

Mezoporowate materiały węglowe jako obiecujące katalizatory utleniającego odwodornienia alkanów

Sebastian JARCZEWSKI*, Piotr KUŚTROWSKI – Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2016, 70, 6, 298–309

Przemysłowa synteza alkenów

Od początku XX w. obserwowany jest systematyczny wzrost globalnego zapotrzebowania na wielkotonażowe produkty przemysłu chemicznego [1]. Dynamiczny rozwój gospodarczy krajów azjatyckich (szczególnie Chin, Indii i Bliskiego Wschodu) oraz afrykańskich wskazuje, iż w ciągu najbliższych dekad należy się spodziewać dalszego wzrostu tej produkcji [2]. Warto jednak zaznaczyć, iż zdecydowana większość, z tysięcy finalnych produktów chemicznych, jest otrzymywana z niewielkiej grupy kilkudziesięciu związków wyjściowych, wśród których alkeny (m.in. etylen, propylen, butadien), będące najważniejszymi monomerami w przemyśle tworzyw sztucznych, stanowią zdecydowanie najistotniejszą część. Etylen ze skalą światowej produkcji przekraczającą 150 mln t/r odgrywa w tym zestawieniu wiodącą rolę.

Olefiny produkowane są głównie na drodze krakingu termicznego, w którym surowcem są zwykle stosunkowo mało reaktywne alkanany występujące w gazie ziemnym (Ameryka Północna, Bliski Wschód) lub ropie naftowej (Europa, Japonia) [1]. W procesie tym wykorzystywana jest para wodna jako czynnik obniżający ciśnienie parcjalne reagentów oraz dostarczający energię cieplną, niezbędną do przeprowadzenia endotermicznej przemiany. Fakt ten znacząco ogranicza efektywność ekonomiczną tej technologii i niekorzystnie wpływa na ostateczny koszt wytworzenia dalszych produktów. Przykładem jest proces produkcji akrylonitrylu, w którym 67% całkowitych kosztów produkcji stanowi koszt syntezy głównego substratu, tj. propylenu [3]. Dodatkową niedogodnością omawianego procesu jest niska selektywność do pożądanego produktu reakcji, co jest typową cechą reakcji prowadzonych bez udziału katalizatora. Pomimo ciągłych wysiłków zmierzających do zmniejszenia zapotrzebowania energetycznego procesu krakingu termicznego, nadal konsumuje on 40% globalnej energii zużywanej w przemyśle petrochemicznym [4].

Technologią, która pozwala osiągać większe selektywności jest kraking katalityczny, który pod względem udziału w światowej produkcji alkenów zajmuje drugą pozycję. W instalacjach krakingu katalitycznego nastawionych na produkcję lekkich alkenów, jako katalizator stosuje się głównie zeolit Y z dodatkiem kształtoselektywnego zeolitu ZSM-5, który dzięki węższym porom ogranicza tworzenie się bardziej rozgałęzionych produktów, zwiększając selektywność do lekkich alkenów. Zeolity te wykazują wysoką stabilność termiczną oraz odporność na pracę w ciągle powtarzanych cyklach reakcyjno-regeneracyjnych. Pomimo swoich licznych zalet, kraking katalityczny jest jednak jednym z najbardziej zanieczyszczających środowisko procesów w przemyśle petrochemicznym. Przyczynia się do tego wydzielanie SO_x i NO_x na etapie bardzo często powtarzanej regeneracji katalizatora [1].

Znane są również technologie oparte na odwodornieniu lekkich parafin, np. UOP Oleflex i Catofin, stosowane do otrzymywania propylenu czy izo-butylenu, gdzie katalizatorem jest Al_2O_3 dotowany Pt, Cr lub Pt-Sn. Udział otrzymywanych na tej drodze olefin w ich światowej produkcji jest jednak niewielki. Katalityczne, selektywne odwodornienie jest obecnie stosowane jako główna

metoda otrzymywania cięższych węglowodorów, takich jak styren. Do produkcji tego ważnego monomeru wykorzystuje się katalizator złożony z tlenku żelaza(III) dotowanego m.in. potasem i chromem. Endotermiczna reakcja odwodornienia wykazuje jednak niekorzystne cechy, analogiczne do krakingu termicznego [5].

Wady opisanych podstawowych technologii wytwarzania olefin, jak również dążenie do zrównoważonego rozwoju oraz zwiększania wydajności produkcji sprawiają, iż w najbliższej przyszłości nieuniknione stanie się wprowadzenie fundamentalnych zmian w podejściu do wielkotonażowej produkcji alkenów. Na tym tle utleniające odwodornienie alkanów (ang. *oxidative dehydrogenation*, ODH) rysuje się jako jedna z bardziej obiecujących alternatyw, która w przeciwieństwie do większości aktualnie stosowanych metod, charakteryzuje się egzotermicznym efektem cieplnym oraz brakiem barier termodynamicznych. Dzięki temu możliwe jest uzyskiwanie znacznych konwersji parafin w niższych temperaturach, przy jednoczesnej dużej selektywności do głównych produktów. Technologia oparta na reakcji utleniającego odwodornienia została wdrożona do przemysłowej produkcji butadienu niezależnie przez Phillips Petroleum Company (O-X-D) oraz Petro-Tex (Oxo-D) [6–8]. Czynnikiem utleniającym jest w obu przypadkach zawarty we wprowadzanym powietrzu tlen, który pełni złożoną rolę: (i) inicjuje utleniające odwodornienie poprzez oderwanie atomu wodoru z cząsteczki alkanu, (ii) utlenia wodór powstający w równoległej reakcji równowagowego odwodornienia oraz (iii) umożliwia wewnętrzną regenerację katalizatora. W technologii O-X-D osiągana jest konwersja *n*-butenu na poziomie 80% przy selektywności do butadienu ok. 90%, a w przypadku technologii Oxo-D, odpowiednio 70 i 96%.

