

## DWUTLENEK TORU I DWUTLENEK CERU OSADZONE NA NOŚNIKACH WĘGLOWYCH ORAZ DOTOWANE RODEM JAKO KATALIZATORY TRANSFORMACJI BUTAN-1-OLU

### THORIUM DIOXIDE AND CERIUM DIOXIDE DEPOSITED ON CARBON SUPPORTS AND DOTTED WITH RHODIUM USED AS CATALYSTS FOR THE TRANSFORMATION OF BUTAN-1-OL

Franciszek Czechowski - Instytut Nauk Geologicznych, Uniwersytet Wrocławski, Wrocław  
Roman Klimkiewicz - Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław

Zastosowano materiały węglowe – węgle aktywne - wytworzone z węgla brunatnego i z węgla kamiennego w roli nośników katalizatorów heterogenicznych. W tym celu skomponowano katalizatory z dwutlenkiem ceru i dwutlenkiem toru osadzonymi na tych węglach aktywnych. Katalizatory te zawierały 5,7% tlenku metalu. Ponadto katalizatory cerowe i torowe nośnikowane na węglu aktywnym z węgla brunatnego dodatkowo dotowano rodem w ilości 2,3%. Specyfikę aktywności i selektywności katalizatorów badano stosując jako reakcję testową konwersję butan-1-olu w zakresie temperatur 300 – 460°C. Transformacje butan-1-olu przebiegały bez udziału tlenu cząsteczkowego, były zatem z założenia niedestruktywne dla powierzchni nośników węglowych. Na katalizatorach zawierających tlenek ceru lub tlenek toru zachodziło odwodornienie butan-1-olu i następuje dwucząsteczkowa kondensacja do heptan-4-onu z selektywnością ponad 70%. Natomiast obydwa tlenki dotowane rodem katalizowały konwersję butan-1-olu głównie do butanianu n-butylu z selektywnością ponad 50%. Zatem tlenek toru, także dotowany rodem, jest porównywalnie wysoko selektywnym katalizatorem jak wielokrotnie sprawdzony tlenek ceru w kierunkach, odpowiednio, kondensacji do ketonu symetrycznego lub bezpośredniej transformacji do estru. Wyniki uzyskane z zastosowaniem węgla aktywnych wytworzonych z węgla brunatnego i z węgla kamiennego różni aktywność katalityczną. Katalizatory naniesione na węgiel aktywny z węgla brunatnego cechuje kilkuprocentowo wyższa konwersja, a zatem i wydajność ketonu, od tych wartości uzyskanych na ich odpowiednikach naniesionych na węgiel aktywny z węgla kamiennego. Pozytywne wyniki testów wskazują na korzyści z zastosowania badanych materiałów węglowych jako nośników katalizatorów, pozwalających na dużą redukcję ilości materiałów katalitycznie aktywnych.

**Słowa kluczowe:** nośniki węglowe, katalizatory odwodornienia, dwutlenek ceru, dwutlenek toru

Carbon materials - activated carbons – obtained from lignite and hard coal were used as carriers for heterogeneous catalysts. For this purpose, catalysts with cerium dioxide and thorium dioxide loaded on these activated carbons were composed. The catalysts contained 5.7% of metal oxide. Furthermore, cerium and thorium catalysts supported on lignite activated carbon were additionally enriched with rhodium in the amount of 2.3%. The specifics of the activity and selectivity of the catalysts was assessed in the conversion of butan-1-ol at the temperature range of 300 - 460°C as a test reaction. The butan-1-ol transformations processed without the accessibility of molecular oxygen and, therefore, the conditions were non-destructive for the surface of carbon carriers. On catalysts containing cerium oxide or thorium oxide, dehydrogenation of butan-1-ol and subsequent bimolecular condensation to heptan-4-one took place with a selectivity of over 70%. On the other hand, both oxides dotted with rhodium catalyzed the conversion of butan-1-ol mainly to n-butyl butanoate with a selectivity of over 50%. Therefore, thorium oxide, also enriched with rhodium, is a relatively highly selective catalyst as a repeatedly proven cerium oxide in the directions of condensation to symmetric ketone or direct transformation to ester, respectively. The results obtained with the use of activated carbon supports obtained from lignite and hard coal differ in their catalytic activity. Catalysts supported on activated carbon from lignite are characterised by a few percent higher conversion and, therefore, yield of ketone than those supported on activated carbon from hard coal. Positive test results indicate beneficial use of the activated carbons as catalyst supports allowing considerable reduction in the amount of catalytically active materials.

**Keywords:** carbonaceous supports, dehydrogenation catalysts, cerium dioxide, thorium dioxide

## Wprowadzenie

Tlenek ceru ma liczne i bogato udokumentowane zastosowania w katalizie [1, 2], natomiast przykładów publikacji dotyczących katalitycznego wykorzystania tlenku toru jest znacznie mniej [3]. Jeszcze mniej liczne są porównawcze zestawienia właściwości katalitycznych obu lenków, jak np. w pracach opisujących konwersję tlenku węgla z parą wodną (WGSR) [4]. Tlenek toru, choć w mniejszym stopniu niż tlenek ceru, był stosowany jako katalizator w syntezie Fischera-Tropscha [5].

Istotnymi produktami ubocznymi syntezy Fischera-Tropscha są związki tlenowe. Wraz z postępem nowych technik separacji i nowych trendów w produkcji paliw stają się one pożądanymi produktami pośrednimi [6]. Celowe są zatem badania modelowe, pozwalające na ocenę możliwości katalitycznych transformacji w grupie związków tlenowych zawierających alkohole, etery, aldehydy, estry do produktów znajdujących praktyczne zastosowanie [7]. Takie badania modelowe pozwalają też na rozpoznanie obiecujących pod względem katalitycznym materiałów o potencjalnym zastosowaniu w transformacji oksygenatów [8].

Ważną rolę w katalizie heterogenicznej spełniają materiały stosowane jako nośniki katalizatorów. Naniesienie składnika aktywnego na nośnik powoduje rozwinięcie powierzchni czynnej materiału katalitycznie aktywnego, a zatem obniżenie kosztu katalizatora. Nośniki katalizatorów cechuje wytrzymałość i trwałość w warunkach procesu katalitycznego, dlatego nośniki węglowe nie mogą być stosowane w procesach z udziałem tlenu cząsteczkowego. Natomiast w przypadku transformacji reagentów będących związkami tlenowymi, nośniki węglowe mogą zawierać na powierzchni formy związanej tlenu, a zatem mogą wówczas wykazywać dwie funkcje – nośnika oraz czynnika współaktywnego [9]. Wyczerpujący przegląd literatury zastosowań materiałów węglowych w katalizie zawiera przeglądowe opracowanie [10].

Dotychczasowe próby wykorzystania materiałów pochodzenia węglowego w roli nośników katalizatorów transformacji związków tlenowych, jak katalizatorów alkilacji [11] czy ketonizacji [12], wskazują na celowość takich poszukiwań. Badania te są zbieżne z dążeniami do pozaenergetycznego wykorzystania węgla brunatnego [13, 14].

Celem niniejszych badań było sprawdzenie możliwości wykorzystania węgla aktywnych pochodzących z chemicznej obróbki węgla brunatnego i węgla kamiennego w roli nośników katalizatorów transformacji związków organicznych zawierających tlen. Katalizatory zawierały dwutlenek ceru i dwutlenek toru, a katalizatory cerowe i torowe nośnikowane na węglu aktywnym z węgla brunatnego były dodatkowo dotowane rodem. Jako związek modelowy zastosowano bio-butan-1-ol [15]. Badania te umożliwiły także porównanie właściwości katalitycznych tlenku toru, dotychczas niewykorzystywanego w roli katalizatora konwersji organicznych związków tlenowych, z właściwościami często stosowanego tlenku ceru.

