NAUKA DLA GOSPODARKI

2/2012

ADSORBENTY I KATALIZATORY

WYBRANE TECHNOLOGIE A ŚRODOWISKO

Wejdź na www.inprona.pl

Redakcja
Janusz Ryczkowski

Rzeszów 2012 r.

Publikacja wydrukowana została w ramach projektu „Internetowa Promocja Nauki”
realizowanego przy udziale środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Programu Operacyjnego
Kapitał Ludzki – działanie 4.2 Rozwój kwalifikacji kadr systemu B+R i wzrost świadomości roli nauki
w rozwoju gospodarczym.

Recenzenci:
prof. dr hab. inż. Zbigniew Karpiński
prof. dr hab. inż. Urszula Narkiewicz
prof. dr hab. Jacek Goworek

Wydawca publikacji:
Uniwersytet Rzeszowski
Al. T. Rejtana 16 c
35-959 Rzeszów
Tel: (17) 872 13 43
www. inprona.pl

Rzeszów 2012

ISBN 978-83-931292-8-7

Nakład 250 egz.

Projekt graficzny, skład, łamanie:
Agencja Wydawnicza PAJ-Press
ul. Długa 82
97-200 Tomaszów Mazowiecki
tel. (44) 724 24 00
www.pajpress.pl

Druk:
Drukarnia Cyfrowa K&K

Copyright by Biuro Projektu Internetowa Promocja Nauki
All right reserved
Książka, ani żaden jej fragment nie może być przedrukowana bez pisemnej zgody Wydawcy.

Publikacja jest dystrybuowana bezpłatnie.

Dla osób, które zarejestrują się na stronie internetowej projektu www.inprona.pl
dostępna także w wersji elektronicznej

SPIS TREŚCI

Wstęp 5

1. Lucjan CHMIELARZ,
   NATURALNE KRZEMIANY WARSTWOWE
   JAKO MATERIAŁY DO SYNTEZY KATALIZATÓW DLA PROCESU DeNOx 7
2. Agnieszka KIERYS, Jacek GOWOREK,
   MATERIAŁY KRZEMIONKOWE NOWEJ GENERACJI 31
3. Monika OSZUST, Mariusz BARCZAK, Andrzej DĄBROWSKI,
   MEZOPOROWATE MATERIAŁY KRZEMIONKOWE
   – CHARAKTERYSTYKA I ZASTOSOWANIE 53
4. Sylwia PASIECZNA-PATKOWSKA, Tomasz OLEJNIK,
   BADANIA WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH
   MODYFIKOWANYCH GRUPAMI AMINOWYMI MEZOPOROWATYCH
   MATERIAŁÓW KRZEMIONKOWYCH 69
5. Paula NIEBRZYDOWSKA, Piotr KUŚTROWSKI,
   MEZOPOROWATE MATERIAŁY WĘGLOWE
   UZYSKIWANE NA BAZIE KRZEMIONEK 93
6. Joanna GOŚCIAŃSKA, Marta PRZEWOŹNA, Robert PIETRZAK,
   OTRZYMYWANIE, CHARAKTERYSTYKA I ZASTOSOWANIE
   MEZOPOROWATYCH WĘGLI W PROCESACH ADSORPCYJNYCH 111
7. Piotr NOWICKI, Robert PIETRZAK,
   WĘGLE AKTYWNE WZBOGACONE W AZOT – OTRZYMYWANIE,
   WŁAŚCIWOŚCI I POTENCJALNE ZASTOSOWANIE 129
8. Katarzyna MICHALAK, Mariusz BARCZAK, Andrzej DĄBROWSKI,
   OTRZYMYWANIE MEZOPOROWATYCH MATERIAŁÓW WĘGLOWYCH,
   I ICH ZASTOSOWANIE W ADSORPCJI I KATALIZIE 145
9. Joanna GOŚCIAŃSKA, Robert PIETRZAK
   KATALITYCZNE PROCESY UTLENIANIA W FAZIE CIEKŁEJ
   Z WYKORZYSTANIEM NADTLENKU WODORU 163

10. Agnieszka DĘBCZAK, Janusz RYCZKOWSKI,
SPEKTROSKOPIA IR W BADANIACH ADSORBENTÓW I KATALIZATORÓW 175
11. Sylwia TURCZYNIAK
RENTGENOWSKA SPEKTROSKOPIA FOTOELEKTRONÓW 205
12. Grzegorz SŁOWIK,
PODSTAWY MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ I JEJ WYBRANE ZASTOSOWANIA
W CHARAKTERYSTYCE KATALIZATORÓW NOŚNIKOWYCH 219
13. Marek ROTKO, Andrzej MACHOCKI
PODSTAWY METODY SSITKA 245
14. Tadeusz BOROWIECKI, Janusz RYCZKOWSKI, Ewelina FRANCZYK,
Andrzej GOŁĘBIOWSKI, Paweł KOWALIK,
PROCESY I KATALIZATORY POZYSKIWANIA GAZU SYNTEZOWEGO 261
15. Monika PAŃCZYK, Tadeusz BOROWIECKI
OTRZYMYWANIE I ZASTOSOWANIE GAZU SYNTEZOWEGO 275
16. Bogna BANACH,
WODÓR Z BIOMASY. PROCES REFORMINGU BIOETANOLU 289
17. Marcin CICHY
NOWE KIERUNKI WYKORZYSTANIA GLICEROLU
W PRZEMYŚLE CHEMICZNYM 309
18. Janusz KRUK, Marcin WILK,
NEUTRALIZACJA PODTLENKU AZOTU
– PROCESY I KATALIZATORY 323
19. Magdalena HOFMAN, Robert PIETRZAK
MEMBRANY I TECHNOLOGIE MEMBRANOWE
STOSOWANE W OCHRONIE ŚRODOWISKA 335
20. Janusz RYCZKOWSKI, Paweł SOBIESZEK,
PRODUKCJA AZOTANU(V) AMONU 343
21. Janusz RYCZKOWSKI, Paweł JACYNA
KAPROLAKTAM 397
22. Edward RÓJ,
EKSTRAKCJA SUROWCÓW ROŚLINNYCH W WARUNKACH
NADKRYTYCZNYCH Z UŻYCIEM CO_2 413
23. Beata STASIŃSKA
KATALIZATORY UTLENIANIA METANU,
JAKO PRZYKŁAD ZIELONEJ TECHNOLOGII 429
24. Bożena CZECH,
USUWANIE FARMACEUTYKÓW Z WÓD I ŚCIEKÓW Z WYKORZYSTANIEM
METOD ADSORPCYJNYCH I FOTOKATALITYCZNYCH 443
25. Adam LESIUK, Patryk OLESZCZUK, Marcin KUŚMIERZ
ZASTOSOWANIE TECHNIKI LCA W EKOLOGICZNEJ OCENIE PRODUKTÓW,
TECHNOLOGII I GOSPODARCE ODPADAMI 453
26. Magdalena GRELUK,
ZASTOSOWANIE JONITÓW RÓŻNEGO TYPU W PROCESIE ODZYSKU
JONÓW METALI SZLACHETNYCH 467

WSTĘP

Przełom XX i XXI wieku jest uważany za początek ery ekologicznej. Obecnie najważniejszym wyzwaniem dla ludzkości staje się ograniczenie zagrożeń wywołanych przez rozwój cywilizacyjny dla pogodzenia skutków wzrostu liczby ludności i postępu technologicznego z bezpieczeństwem środowiskowym.

Szczególnie istotne są działania służące rozwiązywaniu problemów ochrony zdrowia i wyżywienia, zaspokajania potrzeb energetycznych, racjonalnego gospodarowania surowcami przy równoczesnym zachowaniu ostrych wymagań ochrony środowiska. We wszystkich wymienionych dziedzinach chemia była, jest i będzie jedną z najważniejszych gałęzi przemysłu tworzących postęp, a więc oczywistym fundamentem rozwoju cywilizacji i kultury. Obecny rozwój nauki, techniki wskazuje, że chemia utrzyma swą pierwszoplanową rolę w tym rozwoju, a nawet ją zwiększy.

W bieżącym i nadchodzącym okresie czasu musi być stosowana nowa strategia – strategia zrównoważonego rozwoju (sustainable development), która zapewni trwałą równowagę pomiędzy koniecznym zaspokojeniem potrzeb społeczno-ekonomicznych ludzkości, a wymogami szeroko pojętej ochrony środowiska i harmonijnego z nim współżycia.

Idea zrównoważonego rozwoju dała początek różnym programom pochodnym, wprowadzającym zasady nowych zachowań i nowych obowiązków producenta, w tym nowych metod produkcji mających na celu wprowadzenie technologii w pełni przyjaznych środowisku, np.: zrównoważonych technologii (sustainable technologies), czystych technologii (clean technologies) lub zielonych technologii (green technologies).

W początkach lat 90-tych ubiegłego stulecia powstał na świecie nowy ruch naukowo-społeczny o znaczeniu historycznym, który za cel podstawowy przyjął położyć kres zagrożeniom życia, zanieczyszczeniom niebezpiecznymi substancjami środowiska przez technologię chemiczną. Ruch

ten przyjął nazwę green chemistry i stanowi zupełnie nowe podejście do rozwiązywania trudnych problemów środowiskowych.

Środowiska naukowe, przemysłowe i polityczne uświadomiły sobie, że zielona chemia stała się jednym z najważniejszych problemów społecznych, ekonomicznych i ekologicznych współczesnej nauki i techniki. Wnosi ona bowiem istotny wkład do zrównoważonego rozwoju ludzkości przez:

- projektowanie procesów i produktów chemicznych w taki sposób, aby użycie i wytwarzanie substancji niebezpiecznych było wyeliminowane lub ograniczone do minimum,
- opracowanie i wdrażanie do produkcji nowych metod oszczędnego przetwarzania surowców naturalnych,
- redukcję emisji szkodliwych dla środowiska odpadów we wszystkich stanach skupienia,
- wykorzystanie nowych (alternatywnych) źródeł energii,
- dostarczanie nowych, bezpiecznych dla człowieka i środowiska produktów (np. biodegradowalnych).

W większości chemiczne procesy technologiczne są realizowane z udziałem adsorbentów i katalizatorów. Zatem badania podstawowe w tym zakresie mają istotne znaczenie w praktycznej realizacji strategii zrównoważonego rozwoju w oparciu o ogólnie przyjęte zasady zielonej chemii.

Publikacje zawarte w niniejszej monografii zostały pogrupowane we wzajemnie przenikające się obszary, które dotyczą badań z udziałem adsorbentów i katalizatorów, wybranych metod ich charakterystyki, niektórych technologii, a także problemów środowiskowych. Prezentowany materiał ma przede wszystkim aspekt dydaktyczny. Kierowany jest jako materiał pomocniczy i uzupełniający do zajęć dydaktycznych realizowanych w ramach wykładów specjalizacyjnych i monograficznych na studiach chemicznych.

Janusz Ryczkowski

LUCJAN CHMIELARZ
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński,
ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków
chmielar@chemia.uj.edu.pl

Rozdział 1

NATURALNE KRZEMIANY WARSTWOWE JAKO MATERIAŁY DO SYNTEZY KATALIZATORÓW DLA PROCESU DeNOx

Naturalne krzemiany warstwowe stanowią niezwykle interesujący surowiec do syntezy katalizatorów i adsorbentów. Jest to spowodowane, z jednej strony, ich stosunkowo łatwą dostępnością w postaci licznych złóż. Z drugiej strony, ogromna różnorodność tych minerałów, zarówno pod względem składu chemicznego, jak i struktury, oraz wiele już opracowanych metod ich modyfikacji pozwala na zaprojektowanie na ich bazie katalizatorów i adsorbentów o ściśle określonych własnościach. W opracowaniu tym zostanie omówiona struktura wybranych krzemianów warstwowych oraz metody ich funkcjonalizacji dla potrzeb katalizy, ze szczególnym uwzględnieniem procesu selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu amoniakiem (DeNOx).

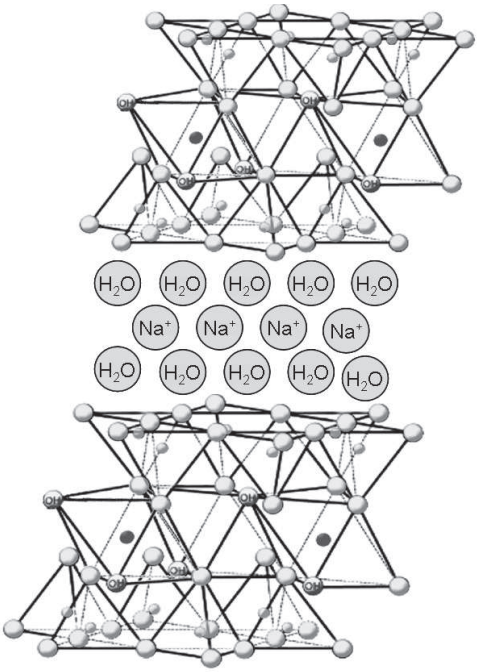
1. Wstęp

Tlen i krzem to dwa najbardziej rozpowszechnione w przyrodzie pierwiastki. Dlatego nie jest zaskoczeniem istnienie bardzo licznej grupy minerałów, często nazywanej krzemianami, w których stanowią one główne składniki. Krzem w takich minerałach występuje w postaci tetraedrów $[SiO_4]^{4-}$, które łącząc się za pośrednictwem tlenu, tworzą złożone strukturalnie układy dwu- i trójwymiarowe. Glin, który zajmuje trzecią pozycję pod względem rozpowszechnienia w przyrodzie, również jest składnikiem bardzo wielu minerałów. W odróżnieniu od krzemu może on występować zarówno w koordynacji oktaedrycznej $[AlO_6]^{9-}$ (np. w montmorylonicie), jak i tetraedrycznej $[AlO_4]^{5-}$ (np. w zeolitach). Krzemiany warstwowe stanowią grupę minerałów o strukturze lamelarnej, w których głównymi składnikami warstw są wymienione powyżej pierwiastki. Dodatkowo, warstwy tych minerałów mogą zawierać inne składniki np. magnez i żelazo. W zależności od struktury oraz składu chemicznego minerały warstwowe mogą wykazywać różne własności (np. własności jonowymienne, własności kwasowe, pochłanianie wody oraz pęcznienie). Dzięki tym własnościom krzemianów warstwowych możliwe są ich modyfikacje mające na celu uzyskanie efektywnych katalizatorów i adsorbentów. Dotychczasowe prace badawcze koncentrowały się na interkalacji krzemianów warstwowych różnego typu podpórkami tlenkowymi (np. Al_2O_3, TiO_2, SiO_2) oraz ich modyfikacji kwasowej. W przypadku pierwszej z wy-

miennych metod możliwe jest przekształcenie krzemianów warstwowych w wysokopowierzchniowe materiały o jednorodnej strukturze mikro lub mezoporowatej. W zależności od rodzaju użytego krzemianu warstwowego oraz metody jego modyfikacji możliwe jest uzyskanie struktury podpieranej o zróżnicowanej stabilności termicznej. Z kolei modyfikacja kwasowa, która jest znacznie tańszą metodą modyfikacji krzemianów warstwowych, również prowadzi do zwiększania ich powierzchni właściwej i porowatości, jednakże w tym przypadku uzyskane materiały wykazują duża heterogeniczność pod względem rozmiarów porów. W kolejnych rozdziałach zostanie omówiona struktura wybranych krzemianów warstwowych oraz metody ich modyfikacji dla potrzeb katalizy i adsorpcji.

2. Struktura krzemianów warstwowych

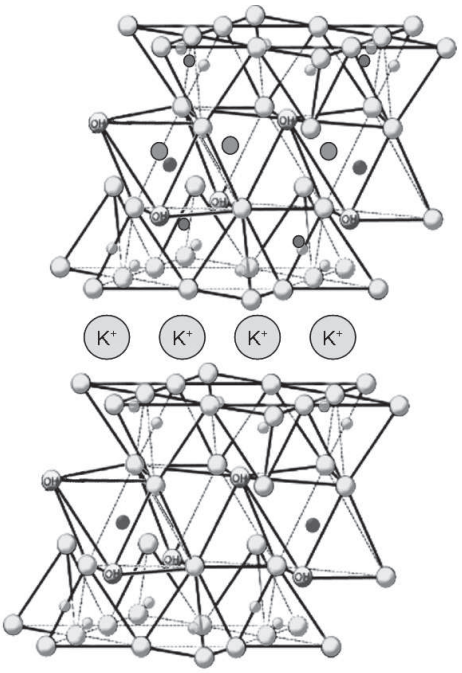
Na rysunku 1 zaprezentowano strukturę montmorylonitu, który jest przedstawicielem naturalnych krzemianów warstwowych należącym do grupy minerałów ilastych. Montmorylonit zbudowany jest z warstw glinokrzemianowych. Każda warstwa montmorylonitowa złożona jest z oktaedrycznej podwarstwy glinotlenowej znajdującej się pomiędzy dwoma tetraedrycznymi podwarstwami krzemotlenowymi. Dlatego montmorylonit jest zaliczany do krzemianów warstwowych o strukturze warstw 2:1 (2 podwarstwy tetraedryczne i 1 podwarstwa oktaedryczna). Należy zwrócić uwagę, że dla całkowitej kompensacji ładunku warstw jedynie 2/3 pozycji oktaedrycznych powinna być zajęta przez kationy Al^{3+}. Dlatego montmorylonit należy do grupy minerałów dioktaedrycznych. W montmorylonitach część jonów Al^{3+} w pozycjach oktaedrycznych jest obsadzona poprzez kationy Mg^{2+}, co powoduje pojawienie się w warstwach tego minerału nadmiarowego ładunku ujemnego. Ładunek ten jest kompensowany poprzez kationy (np. Na^+, Ca^{2+}), które wraz z cząsteczkami wody znajdują się w przestrzeniach międzywarstwowych. Kationy te można stosunkowo łatwo podstawić innymi kationami stosując metodę wymiany jonowej.



Rys. 1. Struktura montmorylonitu.

