

Rola różnych rodzajów selektywności kształtu w katalizie, na przykładzie otrzymywania izomerów diizopropylonaftalenu

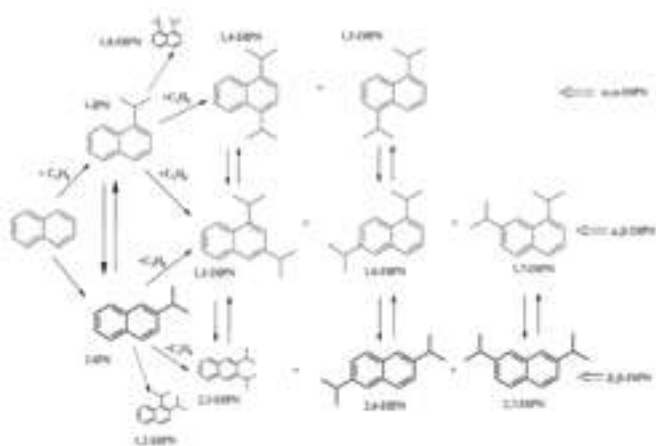
Robert BRZOZOWSKI* – Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. I. Mościckiego, Warszawa

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2016, 70, 6, 310–317

Wstęp

Reakcje otrzymywania diizopropylonaftalenu (DIPN) są znakomitym przykładem, jak za pomocą wykorzystania zjawiska selektywności kształtu i doboru warunków reakcji można zmieniać skład izomeryczny otrzymywanego produktu. Poza tym reakcje te świetnie obrazują nie tylko podstawowe rodzaje selektywności kształtu, jak selektywność katalizatora w stosunku do substratów, selektywność produktowa, czy selektywność w stosunku do kompleksów stanu przejściowego, ale również udowadniają ważną rolę powierzchni zewnętrznej kryształów i wejść do porów w tworzeniu się różnych produktów reakcji.

Mieszanina izomerów DIPN może być otrzymywana np. za pomocą reakcji alkilacji naftalenu propylenem. Schemat reakcji przedstawiony jest na Rysunku 1. Naftalen ulega najpierw alkilacji do mono-izopropylonaftalenu (IPN), przy czym pierścień naftalenowy ulega podstawieniu najczęściej w pozycji alfa-, dając 1-IPN. Izomer beta-2-IPN powstaje najczęściej w wyniku izomeryzacji 1-IPN. Wynika to stąd, że 1-IPN jest bardziej uprzywilejowany kinetycznie, natomiast 2-IPN jest stabilniejszy termodynamicznie. W drugim etapie alkilacji z IPN powstaje mieszanina izomerów DIPN.



Rys. 1. Schemat reakcji alkilacji naftalenu do izomerów IPN i DIPN

Możliwych jest 10 izomerów DIPN, jednak izomery 2,3-DIPN, 1,2-DIPN i 1,8-DIPN nie są z reguły wykrywane w produktach reakcji lub są w nich obecne w śladowych ilościach, ze względu na przeszkody steryczne, związane z bezpośrednim sąsiedztwem dużych podstawników alkilowych.

Podobnie jak w przypadku izomerów IPN, izomery DIPN z podstawnikami w pozycjach alfa- są preferowane kinetycznie, natomiast izomery z podstawnikami w pozycjach beta- są prefero-

wane termodynamicznie. Poprzez dobór warunków alkilacji można zmieniać skład otrzymywanej mieszaniny DIPN. W łagodnych warunkach powstaje produkt o składzie zbliżonym do kinetycznego i mieszanina DIPN zawiera głównie (powyżej 50%) izomery alfa, alfa-, tj. 1,4-DIPN i 1,5-DIPN. W ostrzejszych warunkach (wyższa temperatura, dłuższy czas kontaktu, katalizator aktywniejszy w reakcji izomeryzacji) otrzymuje się produkt termodynamiczny, zawierający głównie izomery beta,beta-. Według danych teoretycznych i doświadczalnych, termodynamiczna mieszanina DIPN zawiera ponad 40% 2,6-DIPN i ponad 40% 2,7-DIPN [1 ÷ 3].

Alkilacja w obecności materiałów mezoporowatych

Mieszanina DIPN znajduje zastosowanie jako wysokojakościowy rozpuszczalnik, stosowany m. in. w poligrafii, agrochemii, jako plastyfikator, medium termiczne [4 ÷ 6]. Ze względu na wysoką temperaturę krzepnięcia 2,6-DIPN, jego obecność w takiej mieszaninie jest niekorzystna i powinna być ograniczona.