## Materiały i metody badań

### Węgłe kopalne oraz produkty ich aktywacji jako nośniki katalizatorów

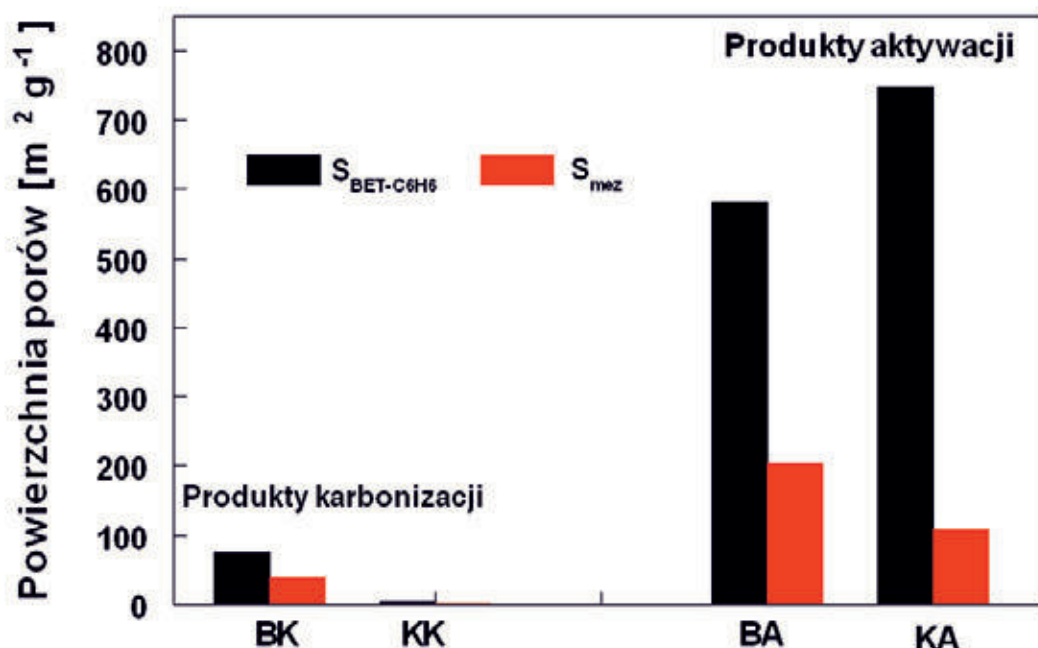
Do otrzymania węgla aktywnych o rozwiniętej strukturze

porowatej wytypowano niskopopiołowe węgle kopalne o różnym stopniu uwęglenia tj. węgiel brunatny z kopalni Turów (symbol **B**) oraz węgiel kamienny t. 31 z kopalni Wesoła (symbol **K**). Frakcje węgla wyjściowych o uziarnieniu 0,5 – 1,0 mm wstępnie poddano karbonizacji w temperaturze końcowej 1173 K w atmosferze argonu. Stałe produkty karbonizacji (odpowiednio symbole **BK** i **KK**) charakteryzowały się znacząco różnym rozwinięciem powierzchni porów, określonej na podstawie sorpcji par benzenu (tab. 1). Powierzchnia  $S_{\text{BET-C6H6}}$  dla **BK** wynosiła  $75,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , w której dominujący udział miała powierzchnia mezoporów, podczas gdy dla **KK**  $S_{\text{BET-C6H6}}$  stanowiła tylko  $4,1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  o małym udziale powierzchni mezoporów. Dlatego **BK** aktywowano ditlenkiem węgla, który w większym stopniu prowadzi do rozwijania struktury mikroporów, natomiast **KK** parą wodną, która prowadzi do większego rozwijania struktury mezoporów [16]. Aktywację obu czynnikami utleniającymi prowadzono w temperaturze 1173 K do stopnia wypału około 50% masy materiału węglowego karbonizatu. Otrzymane produkty aktywacji oznaczono odpowiednio symbolami **BA** oraz **KA**. Charakterystykę fizykochemiczną węgla wyjściowych, oraz wartości rozwinięcia powierzchni całkowitej i powierzchni mezoporów produktów ich karbonizacji i aktywacji zamieszczono w tabeli 1. Stwierdzone zróżnicowanie powierzchni struktury porowatej tych materiałów

Tab. 1. Charakterystyka fizykochemiczna węgla wyjściowych oraz wartości rozwinięcia powierzchni całkowitej i powierzchni mezoporów produktów ich karbonizacji i aktywacji

Tab. 1. Physicochemical characteristics of raw carbons and values of the total surface area and the surface area of mesopores of their carbonization and activation products

Parametr	Węgiel brunatny z kopalni Konin	Węgiel kamienny t. 31 z kopalni Wesoła
<b>Próbki wyjściowe o uziarnieniu 0,5 – 1,0 mm</b>		
Popiół, $A^d$ [%]	3,2	5,4
Części lotne, $V^{\text{daf}}$ [%]	63,4	38,4
Węgiel, $C^{\text{daf}}$ [%]	54,5	72,5
Wodór, $H^{\text{daf}}$ [%]	6,4	6,0
<b>Produkty karbonizacji w 1173 K</b>		
Popiół, $A^d$ [%]	5,8	6,7
Części lotne, $V^{\text{daf}}$ [%]	3,0	1,1
Węgiel, $C^{\text{daf}}$ [%]	96,3	96,2
Wodór, $H^{\text{daf}}$ [%]	1,0	1,0
Powierzchnia BET, $S_{\text{BET-C6H6}}$ [ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ]	75,3	4,1
Powierzchnia mezoporów, $S_{\text{mez}}$ [ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ]	38,9	1,3
<b>Produkty aktywacji karbonizatów do stopnia wypału 50%</b>		
Powierzchnia BET, $S_{\text{BET-C6H6}}$ [ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ]	581,8	747,5
Powierzchnia mezoporów, $S_{\text{mez}}$ [ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ]	204,6	108,1
Udział $S_{\text{mez}}$ w $S_{\text{BET-C6H6}}$ [%]	35,2	14,5
Średni promień porów [nm]	1,9	1,2
Średni promień mezoporów [nm]	3,5	3,4



Rys. 1. Powierzchnia całkowita BET- $\text{C}_6\text{H}_6$  oraz powierzchnia mezoporów produktów karbonizacji i aktywacji węgla  
Fig. 1. Total surface area BET- $\text{C}_6\text{H}_6$  and the mesopores surface area of carbonization and activation products

Tab. 2. Konwersja butan-1-olu na badanych katalizatorach  
Tab. 2. Butan-1-ol conversions over investigated catalysts

Rodzaj katalizatora	Konwersja butan-1-olu, %								
	Temperatura procesu, °C								
	300	320	340	366	380	400	420	440	460
CeO <sub>2</sub> /KA	1	4	9	21	40	63	73	80	83
CeO <sub>2</sub> /BA	4	8	15	27	46	71	82	88	91
CeO <sub>2</sub> -Rh/BA	5	17	27	50	71	81	85	90	93
ThO <sub>2</sub> /BA	5	10	18	29	48	74	86	92	96
ThO <sub>2</sub> -Rh/BA	6	18	29	53	76	83	90	94	94

zilustrowano na rysunku 1.

Węgiel aktywny **KA** charakteryzuje się większą powierzchnią całkowitą  $S_{\text{BET-C6H6}}$  ( $747,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) niż węgiel aktywny **BA** ( $581,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) oraz mniejszą mezoporowatością (odpowiednio dla **KA** i **BA** wynosi ona 14,5 i 35,2%). Stwierdzone zróżnicowanie rozwinięcia powierzchni całkowitej porów–mezoporów w aktywatach jest odzwierciedleniem charakteru porów w produktach ich karbonizacji, gdzie są one bardziej dostępne i szerokoporowate w **BK** niż w **KK**. Wartości powierzchni  $S_{\text{BET-C6H6}}$  oraz  $S_{\text{mez}}$  i średnich promieni porów określono według formalizmu opisanego w pracy [17].