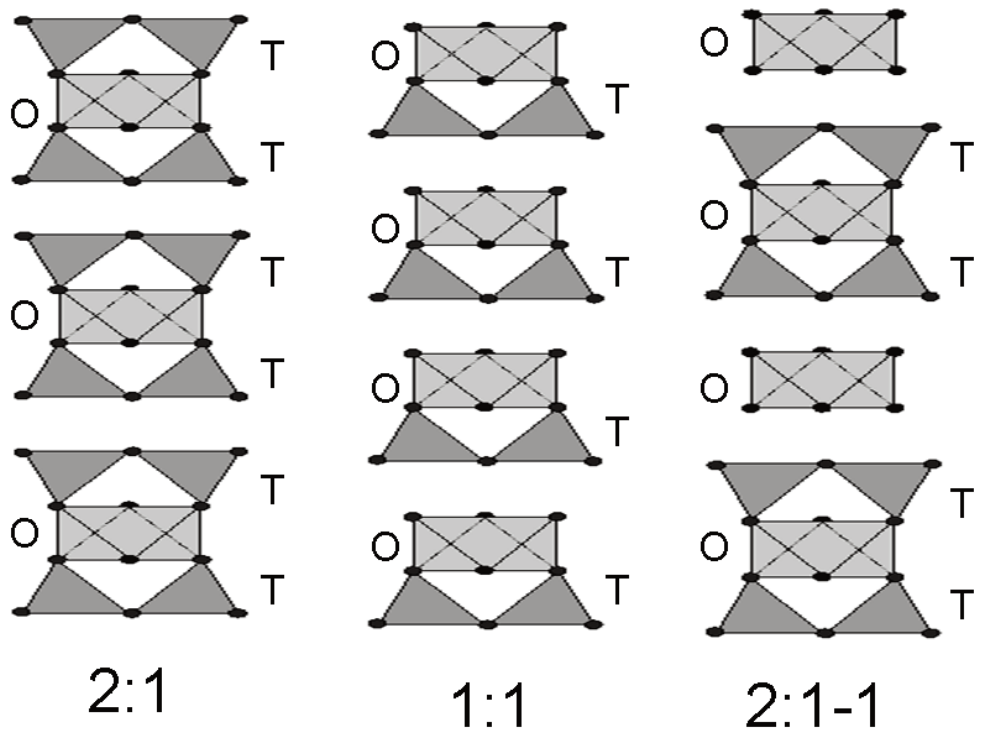
Jak już wspomniano powyżej montmorylonit należy do grupy minerałów dioktaedrycznych o strukturze warstw 2:1. Istnieją minerały, w których w pozycjach oktaedrycznych znajdują się kationy dwuwartościowe (np. Mg^{2+}) i wtedy dla całkowitej kompensacji ładunku warstw ko-

nieczne jest obsadzenie takimi kationami wszystkich luk oktaedrycznych. Takie krzemiany warstwowe zaliczamy do grupy minerałów trioktaedrycznych. Przykładem takiego minerału jest flogopit, w którym pozycje oktaederyczne warstw są obsadzone kationami Mg^{2+}, a część jonów Si^{4+} w podwarstwach tetraedrycznych jest podstawiona jonami Al^{3+}. Modelowa struktura flogopitu została zaprezentowana na rysunku 2. Podstawienie części jonów Si^{4+} kationami Al^{3+} w podwarstwach tetraedrycznych powoduje, ze warstwy minerału wykazują nadmiarowy ładunek ujemny, który jest kompensowany poprzez kationy metali zlokalizowane w przestrzeniach międzywarstwowych. W odróżnieniu od montmorylonitów kationy te są bardzo mocno stabilizowane w przestrzeniach międzywarstwowych i dlatego ich podstawienie innymi jonami jest bardzo utrudnione. Tak duża energia stabilizacji kationów międzywarstwowych jest wynikiem m.in. obecności nieskompensowanego ujemnego ładunku warstw w bezpośrednim sąsiedztwie kationów międzywarstwowych (podstawienie jonów Al^{3+} w zewnętrznych podwarstwach tetraedrycznych krzemotlenowych). Grubość warstw krzemianów o strukturze warstw 2:1 wynosi około 1 nm. Natomiast odległości międzywarstwowe mogą zmieniać się w stosunkowo szerokim zakresie w zależności od rozmiaru kationów oraz ilości wody znajdującej się w przestrzeniach międzywarstwowych minerałów. Zwykle ta odległość nie przekracza 1 nm.



Rys. 2. Struktura flogopitu.

Oprócz przedstawionych powyżej przykładów krzemianów o strukturze warstw 2:1 znane są również minerały o strukturze warstw 1:1. W tym przypadku warstwy tych materiałów są złożone z dwóch połączonych ze sobą podwarstw - oktaedrycznej i tetraedrycznej. Przykładami takich minerałów mogą być serpentynit (trioktaedryczny) i kaolinit (dioktaedryczny). Znane są również krzemiany warstwowe złożone z warstw o różnej strukturze, które są ułożone w sposób naprzemienny. Przykładem może być chloryt, w którym pomiędzy warstwami trioktaedrycznymi o strukturze 2:1 są ulokowane pojedyncze warstwy oktaedryczne. Taką strukturę warstwową oznacza się jako 2:1-1. Przykładowe struktury warstwowe zaprezentowano na rysunku 3. Przedmiotem studiów prezentowanych w tym opracowaniu są minerały o strukturze warstw 2:1. Struktury krzemianach warstwowych, z uwzględnieniem wymiennych powyżej minerałów, zostały szczegółowo omówione w obszernym opracowaniu - *Handbook of Applied Clay Science* [1].



Rys. 3. Przykładowe struktury minerałów warstwowych (T - podwarstwy tetraedryczne, O - podwarstwy i warstwy oktaedryczne).

W tabeli 1 porównano skład chemiczny trzech montmorylonitów, a właściwe bentonitów, czyli glinek których głównym składnikiem mineralnym jest montmorylonit, pochodzących z różnych złóż (Wyoming/USA - Mt-Wy(Na), Jelsovy Potok/Słowacja - Mt-JP(Na), złoża S&B GmbH w Maroko - Mt-SB). Przedstawione w tabeli wynik odnoszą się do form sodowych montmorylonitu, czyli minerałów w których kationy międzywarstwowe zostały podstawione jonami Na^+ metodą klasycznej wymiany jonowej. Analizę chemiczną przeprowadzono metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF), a uzyskane wyniki przeliczono na odpowiednie tlenki. Należy zwrócić uwagę, że udział poszczególnych składników w minerałach pochodzących z różnych złóż jest dość zróżnicowany. Wynika to z jeden strony z obecności w złożach innych minerałów, które zwykle towarzyszą montorylonitowi oraz dodatkowo pewnemu zróżnicowaniu w składzie chemicznym montmorylonitu polegającym m.in. na rożnym stopniu podstawienia jonów glinowych jonami magnezu w podwarstwach oktaedrycznych, obecnością różnych kationów międzywarstwowych czy też możliwością wbudowania w warstwy oprócz jonów krzemu, glinu i magnezu również innych katonów (np. żelaza). Tak zróżnicowanych skład chemiczny minerału, w zależności od złoża, z którego został pozyskany może stanowić poważny problem związany z powtarzalnością parametrów katalizatorów uzyskiwanych na bazie krzemianów warstwowych. Dlatego badania dotyczące opracowania katalizatorów na bazie naturalnych minerałów muszą obejmować studia nad określeniem właściwości materiałów wyjściowych i ich wpływu na efektywność działania uzyskanych na ich bazie katalizatorów.

W tabeli 1 przedstawiono również wyniki analizy chemicznej (XRF) uzyskane dla flogopitu i wermikulitu. Oba te minerały zostały dostarczone przez grecką firmę S&B GmbH. Minerały należą do grupy krzemianów trioktaedrycznych oraz wykazują strukturę warstw typu 2:1. Zarówno w przypadku flogopitu, jak i wermikulitu pozycje oktaedryczne w warstwach są obsadzone jonami Mg^{2+}. Dlatego zawartość magnezu w tych minerałach jest zdecydowanie większa, a glinu mniejsza niż w przypadku montmorylonitu.

Tabela 1. Wyniki analizy chemicznej wybranych krzemianów warstwowych.

Próbka	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3
	[% wag.]					
Mt-Wy(Na)	2.25	0.57	16.84	62.50	0.73	9.42
Mt-JP(Na)	2.48	3.23	18.90	58.69	0.20	3.54
Mt-SB(Na)	2.37	1.60	21.91	69.15	0.11	3.03
Flogopit-SB	0.12	24.83	10.58	43.04	0.20	10.01
Wermikulit-SB	0.04	23.09	11.53	44.98	1.32	11.19

3. Modyfikacje krzemianów warstwowych

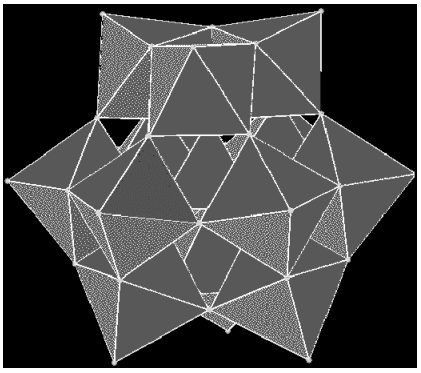
Naturalne krzemiany warstwowe, ze względu na swoje właściwości, są już od wielu lat intensywnie badane pod katem zastosowań w różnych dziedzinach z uwzględnieniem katalizy [2]. Zwykle minerały te poddaje się modyfikacji mającej na celu uzyskanie katalizatorów lub adsorbentów o pożądanych właściwościach.

3.1. Interkalacja krzemianów warstwowych nanoklastrowymi tlenkami metali

Kryzys na rynku paliw w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku, spowodowany drastycznym wzrostem cen ropy naftowej, zintensyfikował badania ukierunkowane na opracowanie odpowiedniej technologii pozwalającej na bardziej efektywne przetwarzanie tego surowca. Nadzieją, przynajmniej na częściowe rozwiązanie tego problemu, było opracowanie odpowiedniej technologii umożliwiającej kraking wysokowrzących frakcji ropy naftowej. Wiązało się to przede wszystkim z opracowaniem odpowiedniego materiału, który z jednej strony wykazywałby zadowalającą aktywność katalityczną w tym procesie, oraz dodatkowo stabilność termiczną, hydrotermiczną i mechaniczną. Z drugiej strony materiał taki powinien się charakteryzować odpowiednią struktura porowatą umożliwiającą transport cząsteczek cięższych węglowodorów. Idealnym kandydatem wydawały się być naturalne krzemiany warstwowe, a w szczególności montmrylonity interkalowane nanoklastrowymi tlenkami metali. Podjęte w owym czasie intensywne badania, przy dużym wsparciu finansowym zarówno ze strony rządów krajów wysokorozwiniętych, jak również korporacji zajmujących się przeróbką ropy naftowej, doprowadziły do bardzo szybkiego rozwoju wiedzy dotyczącej różnorodnych metod modyfikacji krzemianów warstwowych. Szczególnym osiągnięciem było opracowanie metod ich interkalacji podpórkami Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2, Fe_2O_3 oraz Cr_2O_3 [3, 4]. Modyfikowane krzemiany warstwowe, ze względu na zbyt małą stabilność termiczną i hydrotermiczną, nie spełniły pokładanych w nich nadziei i nie zostały użyte w roli katalizatora krakingu wysokowrzących frakcji ropy naftowej. Należy jednak podkreślić, że dzięki tym badaniom nastąpił bardzo istotny rozwój wiedzy dotyczącej modyfikacji krzemianów warstwowych, a materiały te są nadal intensywnie badane w roli katalizatorów różnorodnych procesów chemicznych.

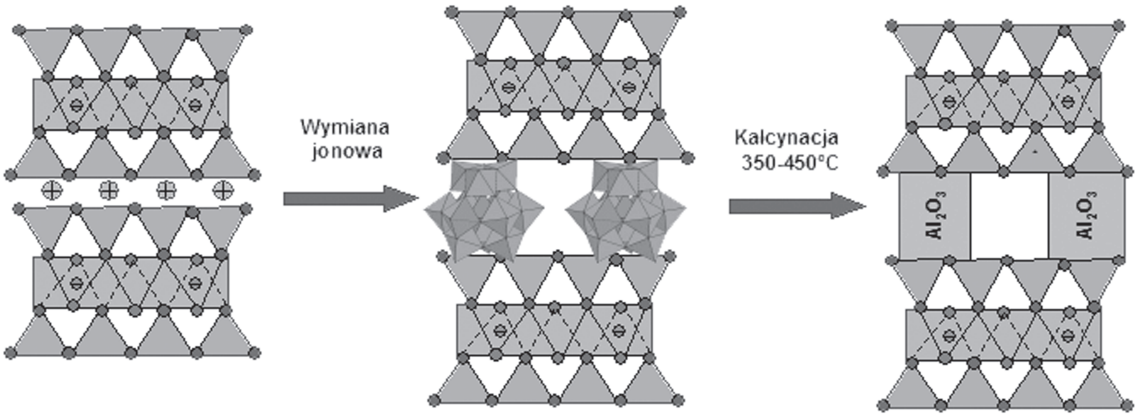
Interkalacja krzemianów warstwowych podpórkami tlenków metali jest możliwa jedynie dla minerałów wykazujących własności jonowymienne, czyli takie, w których jest możliwa wymiana kationów międzywarstwowych na inne kationy metodą wymiany jonowej w fazie ciekłej. Jako materiały wyjściowe stosuje się zwykle krzemiany warstwowe w formie sodowej, czyli zawierające w przestrzeniach międzywarstwowych jony Na^+. Formę sodowa krzemianów warstwowych uzyskuje się metoda wymiany jonowej prowadzonej z użyciem wodnych roztworów soli sodowych (np. NaCl). Równolegle należy przygotować roztwór oligokationów odpowied-

nich metali, które będą prekursorami podpórek. Przykładem oligokationu stosowanego do interkalacji krzemianów warstwowych jest kation Keggina, nazywany również kationem Al13, o wzorze $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$. Struktura tego kationu została pokazana na rysunku 4. Jest on zbudowany z centralnego jonu glinu w koordynacji tetraedrycznej otoczonego przez 12 skoordynowanych oktaedrycznie kationów Al^{3+}. Tetraedr oraz oktaedry są ze sobą połączone za pośrednictwem naroży. Szczegółowe procedury syntezy oligokationów glinowych były przedmiotem licznych badań [np. 3-6].



Rys. 4. Struktura oligokationu Keggina (Al13) - $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$.

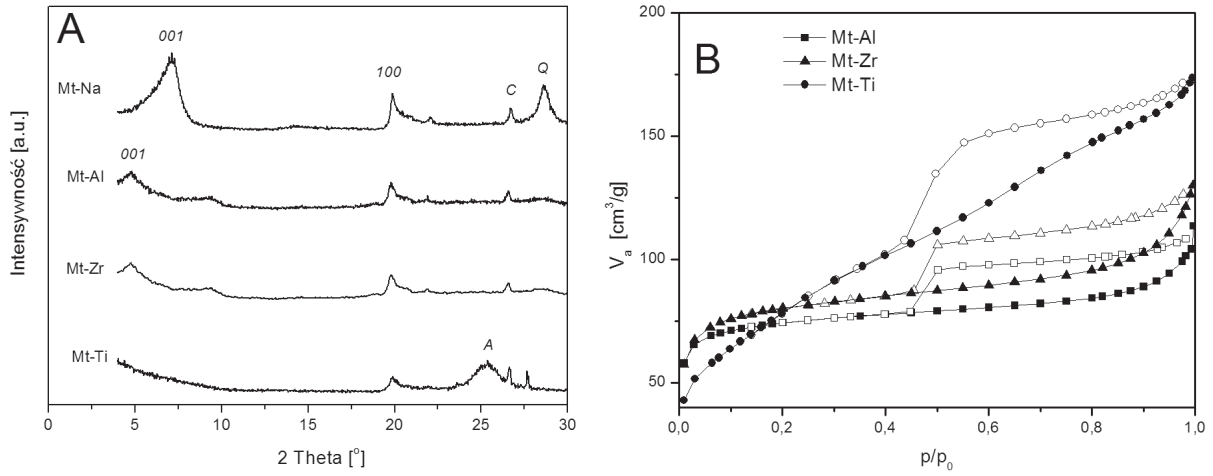
W kolejnym etapie przeprowadza się wymianę jonową mającą na celu podstawienie międzywarstwowych kationów (np. Na^+) oligokationami. W tym celu do roztworu oligokationów wprowadza się odpowiednią ilość krzemianu warstwowego (zwykle w formie sodowej). Uzyskana zawiesina jest intensywnie mieszana przez okres od kilku do kilkunastu godzin. Następnie oddziela się zmodyfikowany minerał od pozostałego roztworu i poddaje suszeniu. Ten etap syntezy (wymiana jonowa) został zaprezentowany schematycznie na rysunku 5. Zastąpienie pojedynczych jonów międzywarstwowych znacznie większymi oligokationami powoduje zwiększenie odległości międzywarstwowych. W kolejnym etapie minerał interkalowany oligokationami poddaje się kalcynacji (zwykle w temperaturach 350-450°C), w trakcie której następuje rozkład oligokationów z wytworzeniem stabilnych termicznie nanoklasterów tlenków metali stanowiących podpórki warstw krzemowych. Takie podpórki powodują trwałe zwiększenie odległości międzywarstwowej, a przez to udostępniają tą przestrzeń dla molekuł biorących udział w procesach katalitycznych.



Rys. 5. Schemat interkalacji krzemianów warstwowych nanoklasterami Al_2O_3.

W przypadku montmorylonitów, posiadających zwykle powierzchnię właściwą rzędu kilkudziesięciu m^2/g, dzięki interkalacji podpórek tlenkowych możliwe jest jej zwiększenie nawet

powyżej 350 m^2/g. Czyli taka modyfikacja krzemianów warstwowych pozwala na uzyskanie wysokopowierzchniowych materiałów mikroporowatych. Dodatkowo krzemiany warstwowe podpierane tlenkami metali wykazują znaczną powierzchniową kwasowość oraz stosunkowo duży potencjał jonowo-wymienny. Dzięki temu jest możliwe, w kolejnym etapie, osadzenie na ich powierzchni metalu przejściowego metodą wymiany jonowej, która zwykle gwarantuje uzyskanie fazy aktywnej charakteryzującej się wysokim stopniem dyspersji. Ze względu na wymienione powyżej własności krzemiany warstwowe interkalowane podpórkami tlenkowymi są bardzo interesującym przedmiotem badań ukierunkowanych na opracowanie katalizatorów dla wielu procesów.



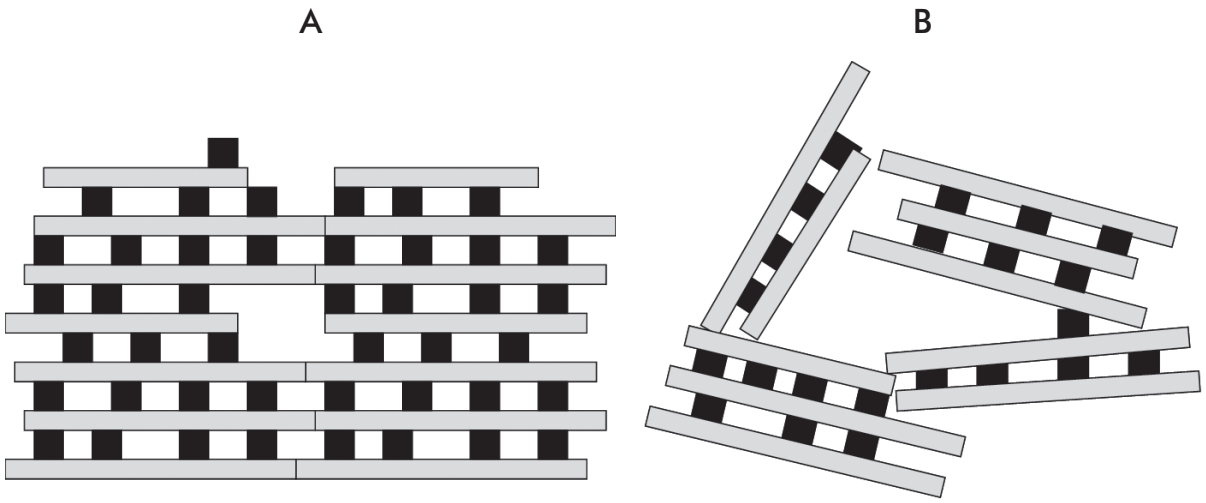
Rys. 6. Wyniki badań próbek montmorylonitu interkalowanych Al_2O_3 (Mt-Al), ZrO_2 (Mt-Zr) i TiO_2 (Mt-Ti) metod XRD (A) oraz niskotemperaturowej sorpcji azotu (B) [5-11].