Możliwość taką otwiera zastosowanie w reakcji alkilacji naftalenu katalizatorów mezoporowatych o średnicy porów powyżej 2 nm. Zastosowanie katalizatorów mezoporowatych typu MCM-41, MCM-48, SBA-15, a w szczególności typu SBA-1, z wbudowanym w strukturę krzemionkową glinem, galem lub innymi metalami, pozwala na otrzymanie mieszaniny DIPN o bardzo małej zawartości izomeru 2,6-DIPN, nawet poniżej 5% [7 ÷ 10]. Tak korzystny, z punktu widzenia zastosowania jako wysokojakościowy rozpuszczalnik, skład mieszaniny DIPN otrzymanej w obecności katalizatorów mezoporowatych, wynika z dużej dostępnej przestrzeni wewnątrz porów, a więc braku przeszkód sterycznych, a także z obecności na powierzchni katalizatorów mezoporowatych głównie centrów o stosunkowo niedużej kwasowości, słabo katalizujących izomeryzację, ale wystarczających dla katalizowania reakcji alkilacji.

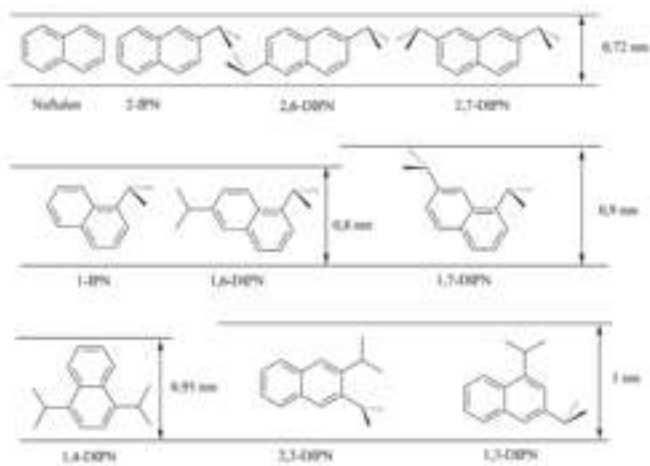
Na marginesie należy wspomnieć, że w literaturze można znaleźć doniesienia, w których opisano bardzo wysoką zawartość 2,6-DIPN w produktach alkilacji, otrzymanych np. w obecności katalizatorów MCM-41 i MCM-48, sięgającą aż 60%, ale wynikało to raczej z błędnej analizy izomerów DIPN, a nie rzeczywistego składu produktów [11].

Selektywność reakcji w kierunku 2,6-DIPN i 2,7-DIPN

Drugim wzbudzającym zainteresowanie kierunkiem wykorzystania DIPN jest otrzymywanie indywidualnych izomerów, a w szczególności 2,6-DIPN. 2,6-Dialkilonaftaleny mogą być utleniane do kwasu 2,6-naftalenodikarboksylowego, 2,6-dihydroksynaftalenu lub do innych produktów, które mogą być stosowane w produkcji wysokojakościowych tworzyw poliestrowych, takich jak np. poli(2,6-naftalenian etylenu) (PEN), poli(2,6-naftalenian butylenu) (PBN), czy też w syntezie tworzyw ciekłokrystalicznych.

Izomery DIPN (Rys. 2) różnią się wielkością przestrzenną cząsteczki, ze względu na usytuowanie podstawników alkilowych w pierścieniu naftalenu, a co za tym idzie, można oczekiwać w ich przypadku efektów selektywności kształtu.

Autor do korespondencji:
Dr hab. inż. Robert BRZOZOWSKI, e-mail: robert.brzozowski@ichp.pl



Rys. 2. Średnice krytyczne izomerów DIPN i izopropylo-naftalenu (IPN)