#### Preparatyka katalizatorów nośnikowanych

Do preparatyki katalizatorów nośnikowanych z dwutlenkiem toru lub dwutlenkiem ceru jako nośniki wykorzystano węgiel aktywny **BA** oraz **KA** prowadząc rozkład termiczny azotanu ceru<sup>III</sup> [18] bądź azotanu toru<sup>IV</sup> [19] na tych nośnikach.

Katalizatory nośnikowane o zawartości 5,7% tlenu metalu naniesionego na **BA**, bądź **KA** otrzymywano metodą impregnacji. Mieszanie odpowiednich ilości azotanu metalu i nośnika w metanolu intensywnie mieszano i ogrzewano

aż do odparowania rozpuszczalnika. Uzyskany stały kompozyt pozbawiony rozpuszczalnika suszono przez 20 godz. w  $110^\circ\text{C}$ , a następnie wygrzewano przez 24 godz. w  $250^\circ\text{C}$ . Stosowano 3,0 g **BA**, bądź **KA** oraz 0,5 g azotanu ceru<sup>III</sup> ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  POCH Gliwice) bądź 3,5 g **BA** i 0,5 g azotanu toru<sup>IV</sup> ( $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  Merck). Katalizatory uzyskane na nośniku **BA** i azotanu ceru<sup>III</sup> oraz **BA** i azotanu toru<sup>IV</sup> domieszkowano rodem (2,3%). W tym celu wskazane katalizatory w ilości po 1,75 g mieszano z 0,088 g octanu rodum<sup>II</sup> (dimer  $[(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Rh}]_2$  Sigma-Aldrich) w roztworze  $25 \text{ cm}^3$  metanolu i  $25 \text{ cm}^3$  acetonu przy zachowaniu powyższej procedury preparatyki. Otrzymano katalizatory CeO<sub>2</sub>/BA; CeO<sub>2</sub>-Rh/BA; ThO<sub>2</sub>/BA; ThO<sub>2</sub>-Rh/BA oraz CeO<sub>2</sub>/KA.

#### Ocena aktywności katalitycznej

Aktywność katalityczną otrzymanych katalizatorów nośnikowanych określono w reakcji testowej wysokotemperaturowej transformacji alkoholu n-butyloвого (butan-1-olu). Zastosowano bio-butanol Jiangsu Lianhai Biological Technology Co., Ltd., 99,9%. Butan-1-ol dozowano w sposób ciągły przy pomocy pompy infuzyjnej MEDIPAN 610-2 do kwarcowego reaktora ze złożem stałym zainstalowanego w pionowym piecu Thermolyne F21100. Aktywność katali-

Tab. 3. Wydajność produktów katalitycznej konwersji butan-1-olu  
 Tab. 3. Yield of products of the catalytic conversion of butan-1-ol

Rodzaj katalizatora	Wydajność produktu konwersji, %								
	Temperatura procesu, °C								
	300	320	340	360	380	400	420	440	460
CeO <sub>2</sub> /KA	1	4	9	16	16	13	11	9	11
CeO <sub>2</sub> /BA	4	8	14	20	18	13	10	8	8
CeO <sub>2</sub> -Rh/BA	5	13	17	22	24	22	20	23	26
ThO <sub>2</sub> /BA	5	10	14	18	16	12	10	7	8
ThO <sub>2</sub> -Rh/BA	6	14	18	24	26	23	22	22	26
<b>butanian n-butyłu</b>									
CeO <sub>2</sub> /KA				4	12	10	1		
CeO <sub>2</sub> /BA			1	5	15	14	3		
CeO <sub>2</sub> -Rh/BA		4	10	26	41	45	42	37	21
ThO <sub>2</sub> /BA			3	7	17	15	4		
ThO <sub>2</sub> -Rh/BA		4	11	27	43	47	45	40	22
<b>heptan-4-on</b>									
CeO <sub>2</sub> /KA				1	8	31	50	58	55
CeO <sub>2</sub> /BA				2	9	40	60	68	66
CeO <sub>2</sub> -Rh/BA					2	5	9	13	20
ThO <sub>2</sub> /BA			1	4	11	43	64	69	66
ThO <sub>2</sub> -Rh/BA					2	4	8	14	20
<b>buten</b>									
CeO <sub>2</sub> /KA					2	4	5	6	7
CeO <sub>2</sub> /BA					2	2	4	4	5
CeO <sub>2</sub> -Rh/BA							2	2	4
ThO <sub>2</sub> /BA					2	2	4	6	6
ThO <sub>2</sub> -Rh/BA							2	3	5
<b>inne</b>									
CeO <sub>2</sub> /KA					2	4	6	7	10
CeO <sub>2</sub> /BA					2	2	5	8	12
CeO <sub>2</sub> -Rh/BA				2	4	9	12	15	22
ThO <sub>2</sub> /BA									
ThO <sub>2</sub> -Rh/BA				2	5	9	13	15	21

lityczną badano w zakresie temperatur 300 – 460°C przy obciążeniu złoża 1,0 h<sup>-1</sup>. Produkty reakcji analizowano chromatograficznie (Inco N-505, 5% Apiezon L na Chromosorb W, TCD).

## Wyniki badań i ich omówienie

### Konwersja butan-1-olu

Katalizatory cerowe CeO<sub>2</sub>/KA oraz CeO<sub>2</sub>/BA wytworzone na obu nośnikach cechuje podobny charakter przemian – odwodornienie z następczą dwucząsteczkową kondensacją – jak również bardzo przybliżona selektywność produktów transformacji, jednakże wyższe konwersje butan-1-olu (tab. 2, rys. 2), a zatem i wydajności korzystnych produktów (butanal, butanianu n-butyłu, heptan-4-onu) są uzyskiwane na katalizatorze CeO<sub>2</sub>/BA. Ponieważ użyte węgle aktywne jako nośniki katalizatorów zostały otrzymane w procesie wysokotemperaturowej karbonizacji i aktywacji (1173 K),

stanowią one materiały homogeniczne chemicznie inertne. Stąd różnice w aktywności odpowiadających sobie katalizatorów wynikają z różnic w kształtowaniu się struktury porowatej obu nośników i dyspersji czynnika katalitycznie aktywnego na powierzchni porów. Wydaje się racjonalne, że proces transformacji przebiega łatwiej w porach szerszych, szczególnie w podwyższonych temperaturach. W istocie, nośnik BA, mimo mniejszej wartości powierzchni całkowitej S<sub>BET-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></sub> od nośnika KA, wykazuje od niego niemal dwukrotnie większą wartość S<sub>mez</sub> (odpowiednio 204,6 oraz 108,1 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>). Również średnie promienie porów oraz mezoporów nośnika BA są większe niż nośnika KA (tab. 1) wskazujące na mniejsze ograniczenia sitowo molekularne w penetracji struktury porów BA. Dlatego rozszerzone badania katalitycznej transformacji butan-1-olu ograniczono do katalizatorów opartych jedynie na nośniku BA (katalizatory CeO<sub>2</sub>/BA, CeO<sub>2</sub>-Rh/BA; ThO<sub>2</sub>/BA oraz ThO<sub>2</sub>-Rh/BA).