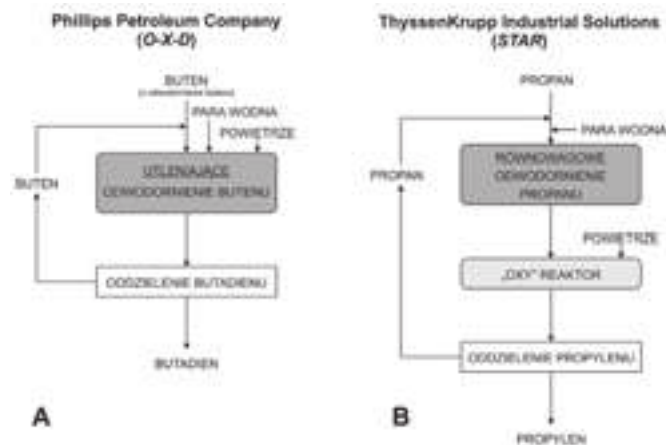
Pewnym substytutem reakcji utleniającego odwodornienia jest zaimplementowana już w przemyśle metoda produkcji alkenów na drodze równowagowego odwodornienia połączonego z odseparowaniem, następczym utlenieniem utworzonego wodoru. Przykładem takiego podejścia może być technologia STAR (z ang. *STeam Active Reforming*) opracowana przez ThyssenKrupp Industrial Solutions, stosowana do produkcji propylenu. Rozwiązanie to bazuje na wykorzystaniu reaktora wielorurkowego, w którym następuje równowagowe odwodornienie. W szeregowo dołączonym reaktorze adiabatycznym następuje utlenienie części wytworzonego wodoru z uwolnieniem ciepła i przesunięciem równowagi reakcji w kierunku produktów, co zwiększa całkowitą konwersję propanu [9]. W tej części instalacji stosowany jest, stabilny w warunkach wysokotemperaturowych oraz w obecności pary wodnej i tlenu, katalizator na bazie mieszanych tlenków cynkowo-wapniowo-glinowych z domieszką metali szlachetnych.

Porównanie obu przedstawionych technologii zilustrowano na Rysunku 1. Istotnym jest fakt, iż w rzeczywistości technologia STAR nie wykorzystuje utleniającego wariantu reakcji ODH na katalizatorze odwodornienia, lecz opiera się jedynie na efekcie przesunięcia równowagi reakcji standardowego odwodornienia w kierunku produktów. Wprowadzenie kolejnych rozwiązań, opartych bezpośrednio na reakcji ODH, uzależnione jest od opracowania wystarczająco aktywnych, selektywnych i stabilnych katalizatorów. Jako przykład mogą posłużyć aktualnie prowadzone badania, mające na celu otrzymanie katalizatora do reakcji ODH etylobenzenu, w ramach których można wyróżnić dwa podstawowe nurty. Pierwszy z nich skupia się

Autor do korespondencji:

Mgr Sebastian JARCZEWSKI, e-mail: jarczewski@chemia.uj.edu.pl

na otrzymaniu aktywnych katalizatorów tlenkowych, z których najbardziej obiecujący okazał się mieszany tlenek wanadowo-magnezowy [10 ÷ 13]. Drugim kierunkiem jest opracowywanie katalizatorów o właściwościach kwasowych (w tym materiałów węglowych), w których rolę fazy katalitycznie aktywnej odgrywa powierzchniowa warstwa węglowa utworzona w formie depozytu na początku procesu [14 ÷ 19]. Ze względu na obiecujące wyniki dotychczasowych badań, zastosowanie materiałów węglowych w reakcji ODH etylobenzenu jest obszarem bardzo intensywnych poszukiwań.



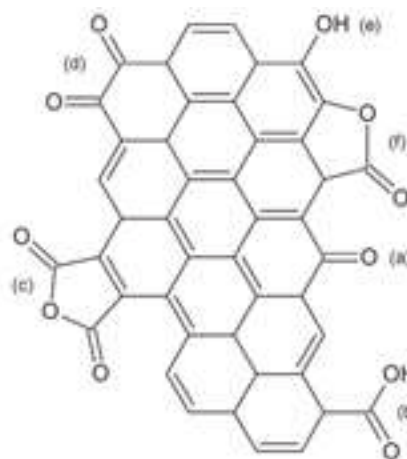
Rys. 1. Schematy ideowe technologii O-X-D (Phillips Petroleum Company) (A) oraz STAR (ThyssenKrupp Industrial Solutions) (B) [6, 9]

Mezoporowate materiały węglowe

Początkowo, jako obiecujące katalizatory reakcji ODH, rozważano materiały węglowe o strukturze mikroporowatej (głównie węgle aktywne), ze względu na bardzo rozwiniętą powierzchnię właściwą oraz odpowiedni chemiczny skład powierzchni [20]. Należy nadmienić, że katalizatory te, niezawierające metali, wykazują charakter przyjazny środowisku, stąd ich zastosowanie byłoby ze wszech miar pożądane [21]. Po raz pierwszy użycie węgla aktywnego jako katalizatora ODH etylobenzenu zostało opisane przez Alkhasova i współpracowników już w 1978 r. Badacze ci zaobserwowali, iż reakcja zachodzi w obecności materiałów węglowych w temperaturach niższych o ok. 150°C niż w przypadku katalizatorów tlenkowych [19, 22]. Od tego czasu w roli katalizatorów reakcji ODH przebadano, oprócz węgla aktywnych, szereg różnych mikroporowatych materiałów węglowych [16, 19, 23 ÷ 31]. Jako przykład aplikacji struktur węglowych innych niż węgle aktywne, mogą posłużyć badania Pereiry i współpracowników, którzy zastosowali aktywowane nanowłókna węglowe, jako katalizatory reakcji ODH etylobenzenu [28]. Zaobserwowano, iż aktywność katalityczna była w tym przypadku zależna od średnicy porów obecnych w materiale. Poniżej wartości granicznej równej 1,2 nm następowała intensyfikacja odkładania się depozytu węglowego w systemie porów i dezaktywacja katalizatora. Z kolei Keller i inni wykorzystali w tej samej reakcji tzw. nanocelulki węglowe, które charakteryzują się sferyczną strukturą wielowarstwową. Autorzy dowiedli, iż materiał węglowy w tej formie wykazywał wyższą aktywność katalityczną w porównaniu z innymi materiałami węglowymi, takimi jak grafit lub nanowłókna węglowe, co było prawdopodobnie związane z optymalną dystrybucją powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych [26].