Jak wynika z Rysunku 2, zastosowanie w reakcjach syntezy DIPN katalizatorów zeolitowych szerokoporowatych, takich jak zeolit Y (FAU), który ma okna o średnicy 0,74 nm, prowadzące do pustych komór α , o średnicy 1,3 nm, mordenit (MOR), który ma proste kanały o przekroju eliptycznym, o wymiarach 0,65–0,70 nm (kanały o wymiarach 0,26–0,57 nm są niedostępne dla węglowodorów) czy zeolit beta (BEA), który ma sinusoidalne kanały o średnicy 0,66–0,67 nm oraz poprzeczne proste kanały o wymiarach 0,56–0,56 nm [12], powinno ograniczać powstawanie izomerów innych niż 2,6-DIPN i 2,7-DIPN, a więc izomerów o średnicy krytycznej większej niż 0,72 nm. Powstawanie i przemieszczanie się tych izomerów wewnątrz porów zeolitów szerokoporowatych jest utrudnione lub wręcz niemożliwe. Głównymi produktami alkilacji naftalenu w obecności zeolitów szerokoporowatych są więc 2,6-DIPN i 2,7-DIPN, co zostało wielokrotnie potwierdzone doświadczalnie. Stwierdzono ponadto, że zastosowanie wysokokrzemowego mordenitu, jako katalizatora alkilacji naftalenu, pozwala otrzymać mieszaninę DIPN zawierającą głównie te dwa izomery, ale w tym nawet ponad 70% 2,6-DIPN i tylko ok. 25% 2,7-DIPN [13 ÷ 15].

Ostatnio w literaturze pojawiła się dyskusja na temat, czy tak wysoka selektywność reakcji do 2,6-DIPN w stosunku do 2,7-DIPN jest możliwa? Z jednej strony jest szereg publikacji, w których opisywano bardzo wysoki stosunek izomerów 2,6-DIPN do 2,7-DIPN, zaobserwowany dla bardzo wielu różnych katalizatorów. Jednak w wielu przypadkach wynikało to z błędów analitycznych [11]. Z drugiej strony, w wątpliwość poddano w ogóle możliwość otrzymywania tak dużej ilości izomeru 2,6-DIPN w stosunku do 2,7-DIPN, nawet w przypadku mordenitu, gdyż rozmiary obu cząsteczek są bardzo zbliżone i oba izomery są obecne w mieszaninie termodynamicznej izomerów w podobnych ilościach [3]. Jednak wątpliwości te zostały ostatecznie rozwiane i w przypadku katalizatorów mordenitowych potwierdzona została selektywność kształtu i bardzo wysoka selektywność alkilacji do 2,6-DIPN w stosunku do 2,7-DIPN [16].

Oprócz mordenitu, zeolitów beta i Y w reakcji alkilacji naftalenu badano też szereg innych katalizatorów zeolitowych o różnych wymiarach i kształtach porów. Zbadano nowe struktury zeolitowe o wymiarach porów wyznaczonych przez 12-to i 14-to członowe pierścienie tlenowe (12 MR i 14 MR), m.in. o strukturze oznaczonej wg *International Zeolite Association*, jako: MWW (ZSM-12), MSE (MCM-68), SSY (SSZ-60), CON (CIT-1) oraz AFI, ATS, IFR, CFI, DON, SFH [17 ÷ 21]. Spośród nich, stosunkowo wysoką selektywność reakcji w kierunku 2,6-DIPN udało się uzyskać tylko w przypadku zeolitów o prostych kanałach MWW i AFI, ale jednak najlepsze wyniki uzyskiwano w obecności katalizatorów mordenitowych.

W literaturze opisano też badania nad poprawieniem selektywności katalizatorów mordenitowych, za pomocą ich dealuminowania [22 ÷ 24] lub też za pomocą modyfikacji (dezaktywacji) powierzchni zewnętrznej kryształów zeolitu, np. za pomocą ceru lub innych lantanowców [25].

Oprócz reakcji alkilacji naftalenu propylenem, wysoką beta,beta-selektywność (nawet ponad 80%) zaobserwowano również w reakcji dysproporcjonacji izopropylo-naftalenu w obecności zeolitów szerokoporowatych [26, 27]. W reakcji prowadzonej w obecności katalizatora mordenitowego zaobserwowano także wysoki stosunek izomeru 2,6-DIPN do 2,7-DIPN, odpowiednio 54% do 26% [26, 27]. Natomiast w reakcji prowadzonej w obecności zeolitów HY i H-beta, stosunek ten był odwrotny i produkty zawierały znacznie więcej 2,7-DIPN niż 2,6-DIPN, odpowiednio nawet 67% w porównaniu do 23%. Te zmiany w stosunku zawartości obu izomerów DIPN w produktach są bardzo dobrym przykładem selektywności kształtu w stosunku do dwucząsteczkowego kompleksu stanu przejściowego [27]. Dwucząsteczkowe kompleksy IPN, prowadzące do powstania 2,6-DIPN, mają bardziej prostoliniowy kształt, natomiast kompleksy przejściowe, prowadzące do powstania cząsteczki 2,7-DIPN mają kształt bardziej zgięty. W związku z lepszym dopasowaniem się kształtu kompleksu pośredniego do kształtu porów, w przypadku katalizatora mordenitowego, który posiada proste kanały, głównym produktem był 2,6-DIPN, natomiast w przypadku zeolitu Y, który posiada komory alfa, do których prowadzą po 4 okna nieznajdujące się naprzeciw siebie i wymuszające przestrzenne zgięcie kompleksu oraz w przypadku zeolitu beta, posiadającego sinusoidalne kanały, głównym produktem był 2,7-DIPN.