Wartości konwersji butan-1-olu na katalizatorach

Tab. 4. Selektywność produktów katalitycznej konwersji butan-1-olu  
 Tab. 4. Selectivity of products of the catalytic conversion of butan-1-ol

Rodzaj katalizatora	Selektywność produktu konwersji, %								
	Temperatura procesu, °C								
	300	320	340	360	380	400	420	440	460
<b>butanal</b>									
CeO <sub>2</sub> /KA	100	100	100	75	40	21	15	11	13
CeO <sub>2</sub> /BA	100	100	93	74	39	18	12	9	9
CeO <sub>2</sub> -Rh/BA	100	76	63	44	34	27	24	26	28
ThO <sub>2</sub> /BA	100	100	78	62	33	16	12	8	8
ThO <sub>2</sub> -Rh/BA	100	78	62	45	34	28	24	23	28
<b>butanian -n-butylu</b>									
CeO <sub>2</sub> /KA				20	30	16	2		
CeO <sub>2</sub> /BA			7	19	33	20	4		
CeO <sub>2</sub> -Rh/BA		24	37	52	58	56	49	41	23
ThO <sub>2</sub> /BA			17	24	35	20	5		
ThO <sub>2</sub> -Rh/BA		22	38	51	57	57	50	43	23
<b>heptan-4-on</b>									
CeO <sub>2</sub> /KA				5	20	49	68	73	67
CeO <sub>2</sub> /BA				7	20	56	73	77	73
CeO <sub>2</sub> -Rh/BA					2	6	11	14	22
ThO <sub>2</sub> /BA			6	14	23	58	74	75	69
ThO <sub>2</sub> -Rh/BA					3	5	9	15	21
<b>buten</b>									
CeO <sub>2</sub> /KA					5	7	7	7	8
CeO <sub>2</sub> /BA					4	3	5	5	5
CeO <sub>2</sub> -Rh/BA							2	2	4
ThO <sub>2</sub> /BA					4	3	5	7	6
ThO <sub>2</sub> -Rh/BA							2	3	5
<b>inne</b>									
CeO <sub>2</sub> /KA					5	7	8	9	12
CeO <sub>2</sub> /BA					4	3	6	9	13
CeO <sub>2</sub> -Rh/BA				4	6	11	14	17	24
ThO <sub>2</sub> /BA					4	3	5	11	17
ThO <sub>2</sub> -Rh/BA				4	7	11	14	16	22

CeO<sub>2</sub>/BA i ThO<sub>2</sub>/BA są podobne w całym badanym zakresie temperatur. Zbliżone są również wartości selektywności i wydajności produktów na obu katalizatorach.

Dotowanie obu tlenków rodem zmieniło w obu przypadkach charakter selektywności transformacji katalitycznej butan-1-olu w kierunku końcowego produktu transformacji. Podczas gdy w przypadku katalizatorów będących tlenkami ceru i toru głównym produktem transformacji był keton, heptan-4-on, układy cerowo-rodowy i torowo-rodowy CeO<sub>2</sub>-Rh/BA i ThO<sub>2</sub>-Rh/BA (rys. 2) były katalizatorami konwersji butan-1-olu głównie do estru, butanianu n-butylu.

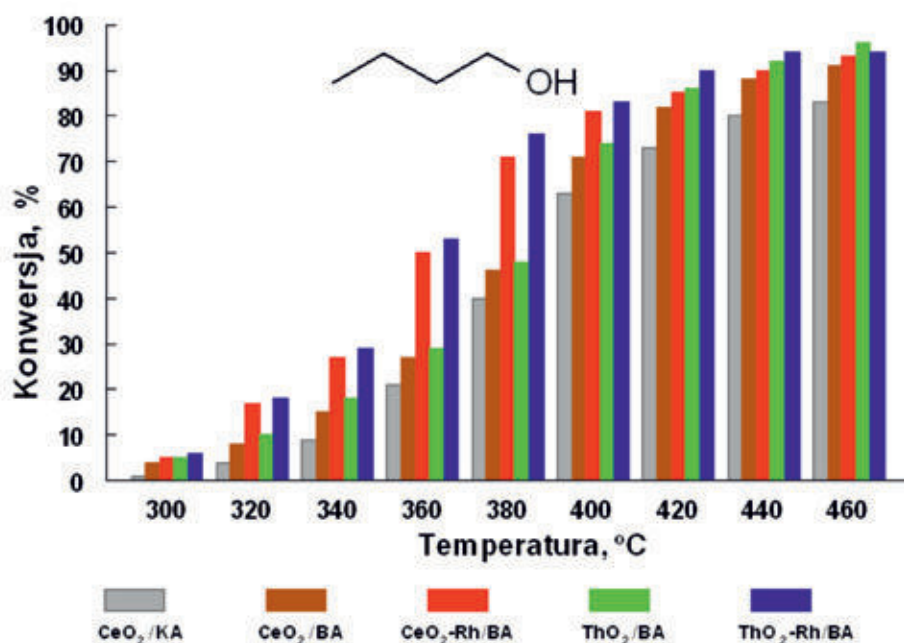
Wyniki uzyskane na obu domieszkowanych rodem katalizatorach: cerowym i torowym są zbliżone, podobnie jak w przypadku tlenków niedomieszkowanych. Zatem katalityczne właściwości tlenku toru w zakresie transformacji związków organicznych zawierających tlen, ale bez

udziału tlenu cząsteczkowego, są podobnie unikalne jak właściwości tlenku ceru.

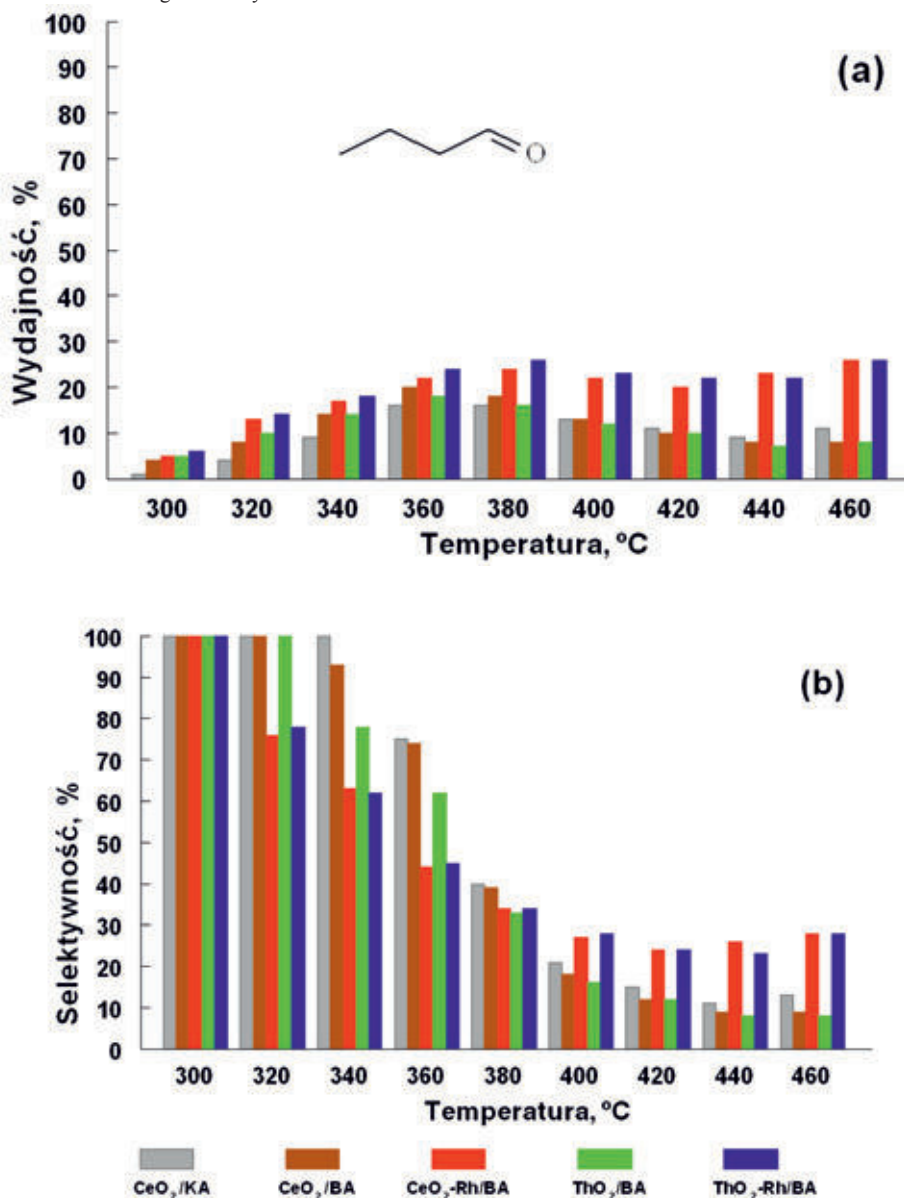
#### *Wydajność i selektywność produktów konwersji butan-1-olu*