Dwoma podstawowymi technikami eksperymentalnymi służącymi do weryfikacji skuteczności interkalacji krzemianów warstwowych jest metoda proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz niskotemperaturowej sorpcji azotu. Na rysunku 6A zestawiono dyfraktogramy zarejestrowane dla formy sodowej montmorylonitu (Mt-Na) oraz montmorylonitu interkalowanego Al_2O_3 (Mt-Al), ZrO_2 (Mt-Zr) i TiO_2 (Mt-Ti). W przypadku próbki Mt-Na pozycja refleksu *001*, który jest związany ze wzajemnym uporządkowaniem warstw glinokrzemianowych, odpowiada parametrowi d_{001}= 1.28 nm. Biorąc pod uwagę, że grubość warstwy montmorylonitowej wynosi 0.96 nm [np. 5], można oszacować szerokość pomiędzy warstwami glinokrzemianu na około 0.32 nm. W dyfraktogramie tej próbki są również obecne refleksy świadczące o obecności krystobalitu (C) oraz kwarcu (Q), które są typowymi zanieczyszczeniami montmorylonitu. Interkalacja montmorylonitu podpórkami Al_2O_3 spowodowała, z jednej strony obniżenie intensywności refleksu 001, co świadczy o mniejszym stopniu uporządkowania warstw glinokrzemianowych, oraz jego przesunięciu w kierunku niższych wartości kąta 2 theta. To z kolei jest związane ze zwiększeniem odległości międzywarstwowej, która w przypadku tej próbki wynosi około 0.96 nm. Podobny wynik uzyskano dla montmorylonitu interkalowanego ZrO_2, w tym przypadku odległość międzywarstwowa wyznaczona na podstawie pomiarów XRD wynosiła około 1.19 nm. Izotermy adsorpcji i desorpcji azotu zarejestrowane dla próbek Mt-Al i Mt-Zr (Rys. 6B) wykazują kształt charakterystyczny dla materiałów mikroporowatych (typ I według klasyfikacji IUPAC), a kształt izotermy jest typowy dla obecności jednorodnych porów szczelinowych (typ H4 według klasyfikacji IUPAC). Rezultaty badań przeprowadzonych metodą XRD oraz niskotemperaturowej sorpcji azotu w pełni potwierdzają skuteczną interkalację klastrowych podpórek Al_2O_3 oraz ZrO_2 do przestrzeni międzywarstwowych montmorylonitu. W tabeli 2 zestawiono parametry teksturalne dla formy sodowej montmorylonitu i jego interka- lowanych mo-

dyfikacji. W przypadku próbek Mt-Al i Mt-Zr powierzchnia właściwa wzrosła prawie o jeden rząd wielkości w porównaniu z Mt-Na, a udział mikroporów w tych próbkach wynosi około 76%. Modelową strukturę takich materiałów zaprezentowano na rysunku 7A. W przypadku próbki Mt-Ti stwierdzono zanik refleksu 001 (Rys. 6A), dodatkowo kształt izotermy świadczy o obecności zarówno mikroporów, jak również niejednorodnych porów o większych rozmiarach. W tym przypadku nastąpiło zaburzenie uporządkowania warstw glino- krzemianowych prowadzące do powstania tzw. struktury delaminowanej zwanej również strukturą „domku z kart". Model takiej struktury przedstawiono na rysunku 7B. Refleks obecny przy około 26° świadczy o obecności anatazu, który powstał w wyniku rozkładu termicznego i agregacji części oligokationów tytanowych osadzonych na zewnętrznej powierzchni montmorylonitu. Badania teksturalne wykazały znacznie mniejszy udział mikroporów w tym materiale (około 57 %).

Tabela 2. Zestawienie parametrów teksturalnych w próbkach krzemianów warstwowych (S_{BET} – specyficzna powierzchni właściwa wyznaczoną metoda BET, V_T – całkowita objętość porów, V_μ – objętość mikroporów) [5-11].

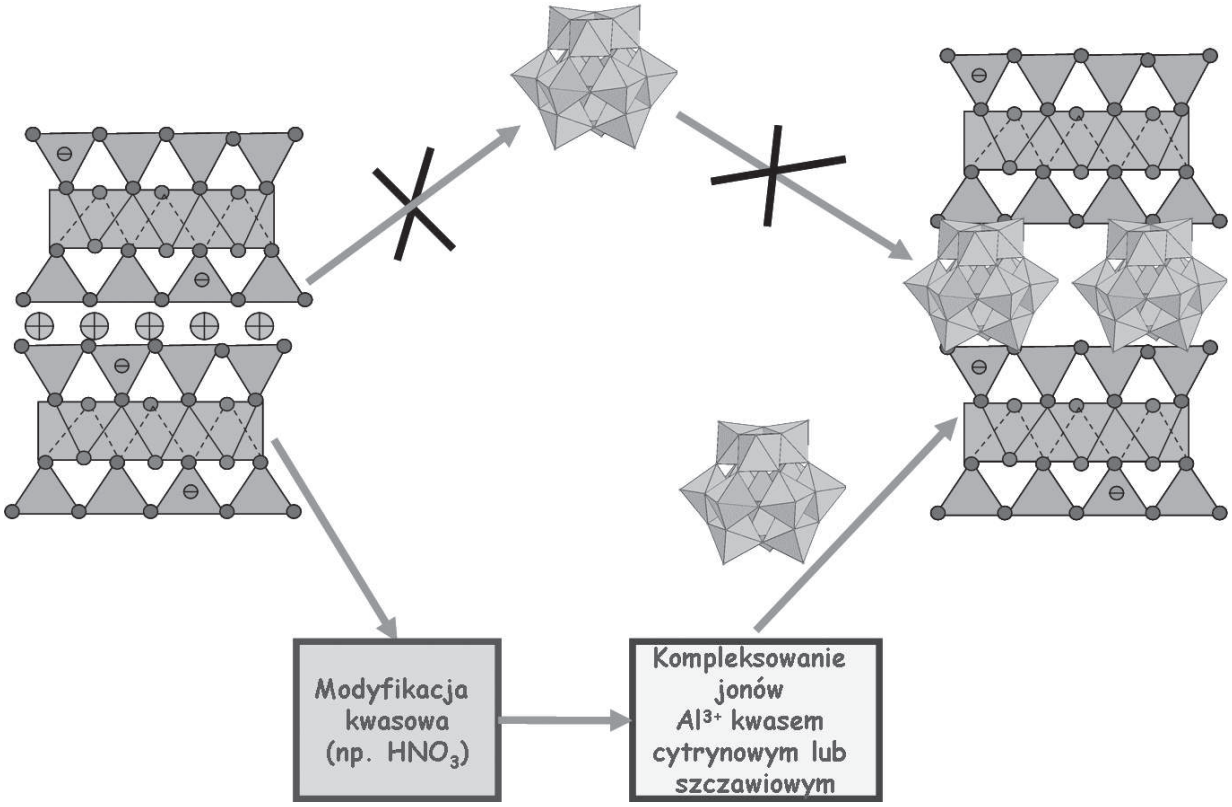
Próbka	S_{BET}	V_T	V_μ	V_μ / V_T
	[m^2/g]	[cm^3/g]	[cm^3/g]	*100 %
Mt-Na	38	0.057	0.020	35
Mt-Al	254	0.179	0.137	76
Mt-Zr	242	0.221	0.168	76
Mt-Ti	279	0.257	0.147	57



Rys. 7. Model uporządkowanej struktury montmorylonitu interkalowanego nanoklasterami Al_2O_3 lub ZrO_2 (A) i delaminownej struktury montmorylonitu interkalowanego TiO_2 (B) [5,7].

Struktura interkalowanych krzemianów warwowych należących do grupy smektytu (np. montmorylonit) jest stabilna do temperatury około 450-550°C. Powyżej tej temperatury obserwuje się zapadanie struktury podpieranej. Ta własność powoduje, że interkalowane montmorylonity mogą być stosowne jedynie w procesach nisko i średniotemperaturowych, co w sposób

znaczący ogranicza ich potencjalne aplikacje. Rozwiązanie tego problemu, polegające na zastąpieniu montmorylonitu jako wyjściowego glinokrzemianu warstwowego flogopitem lub wermikulitem, zostało zaproponowane przez Rey-Perez-Caballero i Poncelet [12, 13] w roku 2000. Zarówno wermikulit, jak i flogopit wykazują bardzo dużą energię stabilizacji katonów międzywarstwowych i dlatego ich bezpośrednia wymiana na oligokationy metalu (np. Al13) jest bardzo trudna lub wręcz niemożliwa. Dlatego w tym przypadku proces interkalacji należy poprzedzić wstępną obróbką minerałów, której celem jest obniżenie energii stabilizacji kationów międzywarstwowych. W tym przypadku krzemiany warstwowe poddaje się działaniu kwasu mineralnego (np. HNO_3), który powoduje częściowe wyługowanie jonów glinu z warstw tych minerałów. Część tych jonów może ulokować się w przestrzeniach międzyrasowych, dlatego w kolejnym etapie konieczne jest zastosowanie uczynków kompleksujących (np. kwasu szczawiowego lub kwasu cytrynowego), które ułatwią usuniecie skompleksowanych jonów Al^{3+} z minerałów. Rey-Perez-Caballero i Poncelet [12-13] wykazali, że zastosowanie opisanej powyżej procedury powoduje skuteczne obniżenie energii stabilizacji kationów międzywarstwowych w flogopitach i wermikulitach i dzięki temu możliwa jest ich interkalacja podpórkami Al_2O_3 (Rys. 8). Uzyskane w ten sposób materiały wykazywały stabilną strukturę interkalowaną nawet w temperaturach powyżej 700°C. Niestety, zwykle powierzchnie właściwe i porowatości interkalowanych wermikulitów, a w szczególności flogopitów są mniejsze w porównaniu do podpieranych montmorylonitów [14,15].



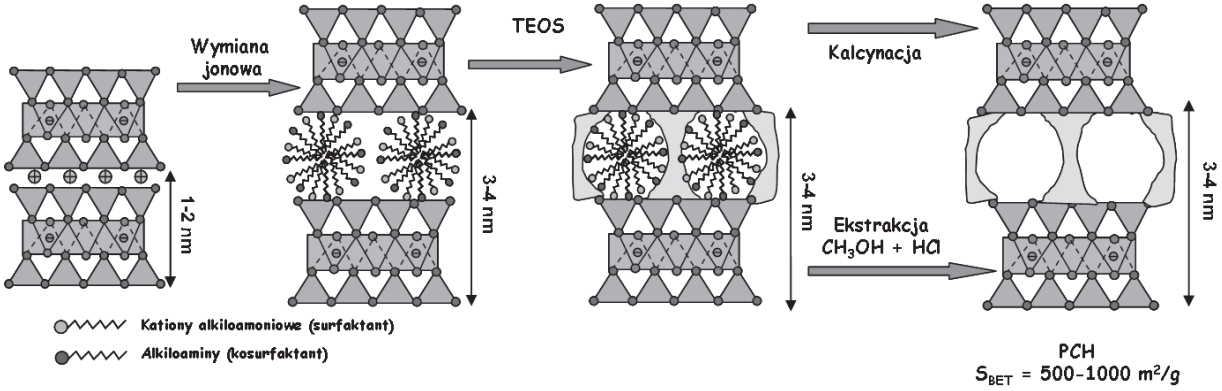
Rys. 8. Schemat interkalacji wermikulitów i flogopitów oligokationami Al13.

Krzemiany warstwowe podpierane tlenkami metali wykazują nadal stosunkowo duży potencjał jonowo-wymienny i dzięki temu jest możliwe wprowadzanie na ich powierzchnię metalu przejściowego metodą klasycznej wymiany jonowej. Ta metoda modyfikacji nośników katalitycznych jest stosunkowo tania, a dodatkowo w wielu przypadkach możliwe jest uzyskanie materiałów, w których metal przejściowy występuje głównie w formie izolowanych kationów. Dodatkowym atutem interkalowanych krzemianów warstwowych jest ich duża kwasowość powierzchniowa, której natura zależy zarówno od rodzaju użytego minerału, jak i tlenu metalupełniącego rolę podpórek. Pewnym ograniczeniem jest możliwość regulacji wielkości porów w tych materiałach jedynie w dość wąskim zakresie poprzez stosowanie oligokationów metali o zróżnicowanych rozmiarach.

3.2. Interkalacja krzemianów warstwowych z zastosowaniem surfaktantów

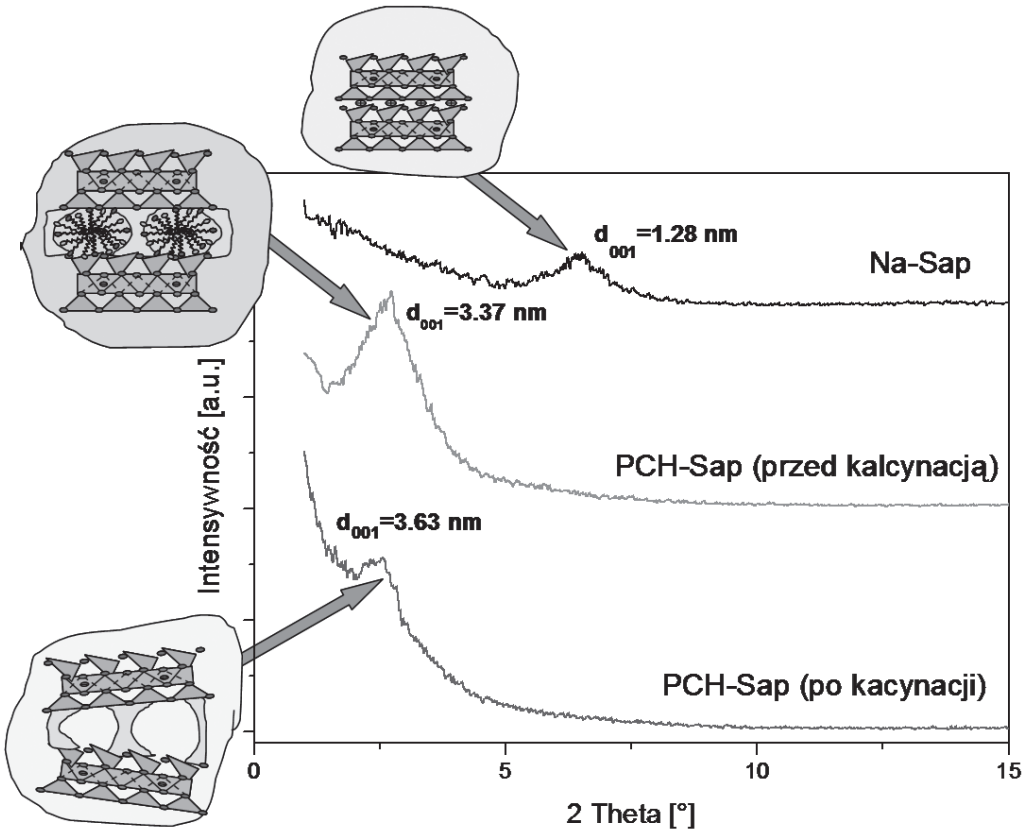
Inspiracją do opracowania kolejnej metody modyfikacji krzemianów warstwowych była zapewne synteza krzemianowych sit mezoporowate przeprowadzona po raz pierwszy w roku 1992 w laboratoriach firmy Mobil Oil Corporation [16]. Opracowanie preparatyki tych materiałów z pewnością jest jednym z najbardziej spektakularnych sukcesów w zakresie inżynierii materiałowej. Idea syntezy tych materiałów polegała na użyciu organicznych surfaktantów, które w roztworze wodnym formowały uporządkowane struktury micelowe. Następnie wprowadzano źródło krzemionki (np. ortokrzemian tetraetylu, TEOS), który w środowisku wodnym ulegał hydrolizie i kondesacji w przestrzeniach nie zajętych przez struktury micelowe. Ostatnim etapem syntezy było usunięcie organicznych templatów z systemu porów materiałów krzemianowych. Zwykle realizowano to poprzez kalcynację w atmosferze powietrza, rzadziej poprzez ekstrakcję odpowiednimi rozpuszczalnikami. W wyniku takich syntez możliwe jest uzyskanie wysokopowierzchniowych materiałów krzemianowych (powierzchnie właściwe nawet powyżej 1200 m^2/g) o uporządkowanej, jednorodnej strukturze mezoporowatej. Na rozmiary porów i sposób ich organizacji porów można wpływać m.in. poprzez dobór odpowiednich surfaktantów, ich stężenia, pH i temperaturę mieszaniny reakcyjnej [np. 17, 18].

W 1995 roku Galarneau i współ. [19] zaprezentowali możliwość syntezy nowego materiału mezoporowatego na bazie krzemianów warstwowych zastosowaniem surfaktantów alkiloamoniowych. Materiał ten, określany nazwą – *porous clay heterostructures* (PCH), łączy w sobie cechy mezoporowatych sit krzemianowych (bardzo duża powierzchnia właściwa, możliwość regulacji rozmiarów porów poprzez dobór odpowiedniego surfaktanta, stabilność termiczna, hydrotermiczna i mechaniczna) oraz montmorylonitów interkalowanych tlenkami metali (duża kwasowość powierzchniowa, potencjał jonowo-wymienny). Synteza materiałów PCH składa się z kilku etapów. Pierwszym z nich jest wymiana międzywarstwowych kationów w krzemianie warstwowym na kationowe surfaktanty alkiloamoniowe, które formują struktury micelowe. Następnie wprowadza się źródło krzemionki (np. ortokrzemian tetraetylu, TEOS), które w przestrzeniach międzywarstwowych ulega hydrolizie i polimeryzacji wokół struktur micelowych. W kolejnym etapie, należy usuną surfaktanty z systemu materiału krzemianowego. W tym celu najczęściej stosuje się dwie metody. Pierwszą z nich jest kalcynacja. Drugą, rzadziej stosowaną, ekstrakcja surfaktantów z systemu porów materiały z użyciem odpowiednich rozpuszczalników (np. mieszanina metanolu i kwasu solnego). Zastosowanie metody ekstrakcji pozwala zwykle na uzyskanie materiału o nieco większej powierzchni właściwej i porowatości w porównaniu z metodą kalcynacji. Jednakże, ekstrakcja nie gwarantuje całkowitego usunięcia surfaktantów z sytemu porów materiału. Na rysunku 9 zaprezentowano schematycznie procedurę preparatyki materiałów PCH.



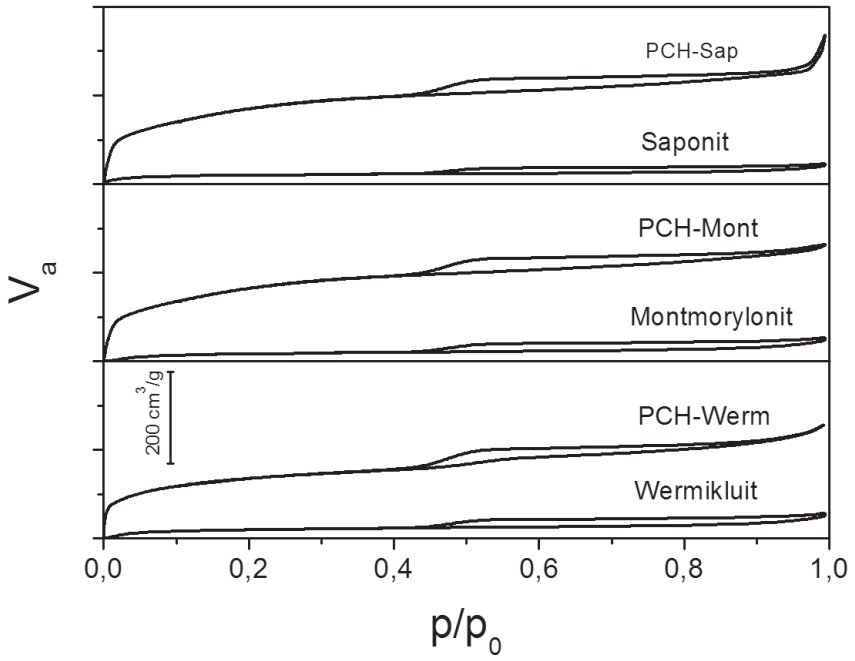
Rys. 9. Schemat syntezy materiałów PCH.