Inne rodzaje selektywności kształtu

W przypadku cząsteczek DIPN i zeolitów szerokoporowatych, oprócz klasycznych przykładów selektywności kształtu, jak selektywność substratowa, selektywność produktowa, czy selektywność kształtu stanu przejściowego, zaobserwowano również bardzo dobre przykłady zjawisk związanych z wejściami do porów zeolitów (tzw. ang. *pore mouth shape-selectivity* lub *pore entrances shape-selectivity*). Ważna rola tzw. gniazd, znajdujących się na powierzchni zewnętrznej kryształów zeolitu, w reakcji alkilacji naftalenu metanolem została zaproponowana jeszcze w latach 80 ub. w. [28, 29]. Natomiast koncepcja selektywności kształtu w wejściach do porów w reakcjach katalitycznych została zaproponowana nieco później przez Martensa i współpracowników [30].

W przypadku reakcji alkilacji naftalenu propylenem, prowadzonej w obecności zeolitów szerokoporowatych zaobserwowano, że w pewnych warunkach, można otrzymać mieszaninę DIPN o wysokiej zawartości izomerów 1,4-DIPN i 1,3-DIPN. W reakcji alkilacji prowadzonej w reaktorze przepływowym, w obecności zeolitu CaREY (zeolit Y modyfikowany wapniem i mieszaniną lantanowców), w temp. 200°C otrzymano mieszaninę izomerów zawierającą nawet powyżej 56% 1,4-DIPN i 1,3-DIPN [31], a więc izomerów o średnicy krytycznej znacznie większej od średnicy porów zeolitu. Tak dużej zawartości tych izomerów w produkcie nie można było wytłumaczyć za pomocą kinetyki ani termodynamiki reakcji w przypadku, gdyby zachodziła ona na nieselektywnej powierzchni zewnętrznej kryształów zeolitu. Zaproponowano więc wyjaśnienie, że w danych warunkach reakcja zachodziła głównie w wejściach do porów, a alkilacji ulegała tylko ta część pierścienia cząsteczki naftalenu, która wystawała poza pory zeolitu, w związku z czym powstawały tylko izomery posiadające oba podstawniki przy jednym pierścieniu, tj. 1,4-DIPN i 1,3-DIPN.

W literaturze znaleziono jeszcze inne przykłady wskazujące na znaczącą, a nieraz i dominującą rolę wejść do porów zeolitów w reakcji alkilacji naftalenu propylenem [32]. Dla przykładu, w reakcji prowadzonej w obecności zeolitu HY-7 (o module krzemowym 7) w temp. 160°C otrzymano produkt zawierający 40% 1,4-DIPN, a izomery 1,4-DIPN

i 1,3-DIPN stanowiły łącznie 55% izomerów DIPN [13, 33]. W reakcji prowadzonej w tej samej temperaturze w obecności zeolitu szerokoporowego HL-6 (LTL), zawartość obu izomerów wyniosła 57%, w tym 40% 1,4-DIPN. Stosunkowo wysoką zawartość 1,4-DIPN i 1,3-DIPN (30%) zaobserwowano nawet w przypadku mordenitu o module krzemowym 10, w reakcji prowadzonej w temp. 250°C [34].

Kolejny przykład dominacji reakcji zachodzącej w wejściach do porów zeolitów, a nie wewnątrz porów czy na powierzchni zewnętrznej kryształów, zaobserwowano został w reakcji izomeryzacji DIPN [35]. W obecności zeolitów beta i mordenitu, szybkość izomeryzacji wewnątrzcząsteczkowej 2,6-DIPN do większego przestrzennie izomeru 1,6-DIPN była większa niż do 2,7-DIPN, tj. izomeru o mniejszej średnicy krytycznej i uprzywilejowanego termodynamicznie. Przy konwersji 2,6-DIPN ok. 20% selektywność izomeryzacji do 1,6-DIPN była ponad dwukrotnie większa ($62 \div 63\%$) niż selektywność do 2,7-DIPN ($26 \div 30\%$). W przypadku katalizatora zeolitowego Y i glinokrzemianu amorficznego, selektywność reakcji w kierunku izomerów 1,6-DIPN i 2,7-DIPN była porównywalna. Wynika stąd, że w obecności mordenitu i zeolitu beta izomeryzacja 2,6-DIPN zachodziła głównie w wejściach do porów, a udział reakcji izomeryzacji 2,6-DIPN zachodzącej wewnątrz porów lub na powierzchni zewnętrznej był znacznie mniejszy.