Pomimo licznych zalet, mikroporowate węgle wykazują kilka niepokojących wad, wśród których należy wymienić: (i) ograniczenia dyfuzyjne towarzyszące migracji cząsteczek substratu do centrów aktywnych zlokalizowanych na powierzchni wewnętrznej katalizatora oraz (ii) wspomniane wcześniej osadzanie się depozytu węglowego na powierzchni materiału w trakcie reakcji, przyczyniające się do stopniowego zatykania węższych porów, a w konsekwencji do obniżenia aktywności katalitycznej [28, 32]. Skutecznym rozwiązaniem opisywa-

nych problemów może być zastosowanie materiałów, które posiadają w swojej strukturze pory o średnicach wykraczających poza skalę powszechnie przyjętą za granicę mikroporowatości. Można zakładać, że w mezokanałach o średnicach > 2 nm migracja cząsteczek reagentów jest ułatwiona, faworyzując tym samym pracę układu w obszarze kinetycznym [20]. Wydajność działania katalizatora zależy wówczas głównie od charakteru oraz stężenia powierzchniowych centrów aktywnych [33]. Poddając analizie charakter chemiczny powierzchni mezoporowatych materiałów węglowych, można stwierdzić, iż zasadniczo nie odbiega on od charakteru powierzchni węgla aktywnych. W obu przypadkach obecność heteroatomów (głównie tlenu) uwarunkowana jest występowaniem nieregularnych krawędzi warstw grafenowych w turbostratycznej (pseudografitowej) strukturze węglowego. Rysunek 2 przedstawia rodzaje tlenowych grup funkcyjnych, których obecność na powierzchni mezoporowatych materiałów węglowych potwierdzono metodami TPD oraz XPS [34]. Były to głównie grupy o charakterze karbonylowym, chinonowym, karboksylowym, fenolowym, laktonowym i bezwodników kwasowych. Wyniki te są zgodne z dotychczas prezentowanym w literaturze modelem chemii powierzchni węgla aktywnych [19, 35, 36].

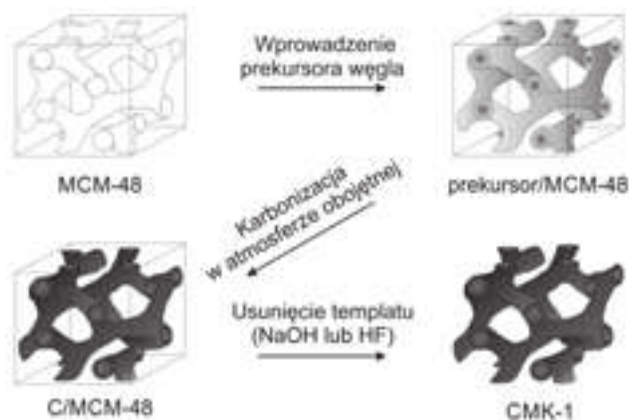


Rys. 2. Tlenowe grupy funkcyjne zidentyfikowane na powierzchni mezoporowatych materiałów węglowych: (a) karbonylowa, (b) karboksylowa, (c) bezwodnik kwasowy, (d) chinonowa, (e) hydroksylowa, (f) laktonowa

Z uwagi na przedstawione zalety mezoporowatych materiałów węglowych, które nie ograniczają się jedynie do możliwości użycia w procesach ODH, stale rozwijane są nowe metody ich otrzymywania. Do najczęściej wykorzystywanych ścieżek syntezy należy zaliczyć: (a) głęboką aktywację fizyczną lub fizyczno-chemiczną pirolizowanych uprzednio prekursorów węgla, np. węgla kopalnych, drewna, polimerów [37] lub (b) ich katalitycznie wspomaganą aktywację z udziałem metali i/lub ich tlenków [38], (c) karbonizację aerozeli [39], (d) nanoreplikację strukturalną metodą twardego [40, 41] lub (e) miękkiego odwzorowania [42]. Metody od a) do c) prowadzą do uzyskania mezoporowatych materiałów węglowych o szerokim rozkładzie wielkości porów ze znacznym udziałem mikroporów, w przeciwieństwie do metod d) i e), które pozwalają na bardziej precyzyjną kontrolę rozmiaru tworzonych mezoporów [43]. Obie z nich wymagają jednak zastosowania odpowiednio dobranego szablonu kształtotwórczego w celu uzyskania zakładanej struktury przestrzennej materiału węglowego. W przypadku metody miękkiego odwzorowania, są to najczęściej organiczne molekuly ulegające samoporzędkowaniu wspólnie z prekursorem węgla, na drodze tworzenia wiązań wodorowych oraz oddziaływań hydrofobowo-hydrofilowych. Z kolei w metodzie twardego odwzorowania, mogą być użyte zarówno żele krzemionkowe o nieuporządkowanej strukturze przestrzennej, jak również mezoporowate sita krzemionkowe, np. typu SBA lub MCM, charakteryzujące się ściśle zdefiniowanym, przestrzennym rozmieszczeniem porów.

Z uwagi na dużą liczbę parametrów syntezy, które wpływają na ostateczne właściwości materiału węglowego w metodzie miękkiego odwzorowania, jest ona stosowana rzadziej niż metoda wykorzystująca twarde templaty, gdzie sztywna, porowata struktura determinuje w znacznym stopniu kształt uzyskiwanej repliki węglowej, będącej negatywem zastosowanego szablonu. Idea syntezy mezoporowatych replik węglowych metodą twardego odwzorowania polega na depozycji prekursora węgla w sieci porów templaty. Otrzymany kompozyt zostaje następnie poddany wysokotemperaturowej karbonizacji (najczęściej w temperaturach przekraczających 700°C) w atmosferze gazu obojętnego w celu pirolitycznego rozkładu prekursora wypełniającego pory templaty. W wyniku tego procesu, przeważająca część pierwiastków niewęglowych wchodzących w skład prekursora węgla jest eliminowana w postaci lotnych produktów gazowych, a we wnętrzu porów templaty tworzy się karbonizat o strukturze turbostratycznej (grafitopodobnej). Końcowym etapem syntezy jest usunięcie templaty prowadzone w celu wyeksponowania materiału węglowego wypełniającego pory sztywnej matrycy [40, 41].