Na rysunku 10 zaprezentowano przykładowe dyfraktogramy zarejestrowane dla syntetycznego saponitu oraz uzyskanego na jego bazie materiału PCH, przed i po procesie kalcynacji. Wprowadzenie do przestrzeni międzywarstwowych minerału surfaktantów, kosurfaktantów oraz źródła krzemionki spowodowało przesunięcie refleksu 001 w kierunku niższych wartości kąta 2 theta, co świadczy o zwiększeniu odległości międzywarstwowej. Po uwzględnieniu grubości warstwy (0.96 nm) można stwierdzić, że wzrosła ona od 0.32 nm dla wyjściowego saponitu do 2.41 nm dla próbki PCH przed kalcynacją i 2.67 nm po kalcynacji. Jednocześnie w wyniku kalcynacji zmniejszyła się intensywność refleksu *001*, co świadczy o częściowym zaburzeniu uporządkowanej struktury warstwowej w materiale PCH.



Rys. 10. Wyniki badań XRD próbki materiału PCH uzyskanego na bazie syntetycznego saponitu [20,21].

Izotermy adsorpcji i desorpcji azotu dla saponitu, montmorylonitu, wermikulitu oraz uzyskanych na ich bazie materiałów PCH zostały przedstawione na rysunku 11. W przypadku wemikultu konieczna była wstępna modyfikacja kwasowa, mająca na celu obniżenie energii stabilizacji kationów międzywarstwowych, poprzedzająca proces interkalacji. Kształt izoterm uzyskanych dla materiałów PCH świadczy o obecności dużych mikroporów oraz małych mezoporów. Z kolei kształty histerez (typ H4 według klasyfikacji IUPAC) są charakterystyczne dla jednorodnych porów szczelinowych. Tabeli 3 zostały zestawione powierzchnie właściwe wyznaczone dla wyjściowych krzemianów warstwowych oraz uzyskanych na ich bazie materiałów PCH. W przypadku wszystkich uzyskanych materiałów PCH nastąpił wzrost powierzchni właściwej o około jeden rząd wielości w odniesieniu do wyjściowych krzemianów warstwowych zastosowanych w syntezie. Należy również zwrócić uwagę, że powierzchnie właściwe materiałów PCH są znacznie większe od powierzchni próbek krzemianów warstwowych interkalowanych tlenkami metali metodą wymiany jonowej (porównaj dane w tabelach 2 i 3). Wśród próbek PCH największy wzrost powierzchni właściwej nastąpił w przypadku interkalacji syntetycznego saponitu. Z kolei, powierzchnia właściwa materiału PCH uzyskanego z modyfikowanego kwasowo wermikulitu była o około 30% mniejsza. Dlatego konieczne jest prowadzenie dalszych badań nad optymalizacją procesu modyfikacji kwasowej tego krzemianu warstwowego oraz procesu jego interkalacji w kierunku otrzymania optymalnych własności teksturalnych.

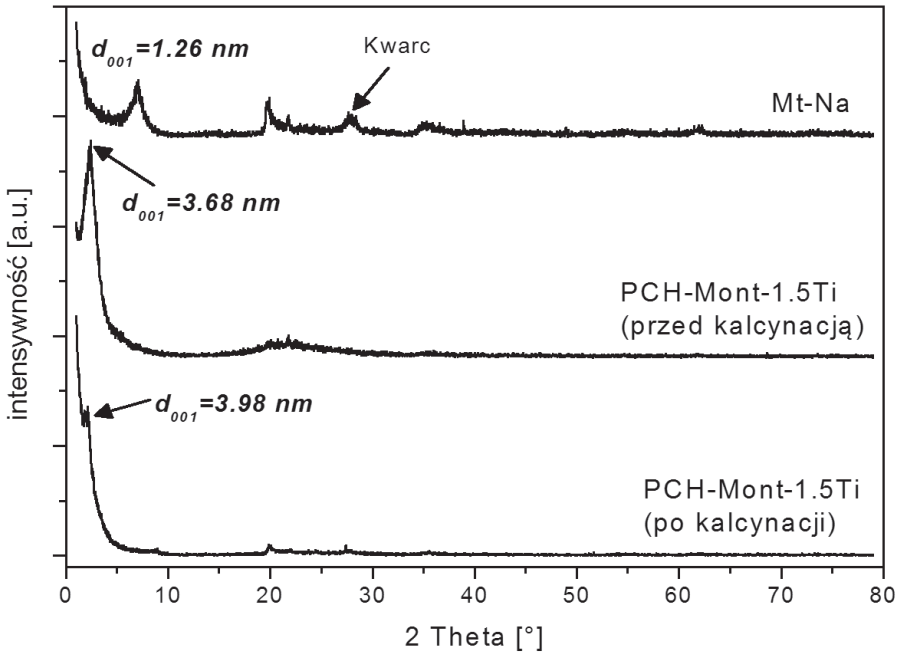


Rys. 11. Izotermy adsorpcji-desorpcji dla saponitu, montmorylonitu i wermikulitu oraz uzyskanych na ich bazie materiałów PCH [22].

Tabela 3. Powierzchnia właściwa krzemianów warstwowych oraz otrzymanych na ich bazie materiałów PCH [22].

Próbka	S_{BET} [m^2/g]	Próbka	S_{BET} [m^2/g]
Saponit	60	PCH-Sap	906
Montmorylonit	77	PCH-Mont	816
Modyfikowany kwasowo wermikulit	73	PCH-Werm	612

Oprócz materiałów PCH interkalowanych podpórkami czysto krzemionkowymi (SiO_2) możliwa jest interkalacja krzemianów warstwowych podpórkami o mieszanym składzie, zawierającym oprócz SiO_2 dodatkowo np. TiO_2 lub Al_2O_3. Na rysunku 12 przedstawiono dyfraktogramy uzyskane dla wyjściowego montmorylonitu w formie sodowej oraz uzyskanego na jego bazie materiału PCH interkalowanego podpórkami SiO_2 z dodatkiem TiO_2 (1.5 % wag.). Podobnie jak w przypadku interkalacji podpórek SiO_2 do saponitu (Rys. 10), stwierdzono wzrost odległości międzywarstwowej po wprowadzeniu do niej surfaktantów, kosurfaktantów oraz źródła krzemionki (przesunięcie refleksu *001* w kierunku niższych wartości kąta 2 Theta). Z kolei intensywność refleksu *001* po procesie kalcynacji obniżyła się, co świadczy o częściowym zaburzeniu uporządkowanej struktury warstwowej w tym materiale PCH. W tabeli 4 zestawiono wyniki badań teksturalnych oraz badań powierzchniowego stężenia centrów kwasowych metodą temperaturowej desorpcji amoniaku (NH_3-TPD) dla serii próbek PCH uzyskanych z montmorylonitu interkalowanego podpórkami zawierającymi oprócz SiO_2 dodatkowo różne ilości TiO_2 (0-15 % wag.). Wzrastająca zawartość TiO_2 w podpórkach powodowała stopniowe zmniejszenie powierzchni właściwej i całkowitej objętości porów w materiałach PCH. Z drugiej strony wprowadzenie tytanu do struktury podpórek wyraźnie zwiększało kwasowość materiałów interkalowanych.



Rys. 12. Wyniki badań XRD próbki materiału PCH uzyskanego na bazie montmorylonitu internowanego podpórkami SiO_2 z domieszką 1.5% wag. TiO_2 [23,24].

Tabela 4. Powierzchnia właściwa BET (S_{BET}), całkowita objętość porów (V_T) oraz powierzchniowe stężenie centrów kwasowych (PSCK) dla próbek PCH uzyskanych na bazie montmorylonitu interkalowanych podpórkami SiO_2-TiO_2 o różnym składzie [23].

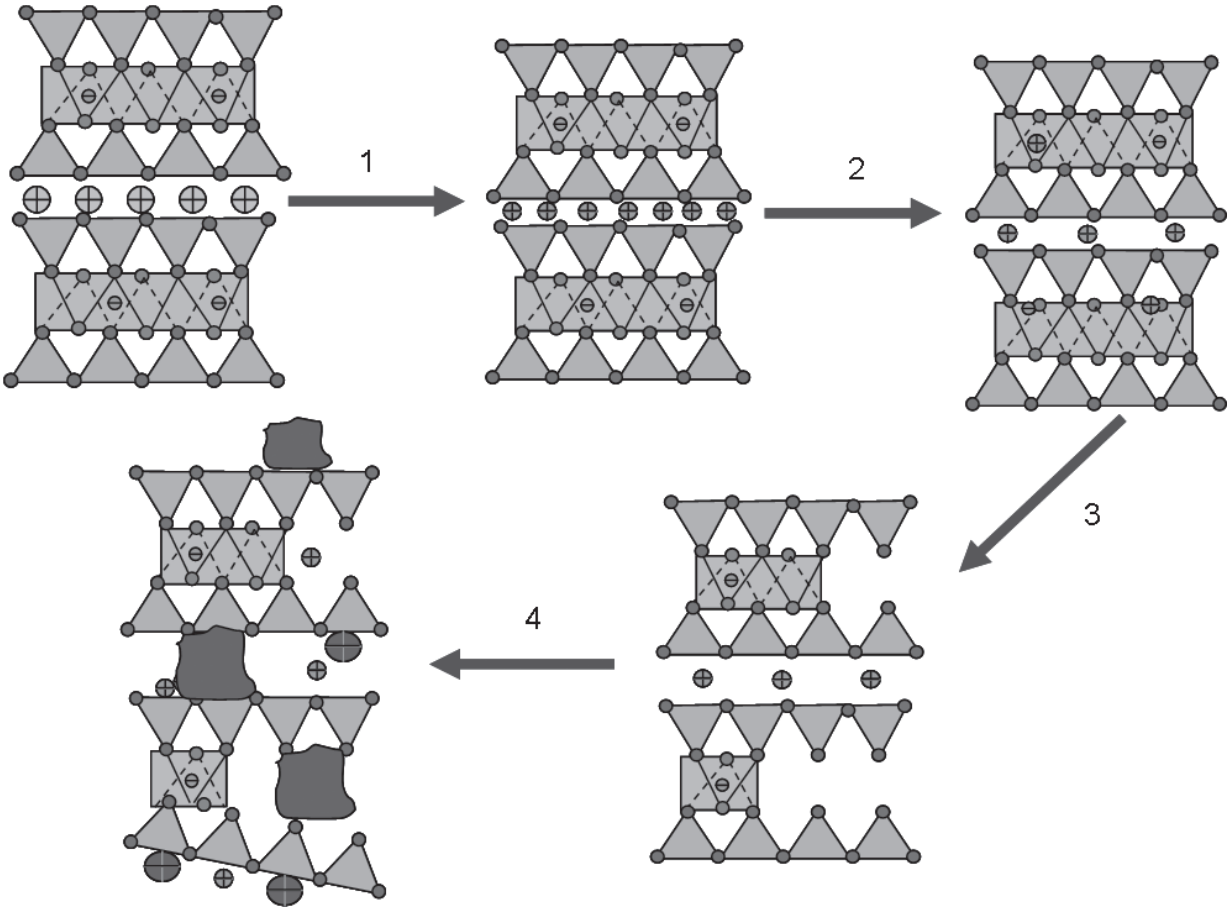
Próbka	Stosunek wagowy TiO_2/SiO_2	S_{BET} [m^2/g]	V_T [cm^3/g]	PSCK [$\mu mol/m^2$]
PCH-Mont	0.0/100	816	0.59	0.144
PCH-Mont-1.5Ti	1.5/98.5	587	0.45	0.251
PCH-Mont-7.5Ti	7.5/92.5	573	0.37	0.416
PCH-Mont-15Ti	15.0/85.0	390	0.27	0.822

Materiały PCH uzyskane na bazie krzemianów warstwowych wykazują bardzo interesujące własności, do których należą: bardzo duża powierzchnia właściwa, jednorodna struktura porowata, własności jonowymienne, powierzchniowa kwasowość oraz stosunkowo duża odporność termiczna. W tego względu materiały te są niezwykle atrakcyjne dla potencjalnych zastosowań w różnych dziedzinach, a w szczególności w procesach adsorpcyjnych i katalitycznych. Barierę w komercjalizacji tych materiałów stanowi dość skomplikowana i kosztowna synteza.

3.3. Modyfikacja kwasowa krzemianów warstwowych

Opisane powyżej metody interkalacji krzemianów warstwowych prowadzą do uzyskania wysokopowierzchniowych materiałów o jednorodnej strukturze porowatej. Niestety zwykle koszty takich syntez są stosunkowo wysokie, co w znacznym stopniu utrudnia ich komercjalizację. Modyfikacja kwasowa krzemianów warstwowych, jest znacznie mniej kosztowna, a w jej rezultacie możliwe jest również uzyskanie materiałów o bardzo interesujących własnościach.

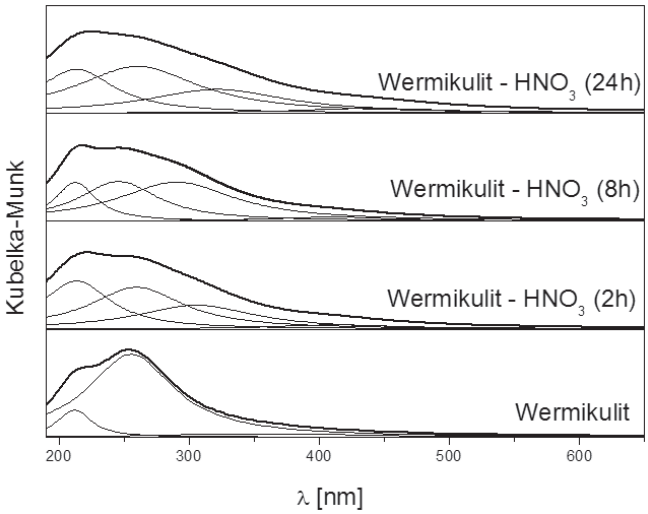
Modyfikowane kwasowo montmorylonity były już stosowane jako komercyjne katalizatory w procesie krakingu [25]. Pomimo tego nadal są prowadzone intensywne badania naukowe dotyczące określenia mechanizmu modyfikacji kwasowej, optymalizacji warunków tego procesu prowadzącego do uzyskania materiałów o pożądanych własnościach oraz rozpoznania ich aktywności w różnych procesach katalitycznych i adsorpcyjnych [26]. W literaturze naukowej nadal trwa dyskusja dotycząca mechanizmu modyfikacji krzemianów warstwowych przez kwasy, a w szczególności kwasy mineralne [np. 27, 28]. Schemat prezentujący kolejne etapy działania kwasu na strukturę krzemianu warstwowego przedstawiono na rysunku 13.



Rys. 13. Model zmiany struktury krzemianu warstwowego pod wpływem modyfikacji kwasowej.

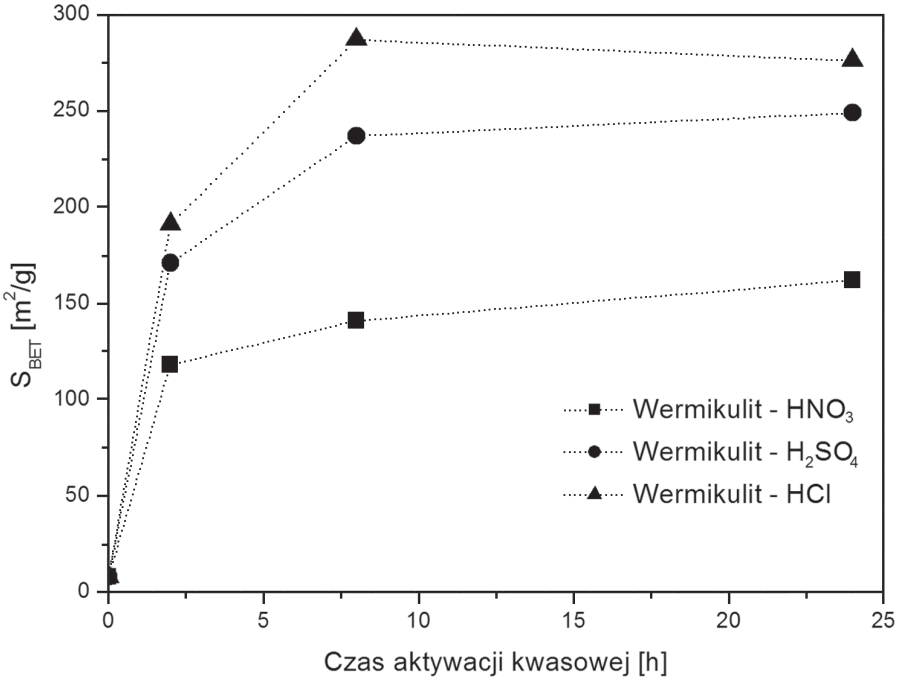
Działanie kwasów może w różny sposób wpływać na strukturę i skład chemiczny krzemianów warstwowych. Zależy to przede wszystkim od rodzaju krzemianu warstwowego oraz warunków modyfikacji kwasowej (rodzaj kwasu, jego stężenie, temperatura i czas modyfikacji kwasowej etc.). Zwykle w pierwszym etapie (1) następuje częściowa lub całkowita wymiana kationów międzywarstwowych na jony hydroniowe, które w przypadku krzemianów dioktaedrycznych mogą migrować do nieobsadzonych pozycji kationowych w podwarstwach oktaedrycznych (2). Rezultatem tego jest obniżenie potencjału jonowymiennego krzemianu, co dodatkowo może się objawiać obniżeniem energii stabilizacji kationów międzywarstwowych. Działanie kwasowe, w szczególności w przypadki stosowania bardziej stężonych kwasów mineralnych, może powodować wyługowywanie kationów zlokalizowanych w podwarstwach oktaedrycznych (3) Zwykle są to jony Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, których część w odpowiednich warunkach może tworzyć w roztworze agregaty tlenkowe. Zarówno takie agregaty, jaki i hydratowane jony metali, wyługowane z podwarstw oktaedrycznych minerału mogą ulegać adsorpcji na powierzchni zmodyfikowanego minerału. Mogą również lokować się w przestrzeniach międzywarstwowych, co prowadzi do tzw. pseudopilaringu (4). W literaturze naukowej są doniesienia, które wskazują, że w przypadku zastosowania roztworów mocnych kwasów mineralnych o dużych stężeniach, zwykle podwyższonej temperatury, dużego nadmiaru kwasu w stosunku do ilości minerału i odpowiednich procedur płukania próbek możliwe jest uzyskanie wysokopowierzchniowej amorficznej krzemionki [26].