Innym dowodem na istotny udział wejść do porów w reakcji izomeryzacji było porównanie szybkości reakcji 2,6-DIPN i 1,7-DIPN [35]. W obecności zeolitów beta i Y szybkość izomeryzacji 2,6-DIPN była znacznie mniejsza niż szybkość izomeryzacji 1,7-DIPN, mimo że, w przeciwieństwie do 2,6-DIPN, 1,7-DIPN nie mógł ulegać reakcji wewnątrz porów ze względu na rozmiary cząsteczki. Z drugiej strony, w obecności glinokrzemianu amorficznego jako katalizatora, szybkość obu reakcji była porównywalna, zaś w obecności katalizatora mordenitowego reakcja 2,6-DIPN zachodziła znacznie szybciej niż izomeryzacja 1,7-DIPN. Najbardziej przekonującym wytłumaczeniem tych obserwacji była teoria zakładająca, że kształt cząsteczki 1,7-DIPN jest lepiej dopasowany do kształtu wejść do porów zeolitów Y i beta, i tam reakcja zachodziła szybciej niż w innych miejscach. Pewną rolę mogła tu też odgrywać krótsza droga dyfuzji 1,7-DIPN do wejść do porów i produktów jego izomeryzacji z wejść do porów do mieszaniny reagentów przepływającej przez reaktor niż droga 2,6-DIPN do wnętrza porów zeolitów i 2,7-DIPN (będącego jedynym możliwym produktem izomeryzacji wewnątrz porów) z wnętrza porów do mieszaniny produktów.

W literaturze można znaleźć jeszcze inne interesujące przykłady, wskazujące na znaczącą rolę wejść do porów zeolitów w reakcjach katalitycznych z udziałem pochodnych izopropylowych naftalenu [32]. W reakcji izomeryzacji 2,6-DIPN prowadzonej pod ciśnieniem propylenu, w obecności katalizatorów mordenitowych zaobserwowano, że głównym produktem nie był, jak można było oczekiwać, 2,7-DIPN, ale były inne izomery [25, 36]. Dla przykładu, w reakcji prowadzonej w obecności mordenitu o module krzemowym 14, w temp. 200°C, przy stosunku propylen/2,6-DIPN 1/2 otrzymano produkt zawierający 1,1% 2,7-DIPN i 4,6% innych izomerów DIPN. Natomiast powstające w trakcie procesu produkty alkilacji 2,6-DIPN propylenem, które nie mogły powstawać wewnątrz porów mordenitu, wskazywały na większy udział w powstawaniu produktów reakcji wejść do porów niż powierzchni zewnętrznej kryształów zeolitu. Mimo nawet 4-krotnego nadmiaru propylenu w stosunku do 2,6-DIPN, zawartość triizopropylonaftalenów w produktach alkilacji była nawet 10-krotnie większa niż zawartość tetraizopropylonaftalenów. Przy tak dużym nadmiarze propylenu można by się spodziewać znacznie większej zawartości tetraizopropylonaftalenów niż triizopropylonaftalenów. Taki wynik eksperymentu można wyjaśnić tylko przy założeniu, że w wejściach do porów alkilacja cząsteczki 2,6-DIPN lub, powstałej w wyniku jej izomeryzacji, cząsteczki 2,7-DIPN, zachodziła tylko w przypadku tej części pierścienia naftalenowego, która wystawała poza kryształ zeolitu. Reakcja ta była bardziej znacząca dla składu

otrzymanego produktu niż reakcja alkilacji propylenem, prowadząca przez triizopropylonaftalen, do tetraizopropylonaftalenów, a zachodząca na nieselektywnej powierzchni zewnętrznej kryształów zeolitu.

