SCR”* PAT.235544 (2020).

4. **Wykaz wdrożonych technologii.**

NIE DOTYCZY

5. **wykaz wykonanych ekspertyz lub innych opracowań wykonanych na zamówienie instytucji publicznych lub przedsiębiorców.**

NIE DOTYCZY

6. **Wykaz udziału w zespołach eksperckich lub konkursowych.**

NIE DOTYCZY

7. **Wykaz projektów artystycznych realizowanych ze środowiskami pozaartystycznymi.**

NIE DOTYCZY

IV. DANE NAUKOMETRYCZNE

1. **Impact Factor (w dziedzinach i dyscyplinach, w których parametr ten jest powszechnie używany jako wskaźnik naukometryczny).**

Sumaryczny Impact Factor (wg roku opublikowania) wynosi **202,1**.

2. **Liczba cytowań publikacji wnioskodawcy, z oddzielnym uwzględnieniem autocytowań.**

Całkowita liczba cytowani wynosi ***536***, zaś z wykluczeniem autocytowań ***444***. Korzystałem z bazy Scopus (według danych z dnia 30.08.2023).

3. **Indeks Hirscha.**

Całkowity indeks Hirsza wynosi ***14***, zaś z wykluczeniem autocytowań ***12***. Korzystałem z bazy Scopus (według danych z dnia 30.08.2023).

4. **Informacja o liczbie punktów MEiN.**

MEiN = ***5780*** (ujednolicona punktacja zgodna z wykazem na dzień 30.08.2023).

PODPIS ZAUFANY
ŁUKASZ
KUTERASIŃSKI
30.08.2023 20:11:35 [GMT+2]
Dokument podpisany elektronicznie podpisem zaufanym

[redacted]
.....
(podpis wnioskodawcy)