Istotny wzrost zainteresowania uporządkowanymi, mezoporowatymi replikami nastąpił po 1999 r., kiedy Ryoo i współpracownicy przedstawili udaną syntezę mezoporowatego materiału węglowego typu CMK-1 o strukturze regularnej, uzyskanego na drodze nanoreplikacji sita krzemionkowego MCM-48 (por. Rys. 3) [41]. Od tego czasu z sukcesem otrzymano inne węglowe repliki mezoporowate, wśród których można wyróżnić rodzinę materiałów typu CMK (z ang. *Carbon Mesopore Structured by KAIST – Korea Advanced Institute of Science and Technology*) [44]. Klasyfikację tej rodziny materiałów przedstawiono w Tabelcy 1, ujmując stosowane w syntezie templaty krzemionkowe.



Rys. 3. Schemat syntezy mezoporowatej repliki węglowej typu CMK-1

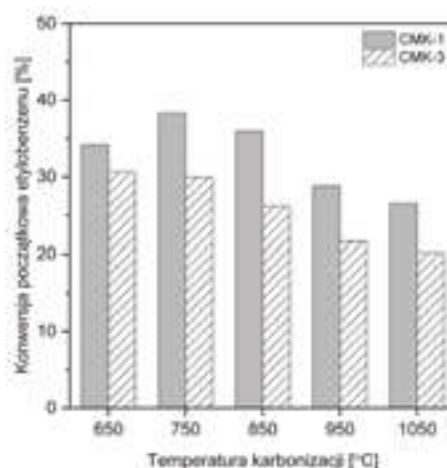
Tabela 1

Klasyfikacja replik węglowych typu CMK – symetria oraz templaty krzemionkowe używane w syntezie [44]

Replika	Twardy templat	Symetria repliki
Materiały otrzymywane przez całkowite wypełnienie porów templaty		
CMK-1	MCM-48	regularna, I4132
CMK-2	SBA-1	regularna, Pm3n
CMK-3	SBA-15	heksagonalna 2D, p6mm
CMK-4	MCM-48, FDU-5	regularna, Ia3d
CMK-6	SBA-16	regularna, Im3m
CMK-8	KIT-6	regularna, Ia3d
Materiały otrzymywane przez depozycję filmu węglowego w porach templaty		
CMK-5	SBA-15	heksagonalna 2D, p6mm
CMK-7	SBA-16	regularna, Im3m
CMK-9	KIT-6	regularna, Ia3d

Utleniające odwodornienie alkanów wobec mezoporowatych katalizatorów węglowych

Nieuporządkowane oraz uporządkowane, mezoporowate materiały węglowe były dotąd testowane jako katalizatory głównie w reakcjach utleniającego odwodornienia propanu, izobutanu i etylobenzenu. W przypadku reakcji ODH propanu, Liu i współpracownicy przebadali aktywność katalityczną mezoporowatych monolitów węglowych otrzymanych z wykorzystaniem rezorcyny jako prekursora węgla i kopolimeru Pluronic F127 jako czynnika strukturotwórczego [45]. Wyniki wykazały, iż wobec otrzymanego materiału węglowego osiagano w temp. 400°C konwersję propanu na poziomie ok. 20%, zarówno na początku reakcji, jak i po 50. godzinach jej trwania, przy selektywności do propenu wynoszącej ok. 25%. W tej samej reakcji Michorczyk i inni przetestowali aktywność katalityczną wysoko uporządkowanej repliki węglowej typu CMK-3 o strukturze heksagonalnej [46]. W temp. 400°C katalizatory CMK-3 wykazywały nieznacznie mniejszą konwersję początkową propanu (ok. 16%), osiągając jednak zdecydowanie wyższą selektywność do propylenu (ok. 55%). Podobne badania zostały przeprowadzone w reakcji ODH etylobenzenu. Blisko dekadę po otrzymaniu przez Ryoo i współpracowników pierwszego heksagonalnie uporządkowanego, mezoporowatego sita węglowego typu CMK-3, Su i współpracownicy zastosowali je w roli katalizatora ODH etylobenzenu [47]. Konwersja etylobenzenu po 5 godzinach reakcji prowadzonej w temp. 400°C wynosiła 69%, przy jednoczesnej selektywności do styrenu na poziomie 76%. Utgenannt i współpracownicy użyli w tej samej reakcji nieuporządkowane mezoporowate materiały węglowe, otrzymane m.in. poprzez odwróconą nanoreplikację mezoporowatego żelu krzemionkowego [49]. Dla najbardziej aktywnego materiału, konwersja etylobenzenu po ok. 5 godzinach reakcji prowadzonej w temp. 350°C osiągnęła ok. 16% przy jednoczesnej bardzo wysokiej selektywności do styrenu, na poziomie 98%. Schwartz i współpracownicy wykazali, iż w reakcji ODH izobutanu, mezoporowate węgle grafitopodobne pozwalają uzyskać stosunkowo niską konwersję izobutanu, dając jednocześnie wysokie selektywności do izobutylenu (>70%) [48]. Zaobserwowano jednak ponadprzeciętną stabilność pracy katalizatora w trakcie 15 godzin prowadzenia reakcji, co wskazywało na jego ograniczoną podatność na spalanie w stosunkowo wysokiej, jak na materiał węglowy temperaturze reakcji wynoszącej 400°C.



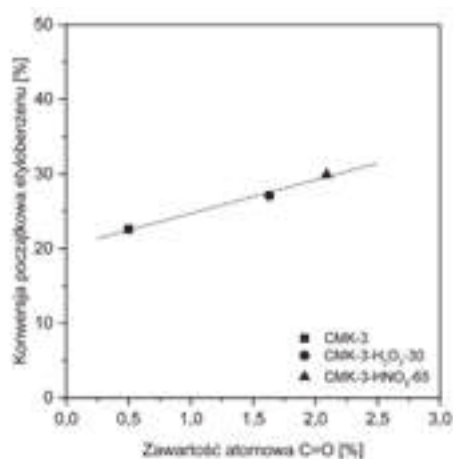
Rys. 4. Porównanie początkowej konwersji etylobenzenu w reakcji ODH prowadzonej w temp. 350°C wobec replik węglowych CMK-1 i CMK-3

Opisane przykłady zastosowania różnych klas mezoporowatych materiałów węglowych jako katalizatorów procesów ODH wskazują, iż fakt występowania w materiale szerokich porów wpływa korzystnie na aktywność katalityczną w reakcjach ODH. Należy jednak zaznaczyć, iż rodzaj uporządkowania przestrzennego mezoporowatych materiałów węglowych może tu również odgrywać istotną rolę.