Przykładem funkcjonalizacji krzemianów warstwowych poprzez ich modyfikację kwasową dla potrzeb katalizy może być aktywacja kwasowa naturalnego wermikulitu. Wermikulity to krzemiany warstwowe dioktaedryczne o strukturze wstaw 2:1. Zwykle minerały te zawierają stosunkowo duże ilości żelaza (od kilku do kilkunastu % wag.), które znajduje się głównie w podwarstwach oktaedrycznych. Żelazo jest składnikiem aktywnym katalitycznie w wielu procesach (np. DeNOx [np. 29, 30], DeN_2O [np. 31], utleniające odwodornienie etylobenzenu do styrenu [32]). Niestety w wermikulicie znajduje się ono w pozycjach niedostępnych dla molekuł biorących udział w procesach katalitycznych i dlatego jego aktywność katalityczna jest bardzo niska. Modyfikacja kwasowa powoduje częściowe wyługowanie jonów z podwarstwy oktaedrycznej, w tym oczywiście również jonów Fe^{3+}, których część może zostać osadzona w postaci agregatów tlenkowych lub pojedynczych hydratowanych kationów na powierzchni minerału. W ten sposób jony żelaza zostały "przeniesione" z pozycji niedostępnych dla katalizy na powierzchnię warstw minerału i mogą brać udział w procesie katalitycznym. Na rysunku 14 przedstawiono wyniki badań wyjściowego wermikulitu oraz jego kwasowych modyfikacji metodą spektroskopii UV-vis-DR. Dla wyjściowego wermikulitu stwierdzono obecność pasm przy około 215 i 260 nm. Pierwsze z nich, o stosunkowo małej intensywności, jest związane z obecnością jonów żelaza w koordynacji tetraedrycznej. Drugie pasmo, o znacznie większej intensywności, świadczy o obecności żelaza w pozycjach oktaedrycznych w warstwach minerału. Wynik ten w pełni potwierdza, ugruntowana już teorię dotycząca struktury wermikulitów. Modyfikacja kwasowa spowodowała obniżenie intensywności pasma przy 260 nm, związanego z skoordynowanymi oktaedrycznie jonami żelaza Fe^{3+} w warstwach wemikulitowych. Dodatkowo zaobserwowano zwiększenie intensywności pasma odnoszącego się do jonów żelaza w koordynacji tetraedrycznej (215 nm) i pojawienie się nowego pasma przy około 300-330 nm świadczącego o obecności oligomerycznych klasterów tlenku żelaza. Czyli uzyskane wyniki potwierdzają hipotezę dotyczącą wyługowywania składników podwarstw oktaedrycznych i ich częściowej depozycji na powierzchni minerału.



Rys. 14. Widma UV-vis-DRS zarejestrowane dla wermikulitu i jego modyfikacji kwasowych: roztwór HNO_3 - 0.8 mol/dm^3, stosunek masy minerału do objętości roztworu kwasu - 1 g /10 cm^3, temperatura 95°C [33].

W trakcie obróbki kwasowej wermikulitu następowało bardzo znaczne zwiększenie zarówno ich powierzchni właściwej, jak i porowatości. Na rysunku 15 zestawiono wyniki dla próbek wermikulitu traktowanych różnymi kwasami mineralnymi w temperaturze 95°C przez 2, 8 i 24 godziny. Powierzchnia właściwa wyjściowego wermikulitu wynosiła jedynie 8 m^2/g. Już po dwóch godzinach modyfikacji kwasowej, w zależności od zastosowanego kwasu mineralnego, zwiększyła się ona do około 140-190 m^2/g. Wydłużenie czasu modyfikacji kwasowej, spowodowało dalszy wzrost powierzchni właściwej, jednakże nie było on już tak spektakularny jak podczas dwóch pierwszych godzin tego procesu.



Rys. 15. Wpływ warunków modyfikacji kwasowych na powierzchnię właściwą wermikulitu: stężenie roztworów kwasów - 0.8 mol/dm^3, stosunek masy minerału do objętości roztworu kwasu - 1 g /10 cm^3, temperatura 95°C [34].

Modyfikacja kwasowa minerałów warstwowych jest znacznie tańsza niż metody interkalacyjne. Co prawda w wyniku takiej modyfikacji nie uzyskujemy uporządkowanych struktur porowatych, ale jak pokazują przedstawione powyżej wyniki, dzięki obróbce kwasowej możliwe jest uzyskanie materiałów o znacznych powierzchniach właściwych i porowatościach, a dodatkowo poprzez wybór odpowiedniego minerału wyjściowego można wykorzystać również obecne w nim metale i uaktywnić je w procesach katalitycznych.

4. Modyfikowane minerały warstwowe jako katalizatory procesu DeNOx

Minerały warstwowe ze względu na stosunkowo duże rozpowszechnienie w przyrodzie, dużą różnorodność zarówno pod względem struktury, jak i składu chemicznego oraz szeroką gamę dostępnych metod ich modyfikacji stanowią materiał niezwykle interesujący dla różnorodnych zastosowań, ze szczególnym uwzględnieniem katalizy i adsorpcji. Liczba procesów katalitycznych i adsorpcyjnych, w których zostały przebadane minerały warstwowe oraz ich modyfikacje jest imponująca i została obszernie opisana w wielu publikacjach przeglądowych [np. 2]. W tym opracowaniu zostaną zaprezentowane przykłady badań modyfikowanych krzemianów warstwowych w roli katalizatorów procesu selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu amoniakiem (proces DeNOx). Proces ten jest już od wielu lat stosowany do eliminacji tlenów azotu (NO_x=NO+NO_2) emitowanych przez źródła stacjonarne, głównie elektrociepłownie. Amoniak wprowadzany do strumienia gazów spalinowych pełni rolę reduktora NO_x. Proces ten można opisać następującymi równaniami:

$$4\ NO + 4\ NH_3 + O_2 \rightarrow 4\ N_2 + 6\ H_2O \qquad (1)$$

$$2\ NO_2 + 4\ NH_3 + O_2 \rightarrow 3\ N_2 + 6\ H_2O \qquad (2)$$

Jak wynika z powyższych równań produktami reakcji jest azot i para wodna. Niestety proces ten może również prowadzić do powstania produktu niepożądanego, którym jest podtlenek azotu:

$$4\ NO + 4\ NH_3 + 3\ O_2 \rightarrow 4\ N_2O + 6\ H_2O \qquad (3)$$

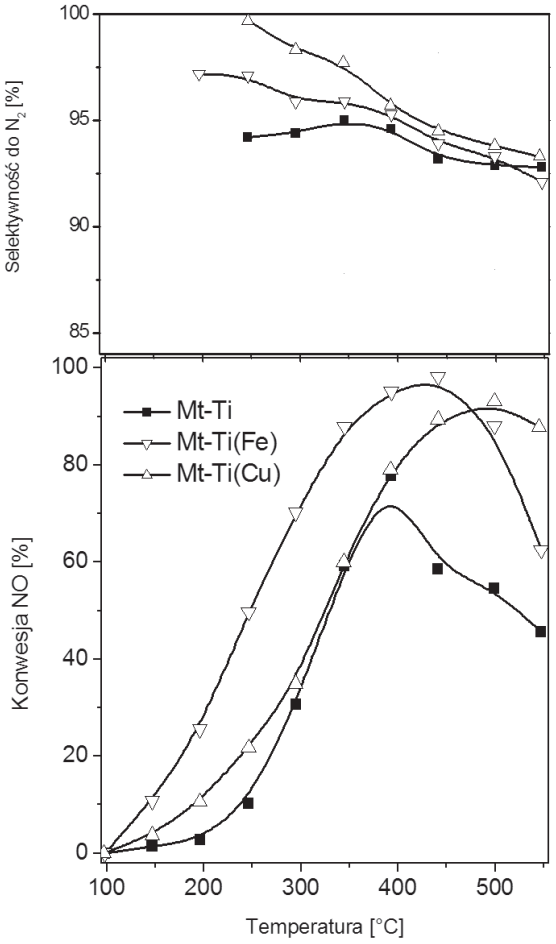
Może także przebiegać konkurencyjny proces bezpośredniego utleniania amoniaku przez tlen, w wyniku którego powstają tlenki azotu (NO, N_2O, NO_2), azot oraz para wodna. Proces ten jest niekorzystny z tego względu, iż w jego wyniku zużywany jest amoniak będący reduktorem tlenków azotu w procesie DeNOx (równania 1 i 2). Może to powodować znaczne obniżenie efektywności konwersji NO_x. Jak z tego wynika dobór odpowiednich parametrów procesu redukcji tlenków azotu jest bardzo ważny. Obejmuje to również wybór optymalnego katalizatora dla procesu DeNOx, który z jednej strony powinien się charakteryzować duża aktywnością i selektywnością, tak aby proces można było prowadzić w stosunkowo niskich temperaturach, a jego produktami były azot i para wodna. Z drugiej strony katalizator nie powinien wykazywać aktywności w procesie bezpośredniego utleniania amoniaku przez tlen. Dodatkowo materiały katalityczne powinny charakteryzować się duża stabilnością termiczna i mechaniczną, odpornością na zatruwanie przez wszystkie składniki gazów spalinowych, jak najniższymi kosztami ich produkcji, a w swym składzie nie powinny zawierać żadnych składników toksycznych, stanowiących zagrożenie dla środowiska naturalnego. Bardzo często jednoczesne spełnienie wszystkich tych warunków jest bardzo trudne lub wręcz niemożliwe. Komercyjne katalizatory procesu DeNOx są oparte na bazie układów tlenkowych V_2O_5-TiO_2. Tlenek tytanu w postaci metastabilnej fazy – anatazu – pełni rolę nośnika katalitycznego. Na jego powierzchnię nanosi się niewielka ilość pięciotlenku wanadu (około 1% wag.), który pełni rolę fazy aktywnej katalitycznie. Dodatkowo znaczne poprawienie własności katalitycznych można uzyskać poprzez

wprowadzanie promotorów WO_3 lub MoO_3. Komercyjne katalizatory procesu DeNOx są stosowane w formie monolitów, a czas ich pracy w instalacji zwykle sięga kilku lat. Katalizatory te efektywnie pracują w zakresie temperatur 300-400°C. Poniżej temperatury 300°C szybkość procesu redukcji NO_x amoniakiem jest mała, a powyżej 400°C dominującą rolę zaczyna odgrywać reakcja bezpośredniego utleniania amoniaku przez tlen.

Jak wynika z przedstawionego powyżej opisu procesu DeNOx jest to technologia „dojrzała" i mogłoby się wydawać, że dalsze badania związane z tą tematyka nie są już potrzebne. Nie jest to zgodne z prawdą ponieważ w ostatnich latach pojawiły się doniesienia o możliwości zastosowania procesu DeNOx do konwersji tlenków azotu emitowanych przez samochodowe silniki Diesla. W odróżnieniu od procesu prowadzonego dla stacjonarnych źródeł emisji NO_x, gdzie temperatura gazów spalinowych zmienia się w stosunkowo wąskim zakresie, proces DeNOx realizowany dla gazów spalinowych emitowanych przez silniki samochodowe musi być efektywny w znacznie szerszym przedziale temperatur. Firmy motoryzacyjne oczekują, że zostanie opracowany katalizator procesu DeNOx efektownie pracujący w szerokim zakresie temperatur. Dodatkowa siłą napędową do badania nowych układów katalitycznych, które stanowiłyby alternatywa dla komercyjnych katalizatorów procesu DeNOx, są doniesienia o stosunkowo dużej lotności V_2O_5. Ten tlenek metalu może stopniowo uwalniać się z katalizatora i odkładać się w glebie oraz wodzie. Te doniesienia spowodowały, że tlenek wanadu V_2O_5 został przez władze stanu Kalifornia w USA umieszczony na liście substancji chemicznych [35], których należy unikać przy wytwarzaniu jakichkolwiek produktów (w tym również katalizatorów). Obecnie przepis ten jest ograniczony wyłącznie dla jednego ze stanów Ameryki Północnej, jednakże w przyszłości nie można wykluczyć, że zostanie on rozszerzony również na inne stany czy kraje. Dlatego należy prowadzić badania procesu DeNOx ukierunkowane z jednej strony na opracowanie katalizatorów stanowiących alternatywę dla katalizatora komercyjnego. Z drugiej zaś strony pożądane jest opracowanie katalizatora dedykowanego do efektywnej pracy w szerokim zakresie temperatur. Wydaje się, że szanse na uzyskanie tego typu katalizatorów dają modyfikowane krzemiany warstwowe, które wykazują stosunkowo dużą powierzchnię właściwą i objętość porów, powierzchniowe własności kwasowe, własności jonowymienne pozwalające na wprowadzenie do ich struktury metali przejściowych pełniących role centów typu redoks oraz stosunkowo duża odporność termiczną i hydrotermiczną. Problematyka dotycząca procesu DeNOx była przedmiotem licznych badań naukowych. Czytelnika pragnącego pogłębić tą tematykę odsyłam do artykułów przeglądowych opublikowanych w specjalistycznych czasopismach [np. 36,37].

Na rysunku 15 przedstawiono wyniki testów katalitycznych dla montmorylonitu interkalowanego TiO_2 oraz dotowanego niewielkimi ilościami żelaza i miedzi, które wprowadzono metoda wymiany jonowej. Na dolnej części wykresu zaprezentowano zmiany konwersji NO w zależności od temperatury reakcji. Z kolei na górnej części wykresu przedstawiono selektywność do pożądanego produktu reakcji, którym jest azot. Jedynym zidentyfikowanym ubocznym produktem reakcji jest N_2O. Redukcja NO rozpoczyna się już w temperaturze około 100°C, jednakże szybkość jej wzrostu zależy od zastosowanego katalizatora. W przypadku montmorylonitu interkalowanego TiO_2 (katalizator Mt-Ti) konwersja NO stopniowo wzrasta do temperatury 380°C osiągając poziom 70%, a następnie obniża się z powodu przebiegu konkurencyjnego procesu bezpośredniego utleniania amoniaku. Wprowadzenie do interkalowanego montmorylonitu żelaza i miedzi spowodowało znaczne zwiększenie jego aktywności w procesie DeNOx. Również przebieg konkurencyjnego procesu bezpośredniego utleniania amoniaku jest znacznie bardziej ograniczony niż dla katalizatora Mt-Ti. Wprowadzanie miedzi do katalizatora spowodowało jego aktywację katalityczną w zakresie niskotemperaturowym, podczas gdy żelazo uaktywniło katalizator w zakresie wyższych temperatur. Selektywność do azotu w całym badanym

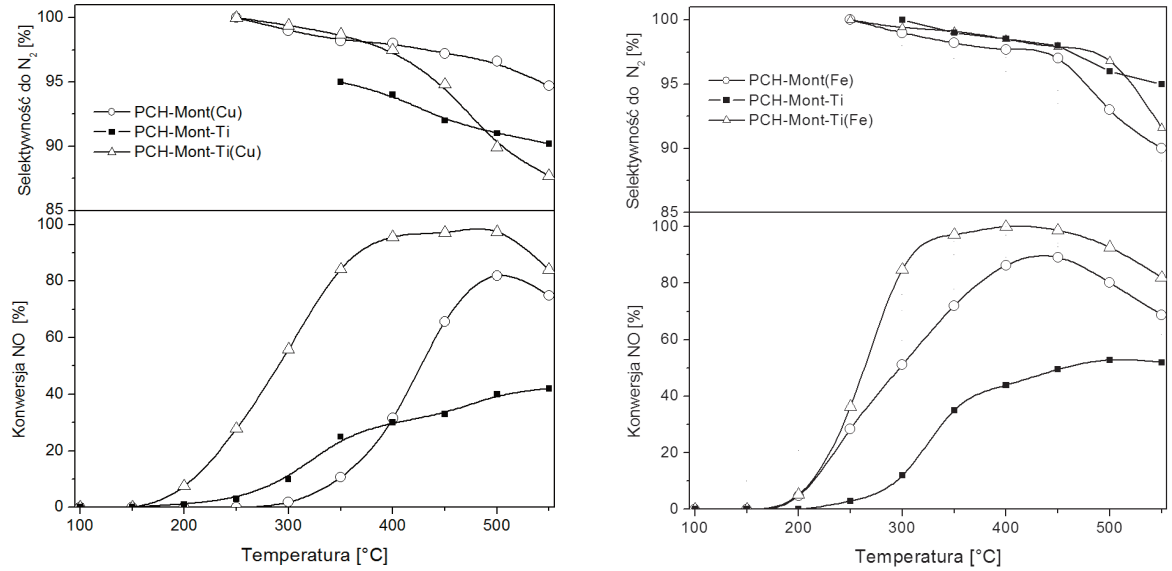
zakresie temperatur utrzymuje się na bardzo wysokim poziomie przekraczającym 90%. Oprócz montmorylonitów interkalowanych TiO_2 badano w roli katalizatorów procesu DeNOx również materiały podpierane Al_2O_3 lub ZrO_2 [6-11], jednakże materiały takie wykazywały znacznie mniejszą aktywność katalityczną w procesie DeNOx w porównaniu do katalizatorów zaprezentowanych na rysunku 16.



Rys. 16. Wyniki badań procesu DeNOx w obecności montmorylonitu interkalowanego TiO_2 (Mt-Ti) oraz dodatkowo dotowanego miedzią (Mt-Ti(Cu)) i żelazem (Mt-Ti(Fe)). Mieszanina reakcyjna: $[NH_3]$=0.25%,[NO]=0.25%, $[O_2]$=2.5%, [He]=97%; całkowita szybkość przepływu 40 cm^3/min. masa katalizatora - 0.1 g [38].

Wyniki badań procesu DeNOx w obecności katalizatorów otrzymanych na bazie materiałów PCH interkalowanych podpórkami SiO_2-TiO_2 (zawartość TiO_2-7.5% wag.) oraz dotowanych niewielkimi ilościami miedzi i żelaza, wprowadzonych metodą wymiany jonowej przedstawiono na rysunku 17. Dla porównania na rysunku umieszczono wyniki dla materiału PCH interkalowanego podpórkami SiO_2 (bez dodatku TiO_2) dotowane miedzią i żelazem (odpowiednio próbki PCH-Mont(Cu) oraz PCH-Mont(Fe)). Jak widać próbki zawierające tytan wbudowany w strukturę SiO_2 oraz dodatkowo dotowane metalami przejściowymi wykazują znacznie większa aktywność katalityczną w porównani do analogicznych próbek interkalowanych wyłącznie SiO_2. Należy zwrócić uwagę, że katalizatory te efektownie działają również w temperaturach przekraczających 400°C, czyli w zakresie wyższym niż komercyjne katalizatory oparte na układzie tlenkowych V_2O_5-TiO_2. Podwyższona aktywność katalityczna jest prawdopodobnie spowodowana obecnością centrów kwasowych, zdolnych do odpowiedniej aktywacji cząsteczek

amoniaku, wygenerowanych poprzez wprowadzenie TiO_2 do struktury podpórek. Katalizatory wykazują wysoką selektywność procesu do azotu, która nawet w temperaturze tak wysokiej jak 550°C nie obniżyła się poniżej poziomu 87%. Para wodna oraz SO_2 są typowymi składnikami gazów spalinowych, które w wielu przypadkach mogą powodować tzw. zatruwanie katalizatora, a przez to obniżać efektywność jego pracy. Również dla najaktywniejszych katalizatorów uzyskanych na bazie materiału PCH (PCH-Mont-Ti(Cu) oraz PCH-Mont-Ti(Fe)) przeprowadzono odpowiednie badania stabilności w obecności wymienionych powyżej składników gazów spalinowych [24]. Wyniki tych badań wykazały dużą odporność tej grupy katalizatorów na zatruwanie parą wodna i SO_2. Dlatego materiały PCH wydają się być bardzo interesującymi kandydatami do zastosowań w roli katalizatorów procesu DeNOx.