Głównymi składnikami produktów konwersji butan-1-olu na badanych katalizatorach nośnikowanych są butanal, butanian n-butylu oraz heptan-4-on. Ponadto w temperaturach procesu powyżej 400°C tworzą się niewielkie ilości butenu jako produktu odwodnienia alkoholu oraz inne związki. Wyniki wydajności produktów konwersji butan-1-olu zestawiono w tabeli 3. Dla ich łatwiejszej porównawczej analizy przedstawiono je ilustracyjnie na rysunkach 3a – 7a. Podobnie, wartości selektywności względem poszczególnych produktów przedstawiono w tabeli 4 i zilustrowano na rysunkach 3b – 7b.

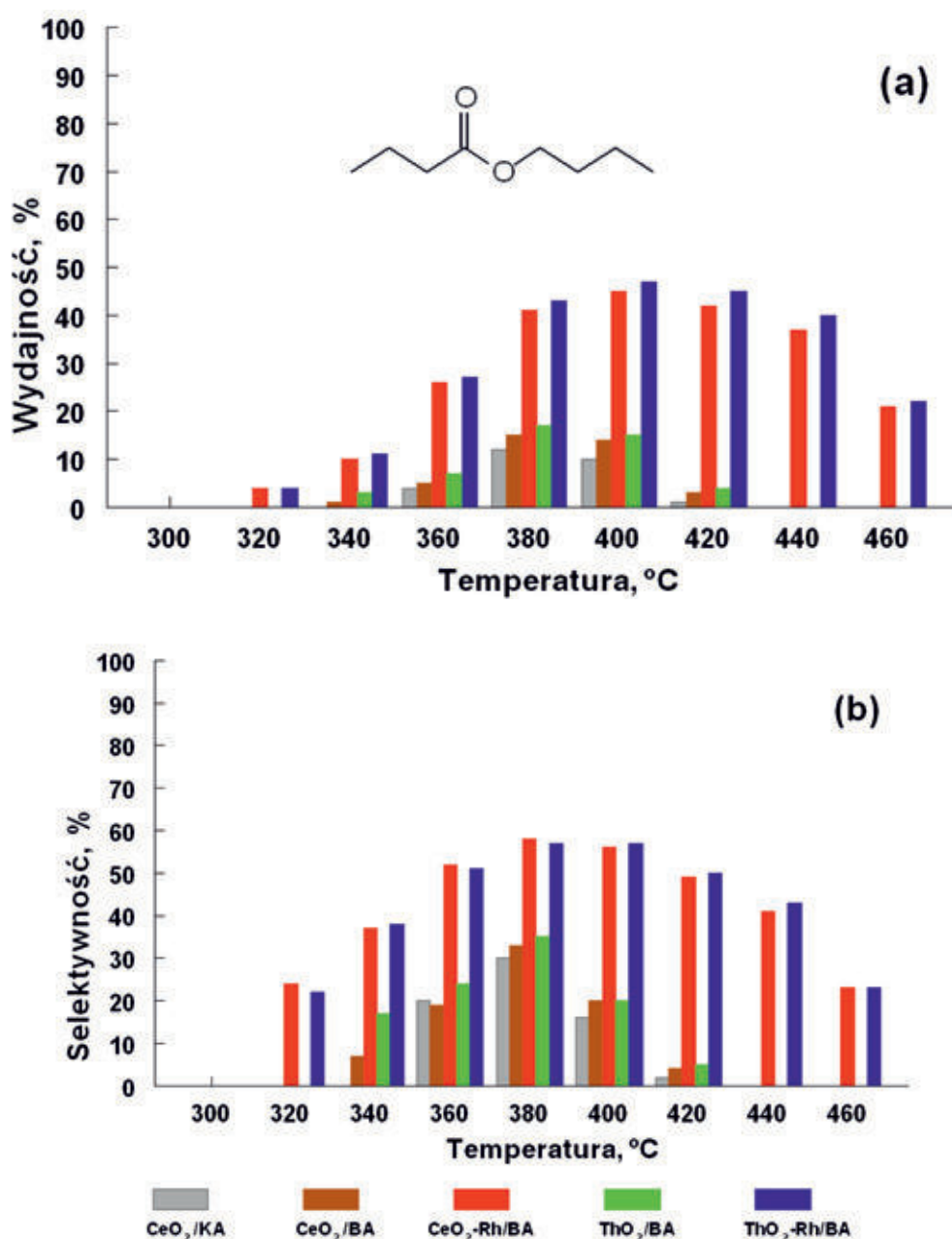
Butanal powstaje w całym zakresie temperatur testo-



Rys. 2. Konwersja butan-1-olu na badanych katalizatorach  
Fig. 2. Butan-1-ol conversions over investigated catalysts



Rys. 3. Wydajność (a) oraz selektywność (b) tworzenia się butanal w reakcji katalitycznej transformacji butan-1-olu  
Fig. 3. Yield (a) and selectivity (b) of butanal formation in the catalytic transformation of butan-1-ol



Rys. 4. Wydajność (a) oraz selektywność (b) tworzenia się butanianu n-butylu w reakcji katalitycznej transformacji butan-1-olu  
 Fig. 4. Yield (a) and selectivity (b) of n-butyl butanoate formation in the catalytic transformation of butan-1-ol