Jako przykład można rozważać rodzinę uporządkowanych materiałów mezoporowatych typu CMK (por. Tab. 1). Rysunek 4 przedstawia wstępne wyniki badań przeprowadzonych w Zespole Technologii Organicznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, w ramach których przebadano aktywność katalityczną mezoporowatych replik węglowych typu CMK-1 i CMK-3 w reakcji ODH etylobenzenu [34, 40]. Obydwa materiały zostały zsyntetyzowane z wykorzystaniem tego samego prekursora węgla, tj. sacharozy, jednak wyższą konwersję początkową etylobenzenu wykazuje replika CMK-1, która, w przeciwieństwie do heksagonalnie uporządkowanej repliki CMK 3, charakteryzuje się regularnym uporządkowaniem przestrzennym. Można zatem przypuszczać, iż materiał CMK-1 gwarantuje łatwy dostęp molekuł reagenta do centrów aktywnych zlokalizowanych wewnątrz porów oraz obniża efektywność niekorzystnego efektu odkładania się depozytu węglowego, z uwagi na krótszy czas przebiegania styrenu w porach tego materiału.

Czynniki kształtujące aktywność powierzchni węglowej w reakcjach utleniającego odwodornienia alkanów

Istotnym czynnikiem wpływającym na aktywność katalityczną mezoporowatych materiałów węglowych w reakcjach ODH są ich właściwości powierzchniowe. Do najważniejszych z nich można zaliczyć: powierzchnię właściwą, stopień grafityzacji, zawartość tlenowych grup funkcyjnych oraz obecność heteroatomów. Pierwszy z parametrów, tj. wpływ powierzchni właściwej na aktywność katalityczną w reakcji ODH etylobenzenu, został zbadany przez Utgenannta i współpracowników [49]. Wykazano, iż dla mezoporowatych materiałów węglowych o takim samym charakterze chemicznym powierzchni, a różniących się rozwinięciem powierzchni właściwej, istnieje prawie liniowa korelacja pomiędzy konwersją początkową etylobenzenu a powierzchnią właściwą materiału węglowego. Dwukrotne zwiększenie powierzchni właściwej katalizatora wiązało się z prawie dwukrotnym wzrostem początkowej aktywności katalitycznej.



Rys. 5. Zależność początkowej konwersji etylobenzenu od zawartości powierzchniowych grup karbonylowych dla materiału CMK-3 [51]

Zaawansowane badania nad wpływem stopnia grafityzacji mezoporowatych materiałów węglowych, otrzymanych na bazie sferycznego żelu krzemionkowego, na aktywność katalityczną w reakcji ODH etylobenzenu przeprowadzili Walter i współpracownicy [50]. Zebrane wyniki potwierdziły, iż aktywność katalityczna jest odwrotnie proporcjonalna do stopnia grafityzacji materiału węglowego, który w istotny sposób wpływa na możliwość tworzenia na powierzchni katalizatora tlenowych grup funkcyjnych (np. karbonylowych), rozważanych jako centra aktywne reakcji ODH. Grupy te łatwiej wytworzyć na powierzchni charakteryzującej się dużą ilością małych krystalitów/domen grafitowych z wysoko reaktywnymi krawędziami płaszczyzn, które są obecne przeważnie w węglowych materiałach

o niskim stopniu grafityzacji. Stopień grafityzacji wiąże się zatem nieodłącznie z potencjałem wytworzenia odpowiednich grup tlenowych na powierzchni mezoporowatych materiałów węglowych.

Janus i współpracownicy przebadali aktywność mezoporowatych replik węglowych typu CMK-3, aktywowanych chemicznie w reakcji ODH etylobenzenu [51]. Aktywacja została przeprowadzona z wykorzystaniem 30% roztworu H₂O₂ lub 65% roztworu HNO₃, w celu wygenerowania większej liczby powierzchniowych grup tlenowych, którą potwierdzono stosując technikę XPS. Wpływ wykonanej modyfikacji na początkową konwersję etylobenzenu przedstawiono na Rysunku 5. Uzyskane wyniki wskazują, iż zwiększenie zawartości powierzchniowych grup karbonylowych przyczynia się do wzrostu początkowej konwersji etylobenzenu. Istotny jest fakt, iż w trakcie trwania reakcji, skład powierzchniowy ulegał zmianom i, w połączeniu ze stopniowym odkładaniem się depozytu węglowego, zaobserwowano spadek aktywności zastosowanych katalizatorów do podobnego poziomu, niezależnie od wyjściowego składu powierzchniowego. Xie i współpracownicy również zbadali aktywność katalityczną mezoporowatych materiałów węglowych pod kątem składu chemicznego powierzchni, lecz w reakcji ODH izobutanu [52]. Stwierdzono, iż za aktywność katalityczną w reakcji ODH są prawdopodobnie odpowiedzialne nie tylko karbonylowe grupy funkcyjne. Wg autorów należy pogłębić wiedzę na temat roli dysocjatywnie zaadsorbowanych na krawędziach warstw i defektach struktury atomów tlenu, których ilość może ulegać zmianie w trakcie trwania reakcji i wносить istotny wkład w całkowitą aktywność katalizatora.

Czynnikiem mającym wpływ na aktywność katalityczną mezoporowatych materiałów węglowych jest również obecność powierzchniowych heteroatomów. Schwartz i współpracownicy przebadali wpływ modyfikacji powierzchni mezoporowatego węgla fosforem na aktywność katalityczną w reakcji ODH izobutanu [48]. Zaobserwowano, iż dodatek fosforu nie wpływa na zmianę natury centrów aktywnych reakcji ODH, a jedynie modyfikuje ich dostępność, czego dowodem są niezauważalne zmiany w energiach aktywacji reakcji odwodornienia izobutanu dla wszystkich próbek, niezależnie od ilości wprowadzonego modyfikatora. Efektem tak przeprowadzonej aktywacji powierzchni było zwiększenie selektywności do izobutyleny oraz zahamowanie tworzenia się produktów całkowitego utlenienia (CO_x). Obserwowany wzrost selektywności nie był jednak proporcjonalny do ilości osadzanego fosforu, co mogło być spowodowane również blokowaniem karbonylowych centrów aktywnych przy wyższych stężeniach kwasu fosforowego, użytego jako źródło tego pierwiastka.