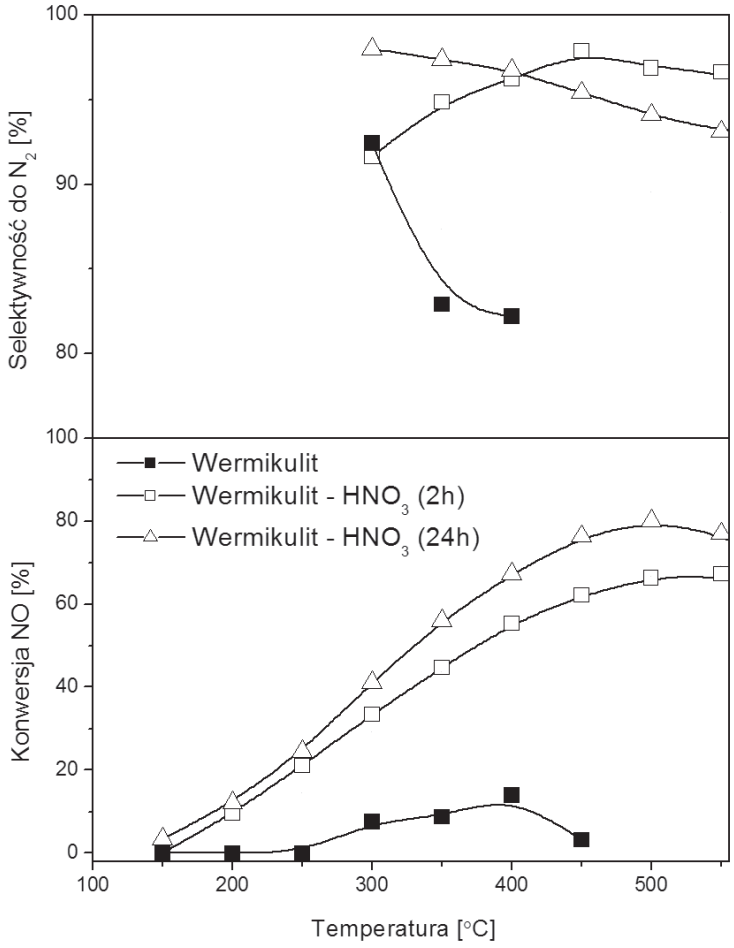


Rys. 17. Wyniki badań procesu DeNOx w obecności próbek PCH uzyskanych na bazie montmorylonitu interkalowanego podpórkami SiO_2 (seria PCH-Mont) oraz SiO_2-TiO_2 (seria PCH-Mont-Ti) dotowanych miedzią lub żelazem. Mieszanina reakcyjna: $[NH_3]$=0.25%, [NO]=0.25%, $[O_2]$=2.5%, [He]=97%; całkowita szybkość przepływu 40 cm^3/min. masa katalizatora - 0.1 g [24].

Na rysunku 18 zostały przedstawione przykładowe rezultaty badań modyfikowanego kwasowo wermikulitu w roli katalizatora procesu DeNOx. Jak widać już dwugodzinne traktowanie wermikulitu kwasem azotowym spowodowało jego bardzo wyraźną aktywacje katalityczną w procesie DeNOx. Rozszerzenie czasu modyfikacji kwasowej do 24 godzin spowodowało dalsze zwiększenie aktywności katalitycznej, jakkolwiek efekt tej nie był już tak wyraźny jak podczas dwóch pierwszych godzin tego procesu. W przypadku próbek krzemianu warstwowego uzyskano wysokie selektywności do azotu, które nie obniżyły się poniżej 90% w całym badanym zakresie temperatur. Tak istotny efekt zwiększenia aktywności katalitycznej będący wynikiem obróbki kwasowej, jak już to wspomniano w poprzednim rozdziale, jest spowodowany zmianą pozycji żelaza, które w wyjściowym wermikulicie znajduje się głównie w wewnętrznej podwarstwie oktaedrycznej (niedostępnej dla molekuł reagentów biorących udział w procesie katalitycznym). W wyniki działania kwasowego część jonów żelaza ulega wyługowaniu z tej podwarstwy i lokuje się na powierzchni warstw wermikulitowych (Rys. 12).

Porównanie rezultatów badań katalitycznych dla krzemianów warstwowych interkalowanych podpórkami oraz wermikulitu modyfikowanego kwasowo wyraźnie pokazują, ta pierwsza grupa materiałów wykazuje zdecydowanie większą aktywność katalityczną w procesie DeNOx. Z kolei

modyfikacja kwasowa krzemianów warstwowych jest zdecydowanie tańsza i dlatego również tego typu katalizatory mogą się w przyszłości okazać się atrakcyjne dla różnego typu zastosowań.



Rys. 18. Wyniki badań procesu DeNOx w obecności próbek wermikulitu modyfikowanego kwasem azotowym przez 2 i 24 godziny. Mieszanina reakcyjna: [NH_3]=0.25%, [NO]=0.25%, [O_2]=2.5%, [He]=97%; całkowita szybkość przepływu 40 cm^3/min. masa katalizatora - 0.1 g [33].

5. Podsumowanie

Krzemiany warstwowe stanowią bardzo atrakcyjny surowiec do produkcji katalizatorów. Jednakże, pomimo bardzo licznych badań tych materiałów pod kątem metod ich modyfikacji oraz prób zastosowania jako katalizatorów ich aplikacje przemysłowe są ograniczone. Z pewnością pewnymi barierami jest stosunkowo wysoki koszt ich modyfikacji (interkalacja), zróżnicowanie pod względem składu chemicznego, fazowego i struktury minerałów pochodzących z różnych złóż, a często również niezadowalająca efektywność w różnych procesach katalitycznych. Od wielu lat obserwowany jest istotny postęp w zakresie badań dotyczących modyfikacji krzemianów warstwowych pozwalający na uzyskiwanie materiałów o unikalnych własnościach, który, w co wierzę, doprowadzi do ich znacznie powszechniejszego stosowania w różnych dziedzinach techniki, a w szczególności w katalizie.

Przedstawione w tym opracowaniu wyniki są rezultatem ponad piętnastoletnich badań prowadzonych w Zakładzie Technologii Chemicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego. Badania te były możliwe dzięki wsparciu finansowemu ze środków MNiSW (projekty: PZB-KBN-116/T09/2004, PB 4 T09B 065 22, PB 0884/96T09/98/14) oraz NCN (NN507 426939, NN597 150 32/4091).

Literatura

[1] M.F. Brigatti, E. Galan, B.K.G. Theng in *Handbook of Clay Science*, (F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagely, Eds.) Elsevier, Amsterdam, 2006 pp. 19-86
[2] J.M. Adams, R.W. McCabe in *Handbook of Clay Science*, (F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagely, Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2006 pp. 541-582
[3] R. Burch, *Catal. Today,* **2** (1988) 185
[4] F. Bergaya, A. Aouad T. Mandalia, in: *Handbook of Clay Science*, (F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagely, Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2006 pp. 396-422
[5] L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, M. Zbroja, A. Rafalska-Łasocha, D. Dudek, R. Dziembaj, *Appl. Catal. B: Environ.,* **45** (2003)103
[6] L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, M. Zbroja, W. Łasocha, R. Dziembaj, *Catal. Today,* **90** (2004) 43
[7] L. Chmielarz, R. Dziembaj, T. Grzybek, J. Klinik, T. Łojewski, D. Olszewska, H. Papp, *Catal. Lett.,* **68** (2000) 95
[8] L. Chmielarz, R. Dziembaj, T. Grzybek, J. Klinik, T. Łojewski, D .Olszewska, A. Węgrzyn, *Catal. Lett.,* **70** (2000) 51
[9] L. Chmielarz, R. Dziembaj, T. Grzybek, J. Klinik, T. Łojewski, D. Olszewska, A. Węgrzyn, *Solid State Ionics,* **141-142** (2001) 715
[10] L. Chmielarz, M. Zbroja, P. Kuśtrowski, B. Dudek, A. Rafalska-Łasocha, R. Dziembaj, *J. Thermal Anal. Calorim.,* **77** (2004) 115
[11] L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, M. Zbroja, B. Gil-Knap, J. Datka, R. Dziembaj, *Appl. Catal. B: Environ.,* **53** (2004) 47
[12] F.J. del Rey-Perez-Caballero, G. Poncelet, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **41** (2000) 169
[13] F.J. del Rey-Perez-Caballero, G. Poncelet, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **37** (2000) 313
[14] L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, M. Michalik, B. Dudek, M. Czajka, R. Dziembaj, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **91** (2007) 369[15] L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, M. Michalik, B. Dudek, Z. Piwowarska, R. Dziembaj, *Catal. Today*, **137** (2008) 242
[16] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature,* **359** (1992) 710
[17] L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, R. Dziembaj, P. Cool, E.F. Vansant, *Appl. Catal. B: Environ.*, **62** (2006) 369
[18] L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, M. Kruszec, R. Dziembaj, P. Cool, E.F. Vansant, *J. Porous Mater.,* **12** (2005) 183
[19] A. Galarneau, A. Barodawalla, T.J. Pinnavaia, *Nature,* **374** (1995) 529
[20] L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, R. Dziembaj, P. Cool, E.F. Vansant, *Catal. Today,* **114** (2006) 319
[21] L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, M. Drozdek, R. Dziembaj, P. Cool, E.F. Vansant, *Catal. Today,* **119** (2007) 181
[22] L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, Z. Piwowarska, B. Dudek, B. Gil, M. Michalik, *Appl. Catal. B: Environ.*, **88** (2009) 33
[23] L. Chmielarz, B. Gil, P. Kuśtrowski, Z. Piwowarska, B. Dudek, M. Michalik, *J. Solid State Chem.*, **182** (2009)1094
[24] L. Chmielarz, Z. Piwowarska, P. Kuśtrowski, B. Gil, A. Adamski, B. Dudek, M. Michalik, *Appl. Catal. B: Environ.*, **91** (2009) 449
[25] D.W. Jones, *Ann. Rev. Earth and Planetary Sci.*, **7** (1979) 183
[26] P. Komadel, J. Madejova, in: *Handbook of Clay Science*, (F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagely, Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2006 pp. 263-288
[27] F. Wypych, L.B. Adad, N. Mattoso, A.A.S. Marangon, W.H. Schreiner, *J. Colloid and Interface Sci.,* **283** (2005) 107
[28] J. Ravichandran, B. Sivasankar, *Clays and Clay Minerals*, **45** (1997) 854
[29] L. Chmielarz, A. Węgrzyn, M. Wojciechowska, S. Witkowski, M. Michalik, *Catal. Lett.,* **141** (2011) 1345
[30] L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, A. Rafalska-Łasocha, D. Majda, R. Dziembaj, *Appl. Catal. B: Environ.,* **35** (2002) 195
[31] A. Heyden, N.Hansen, A.T. Bell, F.J. Keil, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 17096
[32] M.S. Ramos, M.S. Santos, L.P. Gomes, A. Albornoz, M.C. Rangel, *Appl. Catal. A: Gen.*, **341** (2008) 12

[33] L. Chmielarz, A. Kowalczyk, M. Michalik, B. Dudek, Z. Piwowarska, A. Matusiewicz, *Appl. Clay Sci.*, **49** (2010) 156
[34] L. Chmielarz, M. Wojciechowska, M. Rutkowska, A. Adamski, A. Węgrzyn, A. Kowalczyk, B. Dudek, P. Boroń, M. Michalik, A. Matusiewicz, *Catal. Today*, **191** (2012) 25
[35] http://oehha.ca.gov/multimedia/biomon/pdf/1208vanadium.pdf
[36] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, *Appl. Catal. B: Environ.*, **18** (1998) 1
[37] H. Bosch, F.J. Janssen, *Catal. Today,* **2** (1988) 369
[38] L. Chmielarz, Z. Piwowarska, P. Kuśtrowski, A. Węgrzyn, B. Gil, A. Kowalczyk, B. Dudek, R. Dziembaj, *Appl. Clay Sci.,* **53** (2011) 164

AGNIESZKA KIERYS, JACEK GOWOREK

Zakład Adsorpcji, Wydział Chemii,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
Pl. M. Curie-Skłodowskiej, 20-031 Lublin
agnieszka.kierys@umcs.pl,
jacek.goworek@umcs.pl

Rozdział 2

MATERIAŁY KRZEMIONKOWE NOWEJ GENERACJI

Streszczenie

Niniejsza praca stanowi materiał przeglądowy ujmujący trendy i odkrycia w zakresie syntezy i charakterystyki nowych wysokouporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych. W ujęciu chronologicznym przedstawiono sposoby syntezy najpopularniejszych mezoporowatych krzemionkowych sit molekularnych, a ich krótką charakterystykę wzbogacono o wyniki doświadczalne w postaci widm ^{29}Si NMR, FT-IR oraz niskotemperaturową adsorpcję azotu oraz pomiary XRD.

1. Wstęp

Ciała stałe, ze względu na ich strukturę wewnętrzną można podzielić na nieporowate charakteryzujące się słabo rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz porowate, których budowę wewnętrzną cechuje obecność kanałów o różnym kształcie. Powierzchnia wewnętrzna porów sięga setek m^2g^{-1} i przekracza znacznie wielkość powierzchni zewnętrznej ziaren. Według klasyfikacji IUPAC w przypadku ciał stałych można wyróżnić: mikropory o średnicy poniżej 2 nm, mezopory mieszczące się w granicach 2–50 nm oraz makropory o średnicy przekraczającej 50 nm, biorąc pod uwagę poprzeczne wymiary wolnych przestrzeni [1]. Ich długość może być znaczna i sięgać nawet kilku mikrometrów. W ograniczonej przestrzeni wąskich kanałów ciał stałych występują dodatkowo silne oddziaływania ich powierzchni z i niejonowych. Wprowadzenie specyficznych grup atomów na powierzchnię tych materiałów determinuje ich właściwości katalityczne oraz jonowymienne. W związku z tym porowate ciała stałe mają zdolność oddziaływania z różnymi atomami, jonami i cząsteczkami w całej ich objętości. Dzięki wymienionym właściwościom są one przedmiotem zainteresowań poznawczych i technologicznych. Do tradycyjnych obszarów zastosowań materiałów mikro- i mezoporowatych zalicza się wymianę jonową, adsorpcję, separację składników mieszanin oraz katalizę.

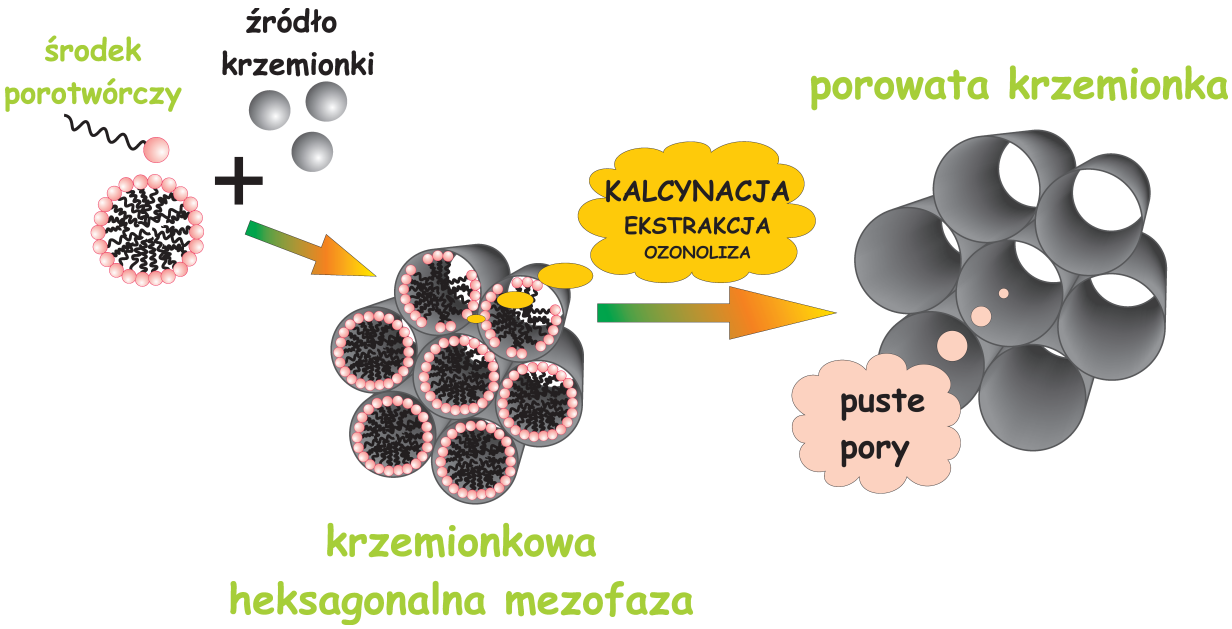
Do lat 90-tych XX wieku najpopularniejszymi i szeroko wykorzystywanymi materiałami o regularnej mikroporowatej strukturze były sita molekularne, reprezentowane między innymi przez liczną rodzinę krystalicznych glinokrzemianów zwanych zeolitami [2]. Zbudowane są one z kryształów zawierających system komór o ściśle określonych rozmiarach oraz system kanałów do nich prowadzących o ustalonych przekrojach. Kanały stanowią tak zwaną mikroporowatość sit molekularnych i mają istotny wpływ na ich właściwości sorpcyjne. Na powierzchni wewnętrznej istnieje wiele rodzajów miejsc aktywnych o różnej energii i charakterze chemicznym, które można poddawać dodatkowym modyfikacjom. Dzięki temu istnieje możliwość uzyskiwania materiałów o nowych właściwościach fizykochemicznych przydatnych z praktycznego punktu widzenia. Spośród podstawowych cech sit molekularnych, które warunkują szeroki zakres ich zastosowań, należy wymienić wysoką pojemność adsorpcyjną, zdolność katalizowania różnych reakcji chemicznych, znaczną selektywność i pojemność jonowymienną oraz odporność na zmiany pH i podwyższoną temperatury. Ze względu na wymienione właściwości zeolitów, możliwości ich komercyjnego wykorzystania w analizie chemicznej i procesach technologicznych wydawały i wydają się być nieograniczone.

Potrzeba rozszerzenia zakresu zastosowań sit molekularnych zainspirowała wielu badaczy do poszukiwania nowych materiałów o równie regularnej strukturze jak zeolity, jednakże charakteryzujących się znacznie większymi rozmiarami porów. Ważnym czynnikiem mającym wpływ na użyteczność poszukiwanych materiałów była możliwość kontroli ich struktury i właściwości fizykochemicznych poprzez dobór odpowiednich parametrów syntezy, a także możliwość ich modyfikacji chemicznej.

W ostatnich latach starania naukowców i badaczy koncentrowały się na otrzymywaniu mezoporowatych nieorganicznych materiałów o ściśle określonej strukturze. Jednorodna budowa wewnętrzna porowatych ciał stałych pozwala wykorzystać je w określonych procesach. Przełom w tej dziedzinie nastąpił w 1990 roku, kiedy to dwoma niezależnymi metodami uzyskano mezoporowate materiały krzemionkowe o regularnej, ściśle uporządkowanej strukturze wewnętrznej. Yanagisawa i współpracownicy [3, 4] otrzymali mezoporowatą krzemionkę w oparciu o warstwowy kanemit (uwodniony krzemian sodu $NaHSi_2O_5 \cdot 3H_2O$). Krzemian ten wykazuje duże zdolności jonowymienne, a jego przestrzeń międzywarstwowa może być łatwo modyfikowana. Wprowadzone pomiędzy warstwy kanemitu powierzchniowo czynne kationowe związki organiczne (tzw. surfaktanty) pozwoliły uzyskać porowaty materiał krzemionkowy o unikatowych cechach potwierdzonych badaniami rentgenostrukturalnymi i porozymetrycznymi. Otrzymany w ten sposób materiał krzemionkowy ma regularną budowę o heksagonalnie uporządkowanym systemie porów, bardzo dużą powierzchnię właściwą sięgającą 900 m^2g^{-1} oraz pory o rozmiarach około 3 nm. Materiały otrzymane na bazie kanemitu określa się w literaturze skrótowo jako FSM-16 od angielskiej nazwy Folder Sheets Material [5].

W 1990 roku grupa naukowców z firmy Mobil Oil otrzymała krzemionkowy materiał MCM-41 [6] podobny do tego uzyskanego przez japońskich badaczy, jednakże publikacja na temat jego charakterystyki oraz warunków syntezy ukazała się oficjalnie dopiero w 1992 roku po otrzymaniu przez firmę patentu [7, 8]. Materiał znany pod nazwą MCM-41 (Mobil Composition of Matter) posiada uporządkowaną strukturę o heksagonalnie ułożonych porach, potwierdzoną przez badania rentgenograficzne (XRD) oraz mikroskopowe (TEM). Ponadto, wyróżnia się powierzchnią właściwą przekraczającą 1000 m^2g^{-1} oraz stosunkowo dużym rozmiarem porów sięgających nawet ~ 10 nm. Dobór oraz monitorowanie warunków prowadzenia syntezy umożliwia otrzymanie końcowego produktu o zadanych parametrach strukturalnych, tzn. materiału o określonych rozmiarach porów, a także sposobie ich uporządkowania. Rodzinę mezoporowatych krzemionkowych materiałów nazwano M41S i należy do niej wspomniany MCM-41, ale także MCM-48 o strukturze regularnej oraz lamelarny MCM-50.