Podsumowanie i wnioski

Reasumując można stwierdzić, że poprzez dobór odpowiedniego katalizatora i odpowiednich warunków reakcji można otrzymać mieszaniny DIPN o zupełnie odmiennym składzie izomerycznym. W reakcjach alkilacji naftalenu i dysproporcjonacji IPN, prowadzonych w obecności wysokokrzemowego katalizatora mordenitowego, możliwe jest selektywne otrzymywanie 2,6-DIPN. Natomiast głównym produktem dysproporcjonacji IPN w obecności zeolitów beta lub Y jest 2,7-DIPN.

W procesie alkilacji naftalenu propylenem możliwe jest też otrzymanie izomeru 1,4-DIPN z selektywnością ponad 40%, lub łącznie z 1,3-DIPN z selektywnością nawet ponad 56%.

Z drugiej strony, przy użyciu katalizatorów mezoporowatych można otrzymać mieszaninę DIPN o małej zawartości izomerów 2,6-DIPN i 1,5-DIPN, a więc spełniającą kryteria dla wysokojakościowego rozpuszczalnika.

Reakcje otrzymywania DIPN, lub reakcje z ich udziałem, świetnie obrazują nie tylko podstawowe rodzaje selektywności kształtu, jak selektywność substratowa, selektywność produktowa czy selektywność w stosunku do kompleksów stanu przejściowego, ale również udowadniają w niezbity sposób ważną rolę kształtu powierzchni wewnętrznej kryształów, a w szczególności wejść do porów, w tworzeniu się różnych produktów reakcji.

Literatura:

1. Tasi G., Mizukami F., Palinko I., Toba M., Kukovec A.: *Positional Isomerization of Dialkyl naphthalenes: A Comprehensive Interpretation of the Selective Formation of 2,6-DIPN over HM Zeolite*. J. Phys. Chem. A. 2001, 105, 6513–6518.
2. Brzozowski R., Dobrowolski J.C., Jamróz M.H., Skupiński W.: *Studies on diisopropyl naphthalene substitutional isomerism*. J. Mol. Catal. A. 2001, 170, 95–99.
3. Bouvier C., Buijs W., Gascon J., Kapteijn F., Gagea B.C., Jacobs P.A., Martens J.A.: *Shape-selective diisopropylation of naphthalene in H-Mordenite: Myth or reality?* J. Catal. 2010, 270, 60–66.
4. Stadelhofer J.W., Zellerhoff R.B.: *Efficient solvents for carbonless copy paper*. Chem. Ind. (London) 1989, 1989, 203–211.
5. Strona internetowa firmy Rütgers Kureha Solvents GmbH: <http://www.ruetgers-group.com> (access 27–07–2012).
6. Strona internetowa firmy Kureha Trading Co., Ltd.: <http://www.kureha-trading.co.jp> (access 27–07–2012).
7. Reddy K.M., Song C.: *Synthesis of Mesoporous Zeolites and Their Application for Catalytic Conversion of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Catal. Today 1996, 31, 137–144.
8. Brzozowski R., Vinu A., Mori T.: *Alkylation of naphthalene using propylene over mesoporous Al-MCM-48 catalysts*. Catal. Commun. 2007, 8, 1681–1683.
9. Brzozowski R., Vinu A.: *Alkylation of Naphthalene over Mesoporous GASA-1 Catalysts*. Top. Catal. 2009, 52, 1001–1004.
10. Brzozowski R., Vinu A., Gil B.: *Comparison of the catalytic performance of the metal substituted cage type mesoporous silica catalysts in the alkylation of naphthalene*. Appl. Catal. A. 2010, 377, 76–82.
11. Brzozowski R.: *Shape-selectivity in diisopropyl naphthalene synthesis or analytical errors?* Appl. Catal. A. 2004, 272, 215–218.
12. Strona internetowa International Zeolite Association: <http://www.iza-structure.org/databases/> (Database of Zeolite Structures) (access 11.02.2016).
13. Katayama A., Toba M., Takeuchi G., Mizukami F., Niwa S., Mitamura S.: *Shape-selective synthesis of 2,6-diisopropyl naphthalene over H-mordenite catalyst*. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1991, 1991, 39–40.
14. Horsley J.A., Fellmann J.D., Derouane E.G., Freeman C.M.: *Computer-Assisted Screening of Zeolite Catalysts for the Selective Isopropylation of Naphthalene*. J. Catal. 1994, 147, 231–240.
15. Sugi Y., Toba M.: *Shape-selective alkylation of polynuclear aromatics*. Catal. Today 1994, 19, 187–211.
16. Brzozowski R., Buijs W.: *Shape-selective synthesis of 2,6-diisopropyl naphthalene on H-mordenite catalysts*. J. Catal. 2012, 292, 181–187.