Przedstawione przykłady czynników kształtujących aktywność powierzchni węglowej w reakcjach utleniającego odwodornienia alkanów z pewnością nie wyczerpują wszystkich możliwości, jakie należy brać pod uwagę przy badaniach aktywności katalitycznej mezoporowatych materiałów węglowych. Z uwagi na złożoność struktury tego typu materiałów węglowych, czynniki te powinny być rozważane nie osobno, lecz wspólnie, gdyż ostateczna aktywność katalityczna w reakcji ODH zależy od ich wzajemnej kombinacji. Jako przykład mogą posłużyć wyniki badań aktywności różnych mezoporowatych materiałów węglowych w reakcji ODH etylobenzenu [49 ÷ 51]. W przypadku dwukrotnego zwiększenia powierzchni właściwej uzyskano o prawie 100% wyższą konwersję początkową etylobenzenu. Z kolei zwiększenie zawartości grup karbonylowych na powierzchni materiału z 0,50 do 2,09% at. poskutkowało wzrostem konwersji początkowej jedynie o ok. 38%. Podobną korzyść uzyskano dla dwóch skrajnych stopni grafityzacji mezoporowatych materiałów węglowych. Graficzne zestawienie omawianych zmian aktywności przedstawiono w formie histogramu (Rys. 6). Uzyskana na wykresie powierzchnia może wskazywać, w jakim obszarze kombinacji trzech rozpatrywanych czynników należy się poruszać, aby uzyskać możliwie najlepszy efekt końcowy pod względem aktywności katalitycznej.



Rys. 6. Procentowy wpływ wybranych czynników na zmianę początkowej konwersji etylobenzenu w reakcji ODH prowadzonej w obecności różnych mezoporowatych katalizatorów węglowych

Podsumowanie i wnioski

Mezoporowate materiały węglowe stanowią obiecującą grupę materiałów, które mogą stać się w przyszłości atrakcyjnymi katalizatorami w procesach utleniającego odwodornienia alkanów, zastępując energochłonne i uciążliwe dla środowiska, obecnie stosowane technologie wytwarzania olefin. Wstępne wyniki badań zaprezentowane w literaturze naukowej pokazują, że materiały tego typu posiadają znaczny potencjał aplikacyjny, uzależniony od ich właściwości powierzchniowych, w tym rozwinięcia powierzchni, dostępności porów, składu powierzchniowego oraz stopnia grafityzacji. Istotny jest jednak właściwy dobór tych parametrów, warunkujący odpowiednią aktywność i selektywność materiałów węglowych. Otwiera to przestrzeń do dalszych poszukiwań w nadziei na opracowanie przemysłowego katalizatora węglowego.

Podziękowania

Autorzy wyrażają wdzięczność Narodowemu Centrum Nauki za sfinansowanie badań prowadzonych w ramach grantu nr 2013/09/B/ST5/03419.