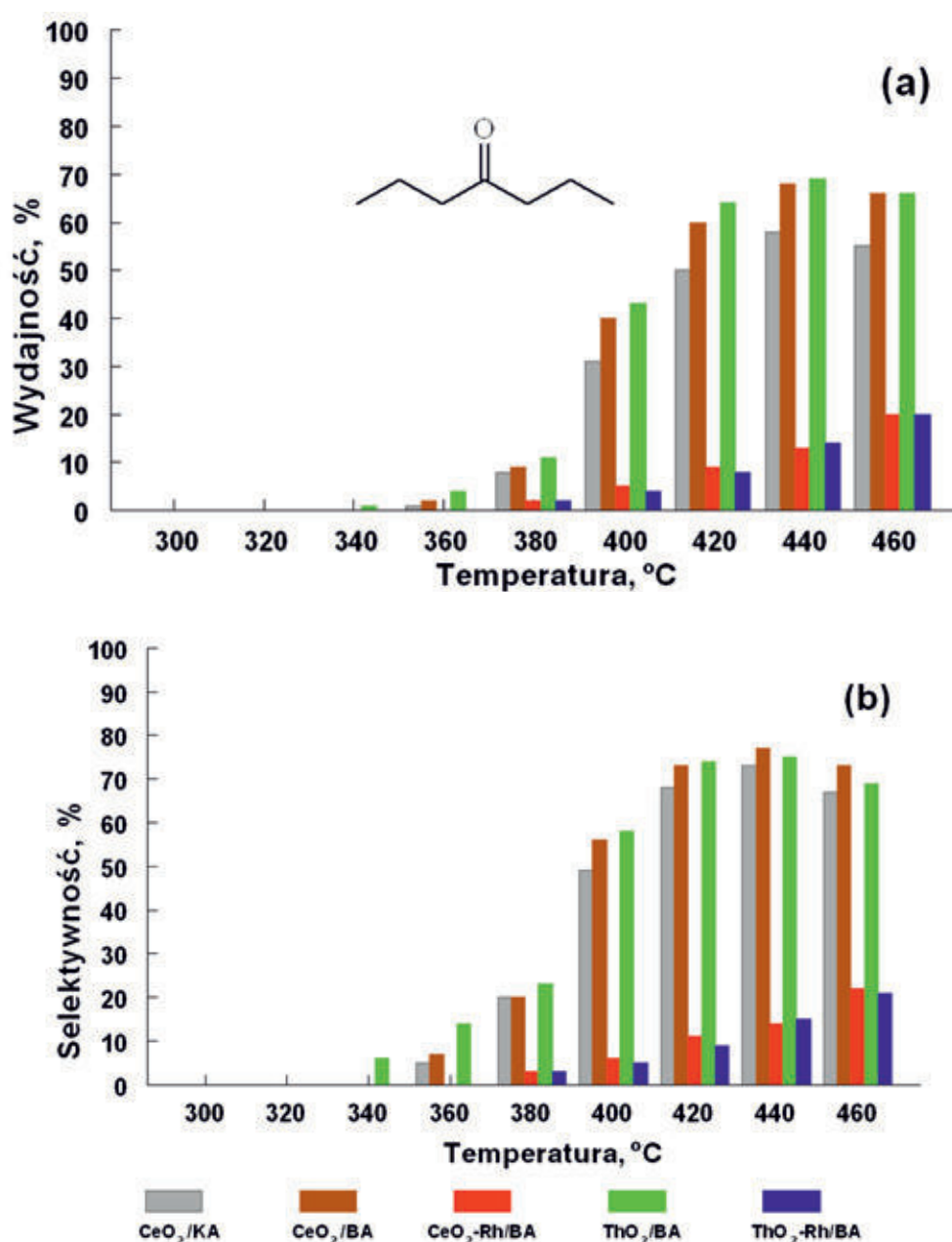
wanej reakcji z wydajnością dochodzącą do 20 – 25%. Na katalizatorach CeO<sub>2</sub>/BA i ThO<sub>2</sub>/BA najwyższe jego wydajności występują w temperaturach 340 – 380°C, podczas gdy na katalizatorach dotowanych rodem utrzymują się one w temperaturach 360 – 460°C (rys. 3a). Występuje temperatura inwersja selektywności tego produktu na badanych katalizatorach. W temperaturach 320 – 380°C jest ona nieco wyższa na obu katalizatorach tlenkowych, podczas gdy w temperaturach 400 – 460°C większą selektywność wykazują ich odpowiedniki dotowane rodem (rys. 3b).

Najwyższe wydajności butanianu n-butylu na katalizatorach tlenkowych występują w temperaturach 380 – 400°C i kształtują się na poziomie 15%. Na uwagę zasługuje wysoka selektywność konwersji butan-1-olu do butanianu n-butylu na katalizatorach dotowanych rodem (CeO<sub>2</sub>-Rh/BA oraz ThO<sub>2</sub>-Rh/BA). W zakresie temperatur 380 – 440°C wynosi ona 50 – 55%. Wydajności butanianu n-butylu na tych ka-

talizatorach są przeszło dwukrotnie wyższe od uzyskanych na katalizatorach niedotowanych rodem i wynoszą powyżej 40% (rys. 4).

Odmienne właściwości wykazują badane katalizatory w konwersji katalitycznej butan-1-olu do hepta-4-onu. Dla tego produktu znacząco większe wydajności i selektywności uzyskuje się na katalizatorach tlenkowych (CeO<sub>2</sub>/BA oraz ThO<sub>2</sub>/BA) (w zakresie temperatur 420 – 460°C, około, odpowiednio, 65 i 74%) niż na ich odpowiednikach dotowanych rodem (rys. 5).

W temperaturach powyżej 380°C tworzą się również nieznaczące ilości butenu (rys. 6) oraz innych związków konwersji butan-1-olu (rys. 7). Ilość tworzącego się butenu utrzymuje się ze wzrostem temperatury do 460 °C na niskim poziomie około 4 – 7%, natomiast ilość tworzących się innych związków stopniowo wzrasta do 15 – 20%. Większe aktywności w kierunku tworzenia się butenu manifestują



Rys. 5. Wydajność (a) oraz selektywność (b) tworzenia się heptan-4-onu w reakcji katalitycznej transformacji butan-1-olu  
 Fig. 5. Yield (a) and selectivity (b) of heptan-4-one formation in the catalytic transformation of butan-1-ol

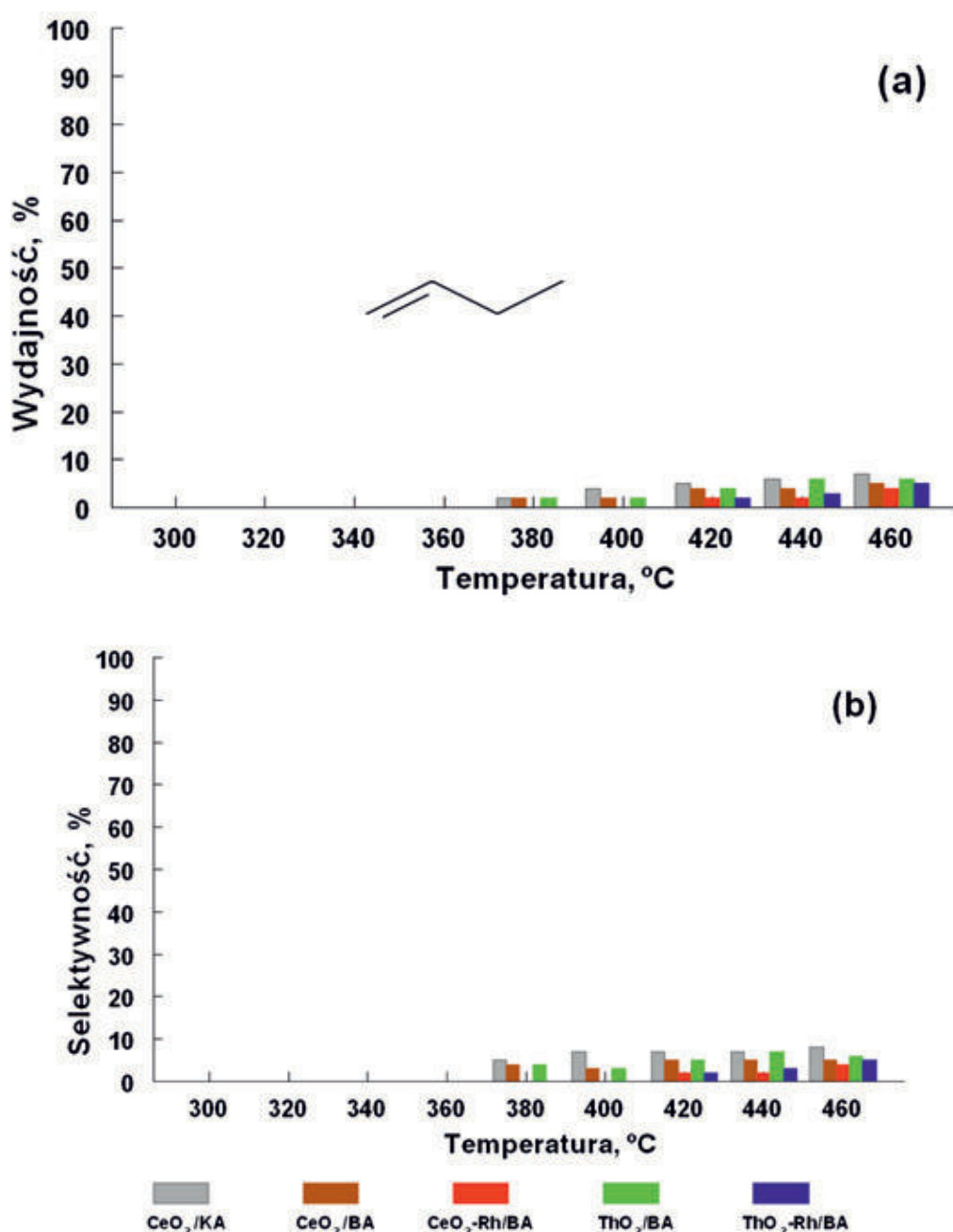
katalizatory tlenkowe (rys. 6) podczas gdy w kierunku tworzenia się innych związków katalizatory tlenkowe dotowane rodem (rys. 7).