17. Sugi Y., Maekawa H., Hasegawa Y., Naiki H., Komura K., Kubota Y.: *The alkylation of naphthalene over three-dimensional large pore zeolites: The influence of zeolite structure and alkylating agent on the selectivity for dialkyl naphthalenes*. Catal. Today 2008, 132, 27–37.
18. Shibata T., Kawagoe H., Naiki H., Komura K., Kubota Y., Sugi Y.: *The alkylation of naphthalene over MCM-68 with MSE topology*: J. Mol. Catal. A: Chem. 2009, 297, 80–85.
19. Sugi Y.: *Shape-Selective Alkylation of Naphthalene over Zeolites: Steric Interaction of Reagents with Zeolites*. J. Chin. Chem. Soc. 2010, 57, 1–13.
20. Sugi Y.: *Alkylation of Biphenyl and Naphthalene over Zeolites: Characteristics of Shape-selective Catalysis in Zeolite Channels*. J. Jap. Petrol. Inst. 2010, 53, 5, 263–275.
21. Naiki H., Komura K., Kim J.-H., Seo G., Sugi Y., SSZ-60: *Synthetic investigation and catalytic application to the alkylation of biphenyl and naphthalene*. Micropor. Mesopor. Mater. 2011, 143, 383–391.
22. Kim J.-H., Sugi Y., Matsuzaki T., Hanaoka T., Kubota Y., Tu X., Matsumoto M.: *Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio of H-mordenite on the isopropylation of naphthalene with propylene*. Micropor. Mater. 1995, 5, 113–121.
23. Sugi Y., Matsuzaki T., Hanaoka T., Kubota Y., Kim J.-H., Tu X., Matsumoto M.: *Shapeselective Isopropylation of Naphthalene and Biphenyl over Dealuminated H-Mordenites*. Stud. Surf. Sci. Catal. 1994, 90, 397–408.
24. Song C.: *Shape-selective isopropylation of naphthalene over H-mordenite catalysts for environmentally friendly synthesis of 2,6-dialkyl naphthalene*. C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIc. 2000, 3, 477.
25. Kim J.-H., Sugi Y., Matsuzaki T., Hanaoka T., Kubota Y., Tu X., Matsumoto M., Nakata S., Kato A., Seo G., Pak C.: *Cerium impregnated H-mordenite as a catalyst for shape-selective isopropylation of naphthalene. Selective deactivation of acid sites on the external surface*. Appl. Catal. A, General 1995, 131, 15–32.
26. Brzozowski R., Tęcza W.: *Shape-selective reactions of naphthalene over zeolites*. Appl. Catal. A. 1998, 166, 21–27.
27. Brzozowski R., Skupiński W.: *Disproportionation of isopropyl naphthalene on zeolite catalysts*. J. Catal. 2003, 220, 13–22.
28. Fraenkel D., Cherniavsky M., Ittah B., Levy M.: *Shape-Selective Alkylation of Naphthalene and Methyl naphthalene with Methanol over ZSM-5 Zeolite Catalysts*. J. Catal. 1986, 101, 273–283.
29. Derouane E.G.: *Shape Selectivity in Catalysis by Zeolites: The Nest Effect*. J. Catal. 1986, 100, 541–544.
30. Martens J.A., Parton R., Uytterhoeven L., Jacobs P.A., Froment G.F.: *Selective Conversion of Decane into Branched Isomers. A Comparison of Platinum/ZSM-22, Platinum/ZSM-5 and Platinum/USY Zeolite Catalysts*. Appl. Catal. A., General 1991, 76, 95–116.
31. Brzozowski R., Skupiński W.: *Zeolite Pore Entrances Effect on Shape-Selectivity in Naphthalene Isopropylation*. J. Catal. 2002, 210, 313–318.
32. Brzozowski R.: *Role of zeolite pore entrances in reactions of alkyl naphthalenes in Molecular Sieves: From Basic Research to Industrial Applications*. Ed.: Čejka J., Žilková N., Nachtigal P.; Stud. Surf. Sci. Catal. Vol. 158 Part B, 1693–1701, Elsevier 2005, Amsterdam.
33. Sugi Y., Toba M.: *Shape-selective alkylation of polynuclear aromatics*. Catal. Today 1994, 19, 187–211.
34. Kim J.-H., Sugi Y., Matsuzaki T., Hanaoka T., Kubota Y., Tu X.: *Matsumoto M.: Effect of ratio of H-mordenite on the isopropylation of naphthalene with propylene*. Micropor. Mater. 1995, 5, 113–121.
35. Brzozowski R.: *Isomerization of diisopropyl naphthalenes on wide-pore zeolites*. J. Catal. 2005, 232, 366–377.
36. Schmitz A. D., Song Ch.: *Shape-selective isopropylation of naphthalene. Reactivity of 2,6-diisopropyl naphthalene on dealuminated mordenites*. Catal. Today 1996, 31, 19–25.