Literatura

- Moulijn J.A., Makkee M., Van Diepen A.E.: *Chemical Process Technology*. John Wiley & Sons Ltd 2013, 99.
- Valencia R.C.: *The Future of the Chemical Industry by 2050*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2013, 21–27.
- Brazdil J.F.: *Strategies for the selective catalytic oxidation of alkanes*. Topics in Catalysis 2006, **38**, 4, 289–294.
- Yoshimura Y., Kijima N., Hayakawa T., Murata K., Suzuki K., Mizukami F., Matano K., Konishi T., Oikawa T., Saito M., Shiojima T., Shiozawa K., Wakui K., Sawada G., Sato K., Matsuo S., Yamaoka N.: *Catalytic cracking of naphtha to light olefins*. Catalysis Surveys from Japan 2000, **4**, 2, 157–167.
- Cavani F., Trifirò F.: *Alternative processes for the production of styrene*. Applied Catalysis A: General 1995, **133**, 219–239.
- Totten G.E.: *Fluid and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance and Testing*. ASTM International 2003, 190–192.
- Weissermel K., Arpe H.-J.: *Industrial Organic Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd 2008, 109–112.
- Schulze J., Homann M.: *C4-Hydrocarbons and Derivatives: Resources, Production, Marketing*. Springer Science & Business Media, 2012, 71.
- HYPERLINK <http://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/products-solutions/chemical-industry/gas-technologies/star-process/overview.html>; www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com, data dostępu 04.03.2016.
- Hanuza J., Jeżowska-Trzebiatowska B., Oganowski W.: *Structure of the active layer and catalytic mechanism of the V₂O₅/MgO catalysts in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene*. Journal of Molecular Catalysis 1985, **29**, 109–143.
- Shakhnovich G.V., Belomestnykh I.P., Nekrasov N.V., Kostyukovsky M.M., Kipermana S.L.: *Kinetics of ethylbenzene oxidative dehydrogenation to styrene over a vanadia/magnesia catalyst*. Applied Catalysis 1984, **12**, 23–34.
- Oganowski W., Hanuza J., Kępiński L.: *Catalytic properties of Mg₃(VO₄)₂–MgO system in oxidative dehydrogenation of ethylbenzene*. Applied Catalysis A: General 1998, **171**, 1, 145–154.
- Raveendran Shiju N., Anilkumar M., Gokhale S.P., Seshagiri Rao B., Satyanarayana C.V.V.: *Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene using nitrous oxide over vanadia–magnesia catalysts*. Catalysis Science & Technology 2011, **1**, 1262–1270.
- Emig G., Hofmann H.: *Action of zirconium phosphate as a catalyst for the oxydehydrogenation of ethylbenzene to styrene*. Journal of Catalysis 1983, **84**, 1, 15–26.
- Cadus L.E., Arrua L.A., Gorris O.F., Rivarola J.B.: *Action of activated coke as a catalyst: oxydehydrogenation of ethylbenzene to styrene*. Industrial & Engineering Chemistry Research 1988, **27**, 12, 2241–2246.
- Pereira M.F.R., Órfão J.J.M., Figueiredo J.L.: *Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene on activated carbon catalysts. I. Influence of surface chemical groups*. Applied Catalysis A: General 1999, **184**, 1, 153–160.
- Figueiredo J.L., Pereira M.F.R.: *The role of surface chemistry in catalysis with carbons*. Catalysis Today 2010, **150**, 1–2, 2–7.
- Vrieland G.E., Menon P.G.: *Nature of the catalytically active carbonaceous sites for the oxydehydrogenation of ethylbenzene to styrene. A brief review*. Applied Catalysis 1991, **77**, 1, 1–8.
- Serp P., Figueiredo J.L.: *Carbon Materials for Catalysis*. John Wiley & Sons 2009, 180–186.
- McNaught A.D., Wilkinson A.: *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. Blackwell Scientific Publications 1997.
- Anastas P.T.; Warner J.C.: **Green Chemistry: Theory and Practice**. Oxford University Press 1998, 30.
- Alkhozov T.G., Lisovskii A.E., Ismailov Y.A., Kozharov A.I.: *Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene on activated carbons. I. General characteristics of the process*. Kinetics and Catalysis 1978, **19**, 3, 611–614.
- Pereira M.F.R., Órfão J.J.M., Figueiredo J.L.: *Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene on activated carbon catalysts. 2. Kinetic modelling*. Applied Catalysis A: General 2001, **196**, 1, 43–54.
- Pereira M.F.R., Órfão J.J.M., Figueiredo J.L.: *Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene on activated carbon catalysts. 3. Catalyst deactivation*. Applied Catalysis A: General 2001, **218**, 307–318.
- Zhang J., Su D.S., Zhang A.H., Wang D., Schlögl R., Hébert C.: *Nanocarbon as Robust Catalyst: Mechanistic Insight into Carbon-Mediated Catalysis*. Angewandte Chemie International Edition 2007, **46**, 7319–7323.
- Keller N., Maksimova N.I., Roddatis V.V., Schur M., Mestl G., Butenko Y.V., Kuznetsov V.L., Schlögl R.: *The Catalytic Use of Onion-Like Carbon Materials for Styrene Synthesis by Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene*. Angewandte Chemie International Edition 2002, **41**, 11, 1185–1188.
- Zhang J., Liu X., Blume R., Zhang A., Schlögl R., Su D.S.: *Surface-Modified Carbon Nanotubes Catalyze Oxidative Dehydrogenation of n-Butane*. Science 2008, **322**, 73–77.
- Pereira M.F.R., Órfão J.J.M., Figueiredo J.L.: *Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene on activated carbon fibers*. Carbon 2002, **40**, 2393–2401.
- Delgado J.J., Vieira R., Rebmann G., Su D.S., Keller N., Ledoux M.J., Schlögl R.: *Supported carbon nanofibers for the fixed-bed synthesis of styrene*. Carbon 2006, **44**, 809–812.
- Pereira M.F.R., Figueiredo J.L., Órfão J.J.M., Serp P., Kalck P., Kihn Y.: *Catalytic activity of carbon nanotubes in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene*. Carbon 2004, **42**, 2807–2813.
- Su D.S., Maksimova N., Delgado J.J., Keller N., Mestl G., Ledoux M.J., Schlögl R.: *Nanocarbons in selective oxidative dehydrogenation reaction*. Catalysis Today 2005, 102–103, 110–114.
- Kane M.S., Kao L.C., Mariwala R.K., Hilscher D.F., Foley H.C.: *Effect of Porosity of Carbogenic Molecular Sieve Catalysts on Ethylbenzene Oxidative Dehydrogenation*. Industrial & Engineering Chemistry Research 1996, **35**, 3319–3331.
- Pereira M.F.R., Órfão J.J.M., Figueiredo J.L.: *Influence of the textural properties of an activated carbon catalyst on the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 2004, **241**, 165–171.
- Jarczewski S., Drozdek M., Wach A., Dudek B., Kuśtrowski P., Casco M.E., Rodríguez-Reinoso F.: *Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene Over Poly(furfuryl alcohol)-Derived CMK-1 Carbon Replica*. Catalysis Letters 2016, DOI 10.1007/s10562-016-1748-z.
- Rodríguez-Reinoso F.: *The role of carbon materials in heterogeneous catalysis*. Carbon 1998, **36**, 3, 159–175.

36. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R.: *The role of surface chemistry in catalysis with carbons*. Catalysis Today 2010, 150, 2–7.
37. Hu Z., Srinivasan M.P., Ni Y.: *Preparation of Mesoporous High-Surface-Area Activated Carbon*. Advanced Materials 2000, 12, 1, 62–65.
38. Oya A., Yoshida S., Alcaniz-Monge J., Linares-Solano A.: *Formation of mesopores in phenolic resin-derived carbon fiber by catalytic activation using cobalt*. Carbon 1995, 33, 8, 1085–1090.
39. Tamon H., Ishizaka H., Yamamoto Y., Suzuki T.: *Preparation of mesoporous carbon by freeze drying*. Carbon 1999, 37, 2049–2055.
40. Niebrzydowska P., Janus R., Kuśtrowski P., Jarczewski S., Wach A., Silvestre-Albero A., Rodríguez-Reinoso F.: *A simplified route to the synthesis of CMK-3 replica based on precipitation polycondensation of furfuryl alcohol in SBA-15 pore system*. Carbon 2013, 64, 252–261.
41. Ryoo R., Joo S.H., Jun S.: *Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation*. Journal of Physical Chemistry B 1999, 103, 37, 7743–7746.
42. Liang C., Dai S.: *Synthesis of Mesoporous Carbon Materials via Enhanced Hydrogen-Bonding Interaction*. Journal of American Chemical Society 2006, 128, 5316–5317.
43. Liang C., Li Z., Dai S.: *Mesoporous Carbon Materials: Synthesis and Modification*. Angewandte Chemie International Edition 2008, 47, 3696–3717.
44. Niebrzydowska P., Kuśtrowski P.: *Adsorbenty i katalizatory*. Wydawnictwo Uniwersytetu Rzeszowskiego 2012, 93–109.
45. Liu L., Deng Q-F., Agula B., Ren T-Z., Liu Y-P., Zhaorigetu B., Yuan Z-Y.: *Synthesis of ordered mesoporous carbon materials and their catalytic performance in dehydrogenation of propane to propylene*. Catalysis Today 2012, 186, 35–41.
46. Michorzyc P., Kuśtrowski P., Niebrzydowska P., Wach A.: *Catalytic performance of sucrose-derived CMK-3 in oxidative dehydrogenation of propane to propene*. Applied Catalysis A: General 2012, 445–446, 321–328.
47. Su D.S., Delgado J.J., Liu X., Wang D., Schlögl R., Wang L., Zhang Z., Shan Z., Xiao F-S.: *Highly Ordered Mesoporous Carbon as Catalyst for Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene*. Chemistry – An Asian Journal 2009, 4, 1108–1113.
48. Schwartz V., Xie H., Meyer III H.M., Overbury S.H., Liang C.: *Oxidative dehydrogenation of isobutane on phosphorous-modified graphitic mesoporous carbon*. Carbon 2011, 49, 659–668.
49. Utgenannt S., Hansen F., Klepel O., Jarczewski S., Wach A., Kuśtrowski P.: *Control of porosity and composition of carbon based catalysts prepared by template assisted routes*. Catalysis Today 2015, 249, 38–44.
50. Walter R., Klepel O., Erler T., Bron M., Niebrzydowska P., Wach A., Kuśtrowski P.: *First Steps on the Way to a Modular Concept for the Preparation of Carbon Based Catalysts*. Catalysis Letters 2013, 143, 642–650.
51. Janus P., Janus R., Kuśtrowski P., Jarczewski S., Wach A., Solvestre-Albero A.M., Rodríguez-Reinoso F.: *Chemically activated poly(furfuryl alcohol)-derived CMK-3 carbon catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene*. Catalysis Today 2014, 235, 201–209.
52. Xie H., Wu Z., Overbury S.H., Liang C., Schwartz V.: *Investigation of the selective sites on graphitic carbons for oxidative dehydrogenation of isobutene*. Journal of Catalysis 2009, 267, 158–166.