Podstawowym etapem syntezy materiałów MCM-41 metodą zol-żel jest organizowanie się nieorganicznego krzemowego prekursora wokół matrycy zbudowanej z miceli użytego surfaktantu. Wysokoporowaty adsorbent otrzymuje się dopiero po usunięciu organicznej matrycy znajdującej się wewnątrz porów surowego materiału. Uzyskany w ten sposób materiał charakteryzuje się wąskim rozkładem objętości porów, które mają w większości przypadków kształt cylindryczny. Rozmiar wolnych przestrzeni określony jest przez długość hydrofobowego łańcucha węglowodorowego w cząsteczce środka powierzchniowo czynnego użytego do syntezy. Schemat omawianej syntezy przedstawiony jest na Rys. 1.



Rys. 1. Schemat syntezy mezoporowatych sit molekularnych MCM-41 z zastosowaniem organicznej matrycy.

Wykorzystanie różnych technik badawczych daje możliwość precyzyjnego określenia struktury omawianych mezoporowatych materiałów krzemionkowych. Dostępność małokątowej dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD) oraz wysokorozdzielczej transmisyjnej spektroskopii elektronowej (TEM) zdecydowała o sukcesie badaczy z firmy Mobil Oil. Właśnie wyniki badań strukturalnych dowiodły, że otrzymane materiały charakteryzują się zupełnie nową nieznaną dotąd strukturą o uporządkowaniu dalekiego zasięgu i heksagonalnym ułożeniem mezoporów. Należy podkreślić, że otrzymywanie mezoporowatych materiałów krzemionkowych w oparciu o organiczną matrycę micelarną opisał jako pierwszy w 1971 roku Chiola ze współpracownikami [9]. W 1997 roku francuscy naukowcy [10] udowodnili, że podana przez Chiola [9] synteza pozwala na uzyskanie mezoporowatej krzemionki, która wykazuje właściwości podobne do materiału MCM-41. Ówczesny brak odpowiednich technik badawczych mogących potwierdzić budowę wewnętrzną otrzymanego materiału nazwanego „krzemionką o niskiej gęstości" doprowadził do przeoczenia tego wielkiego odkrycia. Dowodzi to jedynie tego, iż wielkie odkrycia nie są możliwe bez dostępu do odpowiedniej aparatury badawczej.

Syntezy materiałów krzemionkowych nowej generacji prowadzone w oparciu o matrycę zbudowaną z cząsteczek surfaktantu osiągnęły w ostatnich latach bardzo wysoki poziom zaawansowania. Metoda zol-żel traktowana jest w tym przypadku jako standardowy sposób formowania struktury porów materiałów krzemionkowych i ich pochodnych. Ogromna liczba

materiałów o różnorodnych właściwościach strukturalnych i morfologicznych otrzymywana jest w oparciu o tę metodę, przy zastosowaniu różnego typu surfaktantów. Obecność dodatkowych substancji w roztworze reakcyjnym wpływa na sposób formowania się szkieletu krzemionkowego. Stosowane są również różne źródła krzemionki. Najczęściej źródło krzemionki stanowi „szkło wodne" – roztwór krzemianu sodu lub tetraetoksysilan (TEOS). Dodatkowym atutem materiałów o kontrolowanej strukturze jest łatwość modyfikacji ich powierzchni zarówno wewnętrznej jak i zewnętrznej, a także możliwość uzyskiwania różnorodnych form o zróżnicowanej morfologii ziaren. Od czasu odkrycia wymienionych wyżej materiałów zainteresowanie nimi ciągle wzrasta. Dąży się od otrzymania materiałów o zupełnie nowych właściwościach poprzez domieszkowanie tlenkami metali lub modyfikacje szkieletu krzemionkowego na etapie procesu zol-żel. Podejmowane wysiłki związane są z poszukiwaniem potencjalnych możliwości zastosowań tych nanomateriałów w różnych dziedzinach przemysłu, chemii, medycynie, farmacji, elektrotechnice, a ostatnimi czasy także w nanotechnologii związanej z mikroelektroniką.

2. Matryca micelarna jako czynnik porotwórczy

Surfaktanty są to związki powierzchniowo czynne (z ang. surface active agent), które w sposób zdecydowany zmieniają powierzchniowe właściwości cieczy, w której są rozpuszczone. Makromolekuły surfaktantu charakteryzują się budową silnie asymetryczną i zawierają ugrupowania o charakterze polarnym lub jonotwórczym oraz grupy niepolarne bądź słabo polarne pochodzenia węglowodorowego. W rezultacie cząsteczki związków powierzchniowo czynnych wykazują odmienne zachowanie w stosunku do faz polarnych i niepolarnych. Wysokie powinowactwo do wody i innych cząstek polarnych wykazuje część polarna cząsteczki surfaktantu, o charakterze hydrofilowym. Część niepolarna (hydrofobowa) charakteryzuje się powinowactwem do cząstek niepolarnych. W konsekwencji surfaktanty tworzą roztwory koloidalne, a ich cząsteczki adsorbują się na granicy faz w postaci jednocząsteczkowej warstwy obniżającej napięcie powierzchniowe.

Stężenie substancji powierzchniowo czynnej oraz temperatura [11] mają decydujący wpływ na proces micelizacji. W roztworach rozcieńczonych makrocząsteczki surfaktantu pozostają w stanie dyspersji monomolekularnej, a dopiero osiągnięcie stężenia progowego – tzw. krytycznego stężenia powstawania miceli CMC (z ang. critical micellization concentration) powoduje powstawanie zespołów cząsteczek o rozmiarach koloidalnych. Z termodynamicznego punktu widzenia, proces tworzenia się miceli przez cząsteczki surfaktantu jest procesem przebiegającym ze zmniejszeniem entalpii swobodnej. Micele są to agregaty cząsteczek uporządkowanych w ten sposób, że części hydrofobowe zbudowane z łańcuchów węglowodorowych tworzą ciekłokrystaliczny rdzeń miceli, natomiast części hydrofilowe zwrócone są w kierunku fazy wodnej. Dzięki temu hydrofilowa powierzchnia zewnętrzna miceli ekranuje hydrofobowy rdzeń od strony fazy wodnej. Micele mogą przybierać różne kształty, a do najczęściej spotykanych należą micele sferyczne, cylindryczne, elipsoidalne oraz struktury liposomowe.

Dzięki swoim właściwościom środki powierzchniowo czynne mają ogromne znaczenie przemysłowe i są szeroko wykorzystywane jako detergenty, nośniki leków, emulgatory, środki dyspergujące w przemyśle farb, tworzyw sztucznych i spożywczym oraz do wytwarzania piany w środkach gaśniczych.

Powyżej CMC zespół makrocząsteczek surfaktantu jest formą termodynamicznie trwałą tworząc izotropowy roztwór miceli o kształcie kulistym bądź cylindrycznym i pozostaje w równowadze z pojedynczymi cząsteczkami. Konsekwencją dalszego podwyższania stężenia roztworu surfaktantu jest samorzutne formowanie się przestrzennej fazy ciekłokrystalicznej

o uporządkowaniu heksagonalnym, regularnym lub lamelarnym, która charakteryzuje się określonymi rozmiarami wewnętrznymi [12]. Uporządkowanie mezofazy, ściśle zależy od warunków syntezy, czyli od stężenia użytego środka powierzchniowo czynnego i temperatury układu. Micele zbudowane z cząsteczek surfaktantu stanowią czynnik porotwórczy w syntezie materiałów o regularnej strukturze.

Obecnie istnieje kilka teorii wyjaśniających mechanizm formowania się mezoporowatych materiałów krzemionkowych o uporządkowanej strukturze. Mechanizm LTCT (z ang. liquid-crystal templating) zaproponowany został w oparciu o założenie obecności w roztworze surfaktantu matrycy ciekłokrystalicznej [7, 8]. Wyróżnia się dwie możliwe drogi powstawania uporządkowanej mezoporowatej struktury. Pierwsza, którą można określić jako impregnacyjną zakłada, że głównym czynnikiem wpływającym na formowanie się struktury M41S jest obecność ciekłokrystalicznej uporządkowanej mezofazy zbudowanej z surfaktantu. Pomniejsza się tu wpływ procesu kondensacji krzemionki wokół istniejącej w roztworze micelarnej matrycy, na jakość otrzymanego materiału. Inny mechanizm LTCT, zakłada samoorganizację cząsteczek surfaktantu oraz krzemionki poprzez utworzenie wspólnej organiczno-nieorganicznej fazy o określonej strukturze. Teoria ta podkreśla, iż właśnie obecność jonów krzemionki promuje proces porządkowania się mezofazy.

Niektóre badania wykazują jednak, iż materiały krzemionkowe mogą zostać uformowane w oparciu o matrycę micelarną nawet w takim środowisku reakcyjnym, w którym nie powstaje faza ciekłokrystaliczna. Porównywalne jest to z procesem krystalizacji soli z roztworu przesyconego [13].

Prowadzone intensywnie badania mające na celu dokładne poznanie mechanizmu formowania materiałów krzemionkowych zaowocowały kolejną teorią zaproponowaną przez Monniera i in. [14] opisującą mechanizm wyrównywania gęstości ładunku (z ang. charge-matching mechanism). Zakłada on, że na powstanie mezoporowatej struktury mają wpływ oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy ujemnie naładowanymi jonami krzemionki i dodatnimi jonami cząstek surfaktantu. Obecność krzemionki w środowisku reakcji ma decydujący wpływ na formowanie się organiczno-nieorganicznej fazy. Adsorpcja oraz kondensacja anionów krzemionki na powierzchni miceli surfaktantu powoduje wzrost gęstości ładunku w przestrzeni międzyfazowej, w rezultacie powodując zmianę równowagi elektrostatycznej powierzchni. Micele surfaktantu przeciwdziałając tym zmianom dążą do łączenia się i formowania uporządkowanych struktur heksagonalnych lub warstwowych. Natura głowy surfaktantu determinuje gęstość ładunku międzyfazowego, przez co ma największy wpływ na rodzaj powstającej organiczno-nieorganicznej mezofazy. Kolejne badania potwierdziły słuszność opisanego mechanizmu samoorganizacji się struktur micelarno-krzemionkowych [15, 16]. Mechanizm wyrównywania gęstości ładunku zaproponowany początkowo dla oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy kationami alkilotrimetyloamoniowymi, a anionami ortokrzemianowymi (S^+I^-) został uznany po małych modyfikacjach, jako generalne wyjaśnienie formowania się materiałów mezoporowatych w oparciu o matrycę micelarną [17]. Ogólnie przyjmuje się, że otrzymana sieć mezostrukturalnej krzemionki, w zasadowych warunkach syntezy, zawiera znaczną ilość ładunków ujemnych.

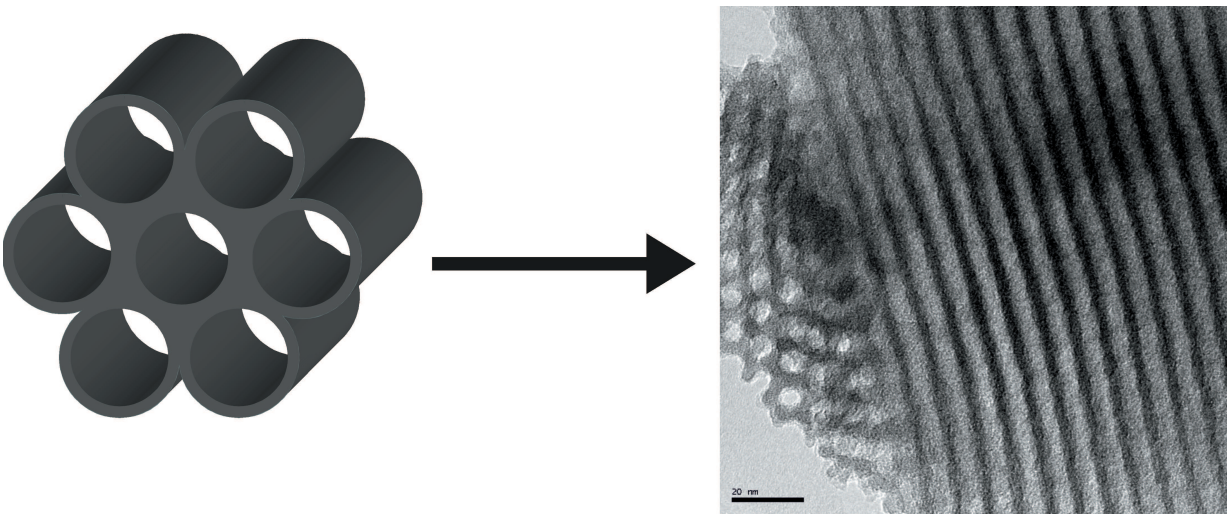
Duże zainteresowanie mezoporowatymi materiałami o regularnej strukturze zaowocowało dużą ilością prac poświęconych metodom otrzymywania tych adsorbentów. Opracowano różnorodne syntezy przebiegające w odmiennych warunkach pH i temperatury, w których jako matrycę micelarną wykorzystuje się nie tylko jonowe środki powierzchniowo czynne, ale także surfaktanty niejonowe oraz polimerowe związki powierzchniowo czynne. Jako budulec nieorganicznego szkieletu z równym powodzeniem używa się krzemionki oraz tlenków metali przejściowych, a także np. glinu, uzyskując w ten sposób mezoporowate tlenki metali o uporządkowanej strukturze.

3. Materiały krzemionkowe syntezowane przy użyciu matrycy organicznej

Poniżej przedstawiono krótką charakterystykę najpopularniejszych mezoporowatych materiałów o uporządkowanej strukturze oraz możliwe drogi ich modyfikacji. Przedstawiony zbiór informacji jest z natury rzeczy tylko pewnym wyborem zagadnień z bogatej literatury dotyczącej syntezy oraz wykorzystania krzemionkowych materiałów wykazujących obecność porów o jednakowych rozmiarach i regularnej strukturze.

3.1. MCM-41

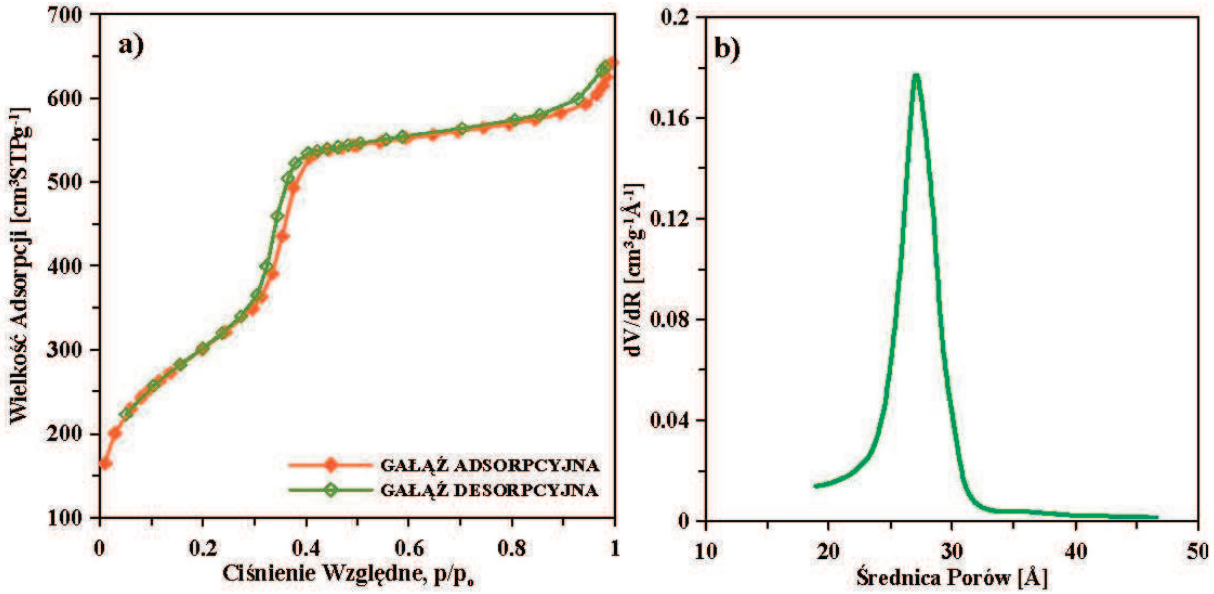
Najpopularniejszym przedstawicielem rodziny mezoporowatych materiałów krzemionkowych o uporządkowanej strukturze wewnętrznej jest wspomniany już wcześniej MCM-41 otrzymany i dokładnie zbadany w 1992 roku przez badaczy z firmy Mobil Oil [7, 8]. Adsorbent ten syntezuje się w oparciu o surfaktanty jonowe, w postaci czwartorzędowych soli amoniowych, w roli czynnika porotwórczego. Najczęściej stosowanym surfaktantem jest bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (CTAB), który w roztworze wodnym tworzy micele zbudowane z kationów heksadecylotrimetyloamoniowych. Natomiast, jako źródło krzemionki najczęściej stosuje się tetraetoksysilan (TEOS). Jedną z prostszych oraz najmniej czasochłonnych metod syntezy jest ta zaproponowana przez Grüna i współpracowników. Syntezę prowadzi się w obecności amoniaku (przy pH ≈ 10) [18, 19]. Otrzymany w takich warunkach materiał charakteryzuje się uporządkowanym dwuwymiarowym (2D) heksagonalnym układem cylindrycznych mezoporów wykazujących symetrię p6mm (Rys. 2). Ściany tego materiału zbudowane są z amorficznej krzemionki i mają grubość ok. 1 nm. Mikrografie z transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) potwierdzają, iż mezopory materiału MCM-41 o średnicy ok. 3 nm ułożone są w strukturę przypominającą plaster miodu rozdzielone amorficznymi ścianami zbudowanymi z żelu krzemionkowego (Rys. 2). Zastosowanie surfaktantów o różnej długości łańcuchów węglowodorowych [18, 19] lub dodatkowych substancji organicznych typu 1,3,5-trimetylobenzen [7], mezytylen [20, 21] czy N,N-dimetyloheksadecyloamina w roli „ekspandera" miceli [22, 23] pozwala kontrolować w szerokim zakresie rozmiary porów adsorbentu MCM-41. W literaturze opisano różne metody syntezy pozwalające uzyskać rozmiary porów tego adsorbentu od 2 do 10 nm [7].



Rys. 2. Schemat struktury mezoporowatej krzemionki MCM-41 wykazującej symetrię p6mm.

Ze względu na wyjątkową regularność szkieletu otrzymanego materiału można go uznać za modelowy wzorzec porowatości. Modelowy charakter tego materiału polega głównie na regularnym kształcie porów będących cylindrycznymi kapilarami o jednakowych rozmiarach oraz ich regularnemu uporządkowaniu. Należy się spodziewać, że materiał ten będzie wykazywał pewne cechy kryształu, chociaż tym kryształem w rzeczywistości nie jest.