### Podsumowanie

I. Wyniki badań wykazały, że obydwa materiały węglowe - węgle aktywne **BA** oraz **KA** - wytworzone z węgla brunatnego i z węgla kamiennego mogą być zastosowane w roli nośników katalizatorów heterogenicznych w warunkach transformacji bez udziału tlenu cząsteczkowego. Na obydwa materiały naniesiono dwutlenek ceru jako czynnik katalitycznie aktywny. Pomimo, że reakcje konwersji butan-1-olu prowadzono w temperaturach do 460°C, oba materiały po eksperymentach zachowały niezmienny stan uziarnienia, niewykazujący rozpadu.

II. Wyniki uzyskane z zastosowaniem materiałów węglowych **BA** oraz **KA** wytworzonych z węgla brunatnego i z węgla kamiennego różni aktywność katalityczna. Katalizatory cerowe wytworzone na obu nośnikach cechuje podobny charakter przemian – odwodornienie z następczą dwucząsteczkową kondensacją – ale zarówno konwersja jak i pożądane selektywności, a zatem i wydajności korzystnych produktów są na materiale **BA** wyższe. Jest to obserwacja zbieżna z wynikami uzyskanymi przez Kotowskiego i innych [20, 21]. Autorzy ci omawiając węgle brunatne oraz kamienne jako nośniki katalizatorów w procesach hydrotorafinacji i hydrokrakingu gudronu, odnotowali wyższą efektywność katalizatorów osadzonych na węglu brunatnym niż na węglu kamiennym. Różnice te autorzy tłumaczą właściwościami fizykochemicznymi obu materiałów nośnikowych, a w efekcie wyższym powinowactwem nośników z węgla brunatnego w stosunku do nanoszonych tlenków metali katalitycznie aktywnych.





Rys. 6. Wydajność (a) oraz selektywność (b) tworzenia się butenu w reakcji katalitycznej transformacji butan-1-olu  
 Fig. 6. Yield (a) and selectivity (b) of butene formation in the catalytic transformation of butan-1-ol

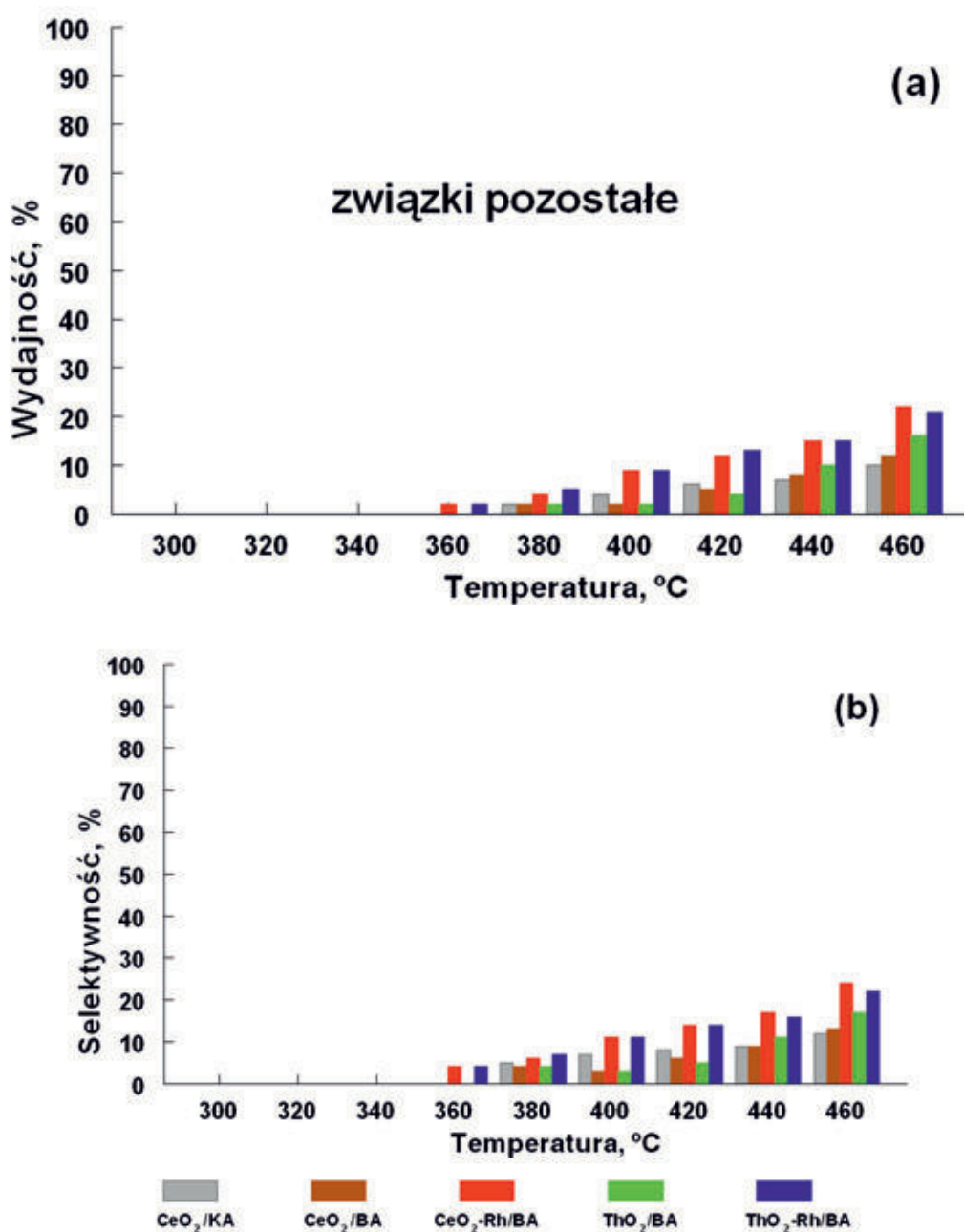
III. Stosowane tlenkowe katalizatory transformacji alkoholi pierwszorzędowych drogą odwodornienia i następczej dwucząsteczkowej kondensacji do ketonów symetrycznych o  $2n-1$  atomach węgla w stosunku do alkoholu wyjściowego najczęściej są wieloskładnikowymi układami tlenków metali. Dwutlenek ceru jako pojedynczy tlenek jest unikalnym katalizatorem tej grupy transformacji [22]. Wyniki testów katalitycznych z udziałem butan-1-olu, wykazały, że dwutlenek toru jest porównywalnie wysoko aktywnym i selektywnym katalizatorem, wydajnym w kierunku następczej, dwucząsteczkowej kondensacji do ketonu symetrycznego (heptan-4-onu).