(otrzymano 06.04.2016)

Mgr Sebastian JARCZEWSKI jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego (2012). Obecnie jest doktorantem w Zakładzie Technologii Chemicznej UJ. Jest współautorem 5 artykułów naukowych oraz 43 referatów i posterów na konferencjach krajowych i międzynarodowych. Zainteresowania naukowe: porowate materiały węglowe, kataliza.
e-mail: jarczewski@chemia.uj.edu.pl, tel.: 12 663 2209

Prof. dr hab. Piotr KUŚTROWSKI jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego (1995). Stopień doktora (2000) oraz doktora honoris causa (2007) uzyskał na Wydziale Chemii UJ. W 2015 r. otrzymał tytuł profesora nauk chemicznych. Za działalność naukową wielokrotnie nagradzany przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz Rektora UJ. W latach 2016–2020 pełni funkcję Dziekana Wydziału Chemii UJ. Jest ponadto Kierownikiem Zakładu Technologii Chemicznej UJ oraz Wydziałowej Pracowni Spektrometrii Fotoelektronów ESCA. Jest współautorem ok. 150 artykułów naukowych oraz ponad 350 referatów i posterów prezentowanych na konferencjach krajowych i międzynarodowych. Zainteresowania naukowe: synteza i modyfikacja materiałów porowatych, kataliza.
e-mail: kustrows@chemia.uj.edu.pl, tel.: 12 663 2006

Aktualności z firm

News from the Companies

Polka stanie na czele europejskich doktorantów i młodych naukowców

Nową przewodniczącą EURODOC (The European Council of Doctoral Candidates and Junior Researchers) jest Ewelina Pabjańczyk-Wlazło. Doktorantka z Politechniki Łódzkiej, członkini Krajowej Reprezentacji Doktorantów została wybrana podczas EURODOC Annual General Meeting 2016. Tegoroczny zjazd EURODOC odbył się w Luksemburgu w końcówce kwietnia. W skład delegacji z naszego kraju weszli m.in. członkowie Krajowej Reprezentacji Doktorantów oraz doktoranci z polskich uczelni. (kk)

(<http://www.nauka.gov.pl/>, 26.04.2016)

Deбата PAP: w Europie brakuje setek tysięcy inżynierów i techników, a Polscy należą do najlepszych

„Rynek pracy w Niemczech, Polsce i krajach sąsiednich czeka na czterysta tysięcy inżynierów, a liczba ta wciąż rośnie” – powiedział prof. Mariusz Olszewski z Politechniki Warszawskiej podczas debaty PAP „IT w Polsce. Można? Można!”. Jego zdaniem polscy inżynierowie należą do najlepszych na świecie i większość z nich bez problemu znajduje bardzo dobrze płatną pracę za granicą. Rośnie też zainteresowanie polskiej młodzieży kierunkami technicznymi, jednak kształcenie większej liczby studentów wymaga kolejnych inwestycji na nowe budynki i laboratoria. Materiał wideo dostępny pod adresem:

<http://centrumprasowe.pap.pl/cp/pl/news/info/54213,,w-europie-brakuje-setek-tysiecy-inzynierow-i-technikow> (abc)

(źródło informacji: Centrum Prasowe PAP, 12.05.2016)

ZMIANY PERSONALNE

Zmiany w zarządzie Grupy Azoty SA

Rada Nadzorcza Spółki na posiedzeniu w dniu 20 maja 2016 r. dokonała zmian w składzie Zarządu Grupy Azoty SA

Rada Nadzorcza Grupy Azoty 20 maja 2016 r. dokonała zmian personalnych w zarządzie tarnowskiej Spółki: odwołała ze składu Zarządu Andrzeja Skolmowskiego, który w firmie odpowiadał za finanse i IT. Do zarządu został natomiast powołany na stanowisko Wiceprezesa Pan Paweł Łapiński. Na tym samym posiedzeniu Rada Nadzorcza podjęła także decyzję o powierzeniu funkcji Wiceprezesa Zarządu dotychczasowym dwóm członkom zarządu – Panom Tomaszowi Hincowi i Józefowi Rojkowi. Zmiany nastąpiły z dniem podjęcia uchwał.

Pan Paweł Łapiński, nowy Wiceprezes Grupy Azoty, ukończył Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Nauk Ekonomicznych i Zarządzania (1998). Jest specjalistą w zakresie zarządzania procesami produkcyjnymi, oraz zarządzania przedsiębiorstwem produkcyjnym. Pan Łapiński ma wieloletnie doświadczenie zawodowe zdobyte m.in. w polskiej chemii. Przez osiem lat był związany z Boryszewem. Od 2007 r. był prezesem spółki Struga SA. (abc)

(<http://grupaazoty.com/pl/21.05.2016.r.>)

Dokończenie na stronie 309