(otrzymano 06.04.2016)

Dr hab. inż. Robert BRZOZOWSKI, prof. IChP jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, Filia w Płocku (1981). Doktorat w Instytucie Chemii Przemysłowej (2001). Stopień doktora habilitowanego uzyskany na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej (2013). Obecnie pracuje w Instytucie Chemii Przemysłowej na stanowisku profesora nadzwyczajnego. Zainteresowania: kataliza, technologia organiczna, procesy ciśnieniowe. Jest autorem i współautorem 38 artykułów w prasie naukowo-technicznej, 20 patentów, 58 referatów, komunikatów i posterów na konferencjach krajowych i międzynarodowych.
e-mail: robert.brzozowski@ichp.pl, tel.: 22 568 2020

Aktualności z firm

News from the Companies

Dokończenie ze strony 309

Markus Sieger nowym Prezesem Zarządu Polpharma SA

Rada Nadzorcza Zakładów Farmaceutycznych Polpharma SA 1 czerwca br. powołała Markusa Siegera na stanowisko Prezesa Zarządu spółki. Zastąpił w tej roli Maurice'a Chagnaud. Głównym zadaniem nowego Prezesa jest przyspieszenie tempa wzrostu Grupy Polpharma w celu zdobycia pozycji lidera w regionie Europy Środkowo-Wschodniej, WNP i Azji Centralnej, i pobudzenie rozwoju firmy w strategicznym obszarze biotechnologii.

Markus Sieger jest absolwentem ekonomii University of Applied Sciences for Business and Administration w Zurichu. Ma bogate doświadczenie biznesowe, które zdobywał od połowy lat 90. XX w., zarządzając złożonymi transakcjami o charakterze strategicznym w Polsce i na rynkach międzynarodowych. Z sukcesem realizował duże projekty fuzji i przejęć oraz międzynarodowe przedsięwzięcia w sektorze farmaceutycznym i FMCG. Był już zaangażowany w nadzorowanie działalności Grupy Polpharma i zarządzanie firmą jako członek Rady Nadzorczej Polpharma SA, delegowany do pełnienia indywidualnego nadzoru nad spółką od 2013 r. Ma znaczące doświadczenie w sprawowaniu nadzoru zarówno nad podmiotami prywatnymi, jak i publicznymi, pełnił funkcje w kilku radach nadzorczych. Wspierał m.in. strategiczny rozwój firm mediowych w Polsce, współpracując z TVN i Onet.

– Z Markusem Siegerem łączy mnie bliska współpraca od ponad 20 lat. Mamy wspólną wizję rozwoju i zarządzania Grupą Polpharma, aby mogła stać się liderem w regionie Europy Środkowo-Wschodniej, Wspólnoty Niepodległych Państw i Azji Centralnej, a także znaczącym graczem w zakresie rozwoju, produkcji i komercjalizacji leków biologicznych. Jestem przekonany, że Markus Sieger z sukcesem poprowadzi firmę do tych celów, efektywnie wykorzystując wszystkie możliwości biznesowe oraz nowe trendy rynkowe – podsumowuje Jerzy Starak, Przewodniczący Rady Nadzorczej i właściciel Polpharma SA.

– Bardzo się cieszę z decyzji Rady Nadzorczej Polpharmy. Firma ma znakomitą pozycję na najważniejszych dla niej rynkach oraz jasną wizję rozwoju na przyszłość. Nie mogę się doczekać, by wspólnie z zespołem Polpharmy, przystąpić do realizacji postawionych celów – mówi Markus Sieger.

Polpharma jest liderem polskiego rynku farmaceutycznego oraz największym polskim producentem leków i substancji farmaceutycznych. W Gdańskim Parku Naukowo-Technologicznym stworzyła jeden z najnowocześniejszych w Europie ośrodków biotechnologii. Celem firmy jest rozwój, produkcja i komercjalizacja leków biologicznych na światową skalę. (abc)

(<http://www.polpharma.pl/aktualnosci> 1.06.2016)

Dokończenie na stronie 317