Prace badawcze nad katalizą transformacji oksygenatów, w tym ocena nośników katalizatorów, są perspektywicznie uzasadnione:

- Ketonizacja alkoholi pierwszorzędowych, ale także aldehydów, kwasów karboksylowych i estrów, w tym

pochodzących z surowców biodegradowalnych [23], może służyć do produkcji ketonów o dwu długich łańcuchach węglowych. Ketony takie mogą znaleźć zastosowanie m.in. do wytwarzania geminalnych związków powierzchniowo czynnych. Jedną cząsteczką surfaktantu gemini składa się z dwóch monomerów związków powierzchniowo czynnych, połączonych łącznikiem. Taka budowa sprawia, że stężenie użytkowe związków gemini jest 1000-krotnie mniejsze niż klasycznych surfaktantów [24].

- Dwucząsteczkowa kondensacja alkoholi pierwszorzędowych do estrów może uprościć syntezę octanu etylu z alkoholu etylowego. Ma to znaczenie, bowiem tłuszcze i oleje roślinne można konwertować w paliwa estrowe drogą transestryfikacji alkoholami. W takim procesie powstają pożądane proste estry



Rys. 7. Suma wydajności (a) oraz selektywności (b) tworzenia się innych związków w reakcji katalitycznej transformacji butan-1-olu  
 Fig. 7. Sum of the yields (a) and selectivity (b) of the formation of other compounds in the catalytic transformation of butan-1-ol

długołańcuchowe oraz powstaje także gliceryna. To wiąże się z kosztownym problemem nadprodukcji gliceryny. Natomiast gdy transestryfikacja tłuszczów i olejów roślinnych przeprowadzona zostanie z uży-

ciem octanu etylu, to również z gliceryny tworzy się trójocian gliceryny, który jest doskonałym komponentem paliw [25].

## Literatura

- [1] Kilbourn B.T.: *Cerium: a guide to its role in chemical technology*. White Plains, NY: Molycorp, Inc. 1992.
- [2] Trovarelli A., Fornasiero P. (eds.): *Catalysis by Ceria and Related Materials (Catalytic Science)* 2nd Edición. Imperial College Press: London. 2013, 888 pp..
- [3] Colmenares C..A.: *Oxidation mechanisms and catalytic properties of the actinides*. Progress in Solid State Chemistry. 1984, 15(4), 257—364.

- [4] Jacobs G., Crawford A., Williams L., Patterson P.M., Davis B.H.: *Low temperature water–gas shift: comparison of thoria and ceria catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2004, 267(1–2), 27–33.
- [5] LIU Zhi-Hua, YU Chang-Chun, YANG Pan, LI Ran-Jia, ZHOU Hong-Jun, XU Chun-Ming: *Effect of Thorium on Fischer-Tropsch Synthesis Performance over Impregnated and Eggshell Co/SiO<sub>2</sub>*. Acta Physico-Chimica Sinica, 2015, 31(S1), 90–94.
- [6] Guziałowska-Tic J., Bok A.W., Tic W.J.: *Nowe rozwiązania proekologiczne w technologii spalania paliw*. Chemik, 2013, 67(10), 881–888
- [7] Klimkiewicz R.: *Możliwości pozyskiwania organicznych związków tlenowych w wyniku zgazowania węgla*. Górnictwo Odkrywkowe, 2014, 55(1) 90–94.
- [8] Klimkiewicz R.: *Upgrading oxygenated Fischer-Tropsch derivatives and one-step direct synthesis of ethyl acetate from ethanol - examples of the desirability of research on simple chemical compounds transformations*. Chemistry Central Journal, 2014, 8:77.
- [9] Alkhozov T.G., Lisovskii A.E., Gulakhmedova T.Kh.: *Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene over a charcoal catalyst*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1979, 12(2), 189–193.
- [10] Radomic R.L. and Rodriguez-Reinozo F.: *Carbon Materials in Catalysis*. W: Throver P.A. (ed.) Chemistry and Physics of Carbon: a Serie sof Advances. CRC Press, 1977, 25, 243–358.
- [11] Klimkiewicz, R., Szarlik, S.: *Comparative use of iron-chromium catalyst in C- alkylation of phenol and condensation reactions of n-butanol. The applicability of carbon supports*. Górnictwo Odkrywkowe, 2017, 58(5), 44–48.
- [12] Czechowski, F., Klimkiewicz, R., *Struktura produktów pirolizy kwasów huminowych węgla brunatnego i katalityczne właściwości utlenionych karbonizatów*, Górnictwo Odkrywkowe, 2018 R. 59, nr 1, 27–38
- [13] Rzepa S.: *Możliwości wykorzystania węgla brunatnego poza energetyką*, Górnictwo Odkrywkowe, 2003, 45(6), 81–83.
- [14] Klimkiewicz R.: *Katalityczne właściwości węgla aktywnych otrzymanych z węgla brunatnego*. Górnictwo Odkrywkowe, 2010, 51(1) 60–64.
- [15] Kamiński W., Tomczak E., Górak A.: *Biobutanol - production and purification methods*, Ecological Chemistry and Engineering. S., 2011, 18, 31–37.
- [16] Kazimierz Tomków, Teresa Siemieniowska, Franciszek Czechowski, Anna Jankowska *Formation of porous structures in activated brown-coal chars using O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O as activating agents*. Fuel, 1977, 121–124.
- [17] Czechowski F., Stolarski M. *Produkty ekstrakcji nadkrytycznej węgla brunatnego dla otrzymywania paliw płynnych i sorbentów węglowych*. Górnictwo Odkrywkowe, 2018, 59(6), 33–50.
- [18] Vratny F., Kern S., Gugliotta F.: *The thermal decomposition of cerium (III) nitrate hydrate*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1961, 17, 281–285.
- [19] Dash S., Kamruddin M., Ajikumar P.K., Tyagi A.K., Baldev Raj, Santanu Bera, Narasimhan S.V.: *Temperature programmed decomposition of thorium nitrate pentahydrate*. Journal of Nuclear Materials, 2000, 278, 173–185.
- [20] Kotowski W, Liicke B., Klimiec J., *Węgle brunatne oraz kamiennie jako nośniki katalizatorów w procesach hydrowyafinacji i hydrokrakingu gudronu*. Karbo-Energochemia-Ekologia 6 1995
- [21] Kotowski W, LuckFe B., Klimiec J., *Hydrokraking gudronu z udziałem katalizatorów Co-Mo osadzonych na węglach brunatnym i kamiennym*. Przemysł Chemiczny 7 1997.
- [22] Cyganiuk A., Klimkiewicz R., Bumajdad A., Włoch J., Kucinska A., Lukaszewicz J.P.: *Manufacture of a nanostructured CeOx/carbon catalyst for n-butanol conversion*, Materials Letters, 2014, 118(1), 119–122.
- [23] Kumar R., Enjamuri N., Shah S., Al-Fatesh A.S., Bravo-Suárez J.J., Chowdhury B.: *Ketonization of oxygenated hydrocarbons on metal oxide based catalysts*. Catalysis Today, 2018, 302, 16–49.
- [24] Kuliszewska E.: *Surfaktanty gemini. Nowa klasa związków powierzchniowo czynnych*. Przemysł Chemiczny, 2009, . 88, 1229–1233.
- [25] Kijeńska M., Kijeński J.: *Biopaliwa - czy wyczerpaliśmy już wszystkie możliwości?* CHEMIK, 2011, 65(11), 1169–176.