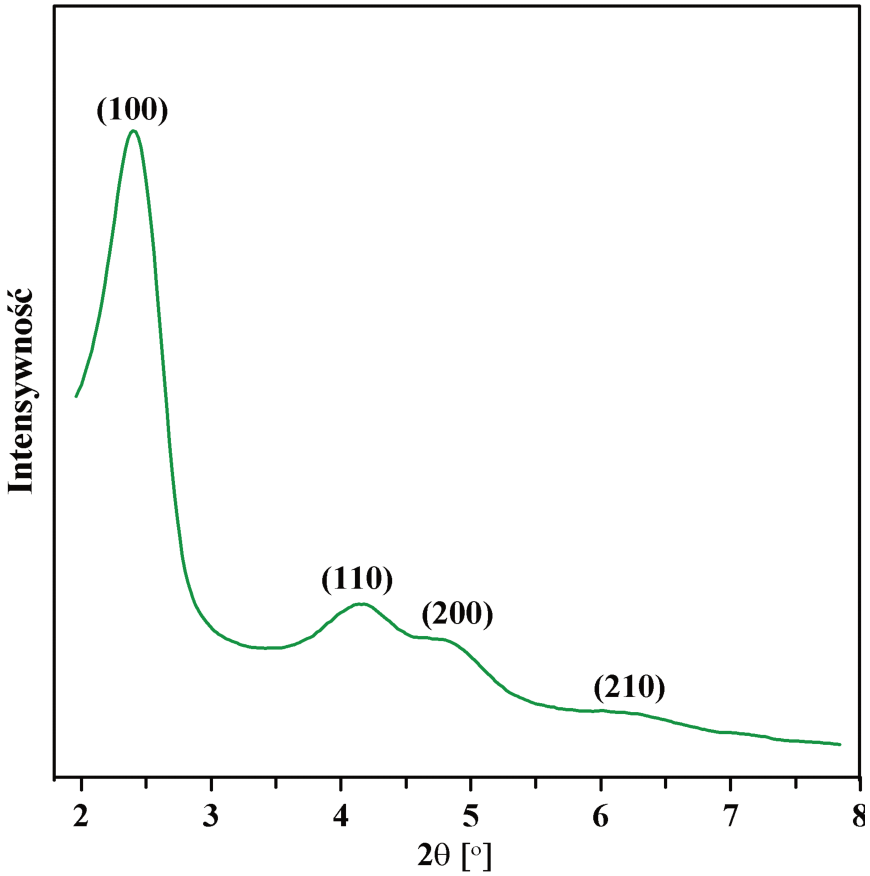
Pomiary adsorpcji/desorpcji azotu w temperaturze 77 K najczęściej wykorzystuje się dla uzyskania istotnych informacji o strukturze adsorbentu po usunięciu porotwórczej matrycy micelarnej, jego powierzchni właściwej, objętości porów, oraz ich rozkładzie i geometrii. Uzyskana w tych warunkach izoterma adsorpcji azotu reprezentuje z reguły IV typ wg klasyfikacji Brunauer'a (Rys. 3a).



Rys. 3. Kształt przykładowej izotermy adsorpcji/desorpcji azotu (a) oraz rozkład objętości porów (PSD) (b) dla MCM-41.

Taki kształt izoterm adsorpcji/desorpcji azotu oraz obecność wąskiej pętli histerezy są charakterystyczne dla struktury MCM-41 i w zasadzie nieznane do czasu syntezy tego materiału. Dane adsorpcji/desorpcji azotu przy odpowiednich ciśnieniach równowagowych służą do obliczenia powierzchni właściwej metodą zaproponowaną przez Brunauer'a, Emmett'a i Teller'a (metoda BET) [24]. Wielkość powierzchni właściwej dla materiału MCM-41 po kalcynacji mieści się w granicach od 700 m^2g^{-1} do 2000 m^2g^{-1}. Skokowy wzrost adsorpcji azotu przy ciśnieniu względnym w przedziale 0.35 – 0.45 jest charakterystyczny dla tych materiałów i odpowiada kapilarnej kondensacji azotu w regularnych mezoporach. Ten fragment na izotermie adsorpcji/desorpcji pozwala obliczyć średnicę porów badanego materiału na podstawie równania Kelvina. Całkowita objętość porów, obliczana jest zwykle z maksymalnej wielkości adsorpcji w pobliżu p/po ≈ 0.98. Rozkład objętości mezoporów względem promienia (Rys. 3b) oblicza się na podstawie krzywych desorpcji azotu metodą opracowaną przez Barretta, Joynera i Halendę (BJH) [25]. Całkowita objętość porów kalcynowanej mezoporowatej krzemionki typu MCM-41 waha się w granicach od 0.7 cm^3g^{-1} do 1.5 cm^3g^{-1}.

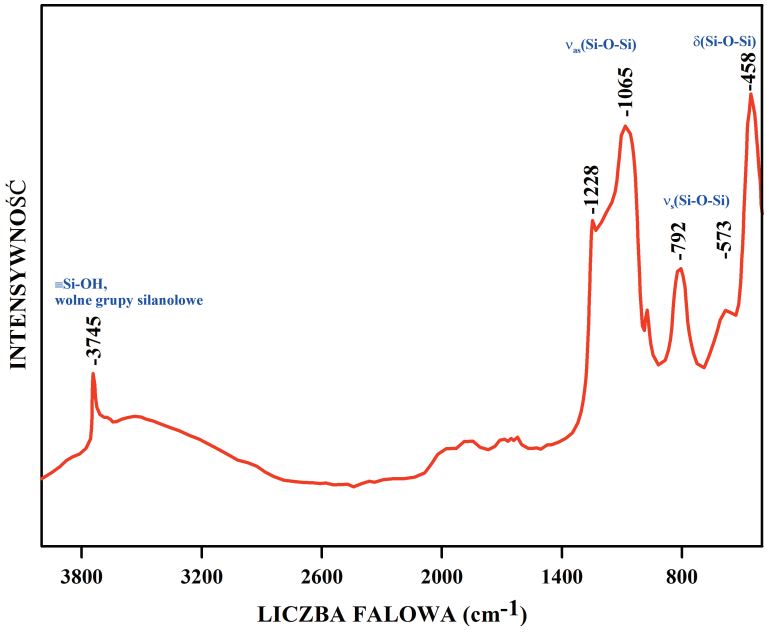
Metody dyfrakcyjne stosowane są powszechnie do badania materiałów o regularnej strukturze, a przede wszystkim wykazujących wiele elementów symetrii. Stały się one również przydatne w przypadku materiałów krzemionkowych nowej generacji, które zawierają w sobie pory o regularnym uporządkowaniu.



Rys. 4. Dyfraktogram rentgenograficzny zarejestrowany dla materiału MCM-41 przy wykorzystaniu aparatu pomiarowego wykorzystującego promieniowanie CuKα = 1,5418 Å, 40 kV, 100mA.

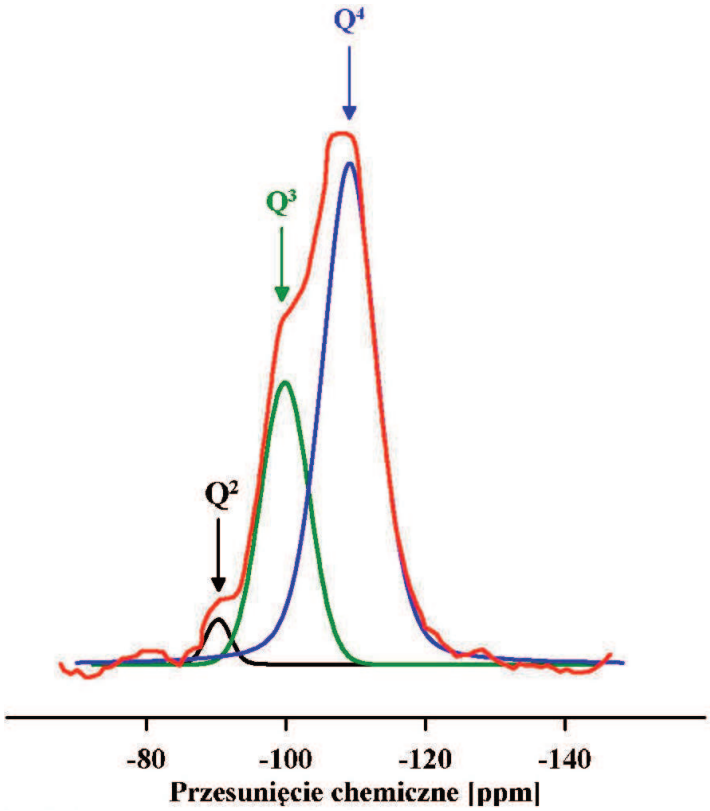
Metoda rozpraszania promieni rentgenowskich (XRD) w zakresie małych katów 2θ pozwala stwierdzić uporządkowany heksagonalny charakter struktury mezoporowatej krzemionki typu MCM-41. Najczęściej dla tego typu materiałów otrzymujemy dyfraktogram wykazujący obecność trzech do pięciu dobrze rozdzielonych pików dyfrakcyjnych w zakresie niskich kątów 2θ. Na Rys. 4. pokazano typowy dyfraktogram dla materiału MCM-41 z czterema pikami odpowiadającymi refleksom o wskaźnikach (100), (110) i (200) oraz czwartym mniej intensywnym (210). Na podstawie położenia refleksu (100), korzystając z prawa Bragg'a, można obliczyć odległość międzypłaszczyznową d (100) oraz parametry komórki elementarnej krzemionki MCM-41. Odległość międzypłaszczyznowa przedstawia w tym przypadku odległość środków kolejnych warstw cylindrycznych porów w ziarnie MCM-41. Wielokrotnie stwierdzono, że w trakcie kalcynacji mezoporowatych materiałów krzemionkowych ma miejsce kurczenie się struktury z powodu kondensacji grup silanolowych obecnych na powierzchni i wewnątrz ścian [26-28]. Wygrzewanie próbki typu MCM-41 w wysokiej temperaturze zmienia w konsekwencji jej dyfraktogram.

Liczne badania pokazują, iż ściany mezoporów MCM-41 zbudowane są z amorficznego żelu krzemionkowego stąd powierzchnia wewnętrzna wykazuje, pod względem chemicznym, charakter typowy dla żelu krzemionkowego i cechuje ją obecność grup silanolowych. W celu dokładnego określenia charakteru powierzchni mezoporowatych sit molekularnych oraz rozróżnienia różnych typów grup silanolowych wykorzystuje się takie techniki jak: spektroskopię w podczerwieni z transformacją fourierowską (FT-IR), spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego ciała stałego wykorzystującą technikę wirowania pod kątem magicznym (^{29}Si MAS NMR) czy analizę termograwimetryczną (TGA).



Rys. 5. Typowe widmo FT-IR dla materiału MCM-41 po kalcynacji w 550° C przez 8 godzin.

Spektroskopia w podczerwieni daje możliwość zbadania natury powierzchni MCM-41 poprzez identyfikację obecnych na niej ugrupowań (Rys. 5.). Wąskie pasmo absorpcyjne obecne przy długości fali ~ 3745 cm^{-1} na widmie FT-IR odpowiada wolnym tzw. Izolowanym grupom SiOH na powierzchni [29, 30]. Bardzo szerokie pasmo nieco zaburzone przez fizycznie zaadsorbowaną wodę, pojawia się przy długości fali 3222 cm^{-1} i przypisuje się je grupom silanolowym połączonym wiązaniami wodorowymi [31]. Na widmie możliwe jest również zaobserwowanie pasm absorpcyjnych odpowiadających innym ugrupowaniom obecnym na powierzchni badanego materiału krzemionkowego pozostałych po pirolizie organicznej matrycy.



Rys. 6. Widmo ^{29}Si MAS NMR mezoporowatej krzemionki MCM-41.

Technika NMR pozwala określić proporcje ilościowe poszczególnych typów grup silanolowych obecnych na powierzchni (Rys. 6.). Na widmach ^{29}Si MAS NMR pik o niskiej intensywności przy przesunięciu chemicznym - 92 ppm odpowiada bliźniaczym grupom silanolowym $Si(OSi)_2(OH)_2$ – Q^2. Pik przy przesunięciu chemicznym - 101 ppm (Q^3) przypisuje się pojedynczym, izolowanym grupom silanolowym $Si(OSi)_3OH$. Wymienione grupy silanolowe wykazują największą aktywność chemiczną i biorą czynny udział w reakcjach chemicznej modyfikacji krzemionki. Przesunięcie -110 ppm odpowiada ugrupowaniu(Q^4) przypisywanemu mostkom siloksanowym $Si(SiO)_4$ powstałym w wyniku kondensacji grup hydroksylowych [29, 32, 33]. Powierzchnia mezoporowatej krzemionki MCM-41 ma charakter podobny do amorficznego żelu krzemionkowego. Pewne różnice wynikają z większej kondensacji powierzchniowych grup silanolowych dla materiałów MCM-41, kiedy ich stężenie waha się w granicach od 2.5 do 3 grup SiOH/nm^2 [34]. Jest to znacznie niższe stężenie grup hydroksylowych w porównaniu do w pełni zhydroksylowanego amorficznego żelu krzemionkowego, dla którego przyjmuje się obecność 4.8 grup OH/nm^2 [35]. Stężenie grup silanolowych na powierzchni MCM-41 zależy w dużym stopniu od temperatury wygrzewania materiału [7, 26]. Analiza termograwimetryczna żelu krzemionkowego potwierdza, że ogrzewanie surowego materiału MCM-41 w temperaturze około 450 ^{o}C prowadzi do częściowej kondensacji grup silanolowych obecnych na powierzchni.

Badania stopnia hydroksylacji powierzchni MCM-41 są ważne ze względu na potencjalne możliwości aplikacyjne tego materiału w katalizie i biokatalizie, separacji różnych substancji biologicznie czynnych oraz przy immobilizacji enzymów i adsorpcji leków.

3.2. MCM-48

Materiał MCM-48 także należy do rodziny mezoporowatych materiałów krzemionkowych M41S. Mezoporowata krzemionka MCM-48 wykazuje sześcienną dwuciągłą mezostrukturę (z ang. Bicontinuous Cubic Mesostructures) i należy do grupy przestrzennej Ia3d (No. 230). Monnier jako pierwszy zaproponował schemat struktury wewnętrznej adsorbentu MCM-48 [14], w której wewnętrzna przestrzeń podzielona jest na dwa równolegle rozdzielone heliakalne systemy porów (3 D), które biegną względem siebie pod kątem 120^o.

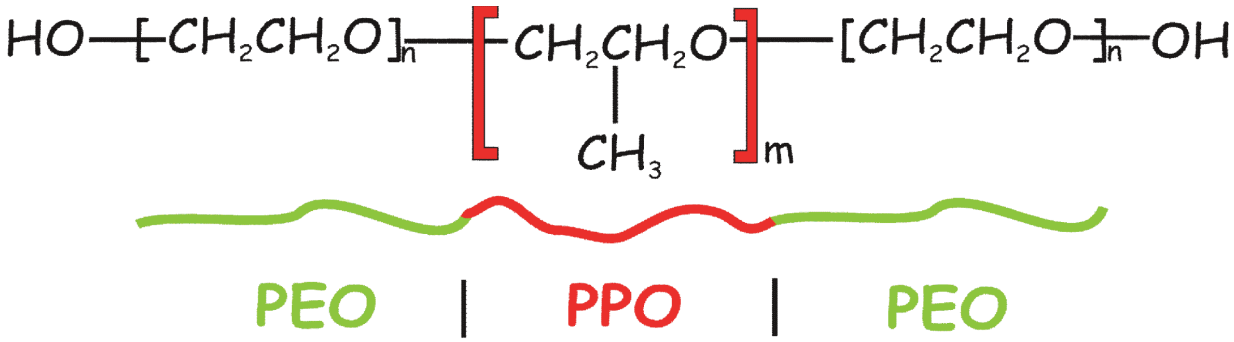
Materiał MCM-48 charakteryzuje się wąskim rozkładem objętości porów oraz dużą powierzchnią właściwą dochodzącą do 1800 m^{2}g^{-1}. Szczególnie interesującą właściwością tego materiału jest obecność nieuporządkowanych mikroporów w zakresie 0.5 do 0.8 nm, które łączą mezopory. Grubość amorficznych krzemionkowych ścian wynosi ok. 0.80 nm [36]. Formowanie materiału MCM-48 zachodzi w przypadku obecności w mieszaninie reakcyjnej sferycznych micel zbudowanych z surfaktantu. Głównym parametrem regulującym kształt powstających agregatów micelarnych jest właściwy dobór stosunku stężeń źródła krzemionki i surfaktantu [37]. Obecnie najczęściej stosowanym środkiem porotwórczym używanym w syntezie MCM-48 są surfaktanty typu Gemini o różnej długości łańcuchów węglowodorowych $C_nH_{2n+1N}^+(CH_3)_2(CH_2)_sN^+(CH_3)_2C_mH_{2m+1}$ (skrót $C_{n\text{-}s\text{-}m}$) [38, 39]. Podobnie jak MCM-41 materiał MCM-48 wykazuje zbyt małą kwasowość oraz reaktywność, wobec czego nie może być wykorzystany w katalizie w formie uzyskanej bezpośrednio z syntezy. W związku z tym poddaje się go różnego rodzaju modyfikacjom, szczególnie poprzez domieszkowanie różnymi jonami metali np. glinu [40], tytanu [41], cynku [42]. Możliwe są także modyfikacje MCM-48 pod kątem otrzymywania materiałów hybrydowych organiczno – krzemionkowych [43].

3.3. MCM-50

Kolejnym przedstawicielem mezoporowatych materiałów krzemionkowych opisanym przez grupę badawczą z Mobil Oil jest materiał MCM-50, o budowie warstwowej. Na dyfraktogramie XRD dla MCM-50 otrzymanego bezpośrednio z syntezy, widoczny jest jeden wyraźny refleks (bądź dwa), wskazujący na pewnego rodzaju uporządkowanie warstwowe materii. Obliczone odległości międzypłaszczyznowe na podstawie pomiarów dyfrakcyjnych są małe. Ze względu na swoją budowę materiał ten wykazuje bardzo słabą odporność hydrotermiczną [44].

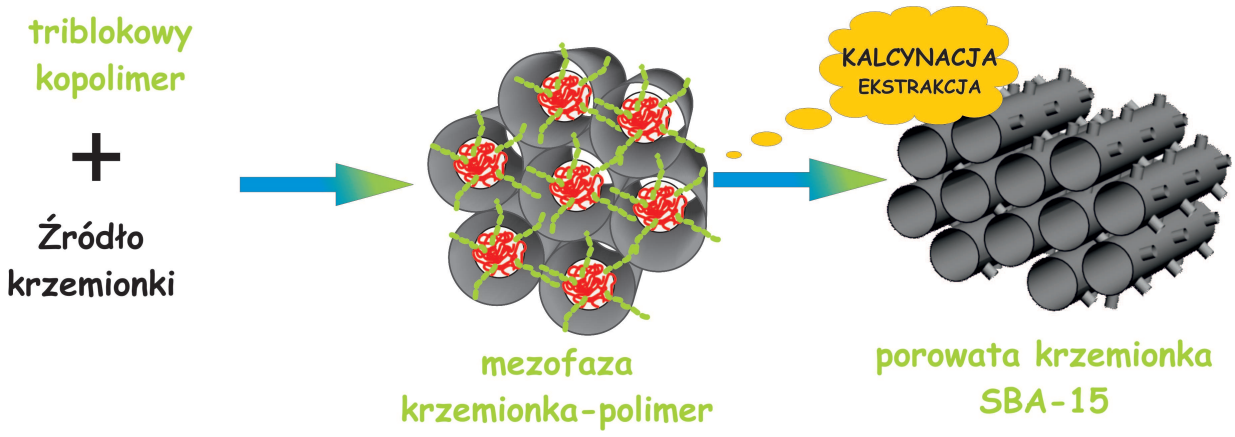
3.4. SBA-15

Amfifilowe triblokowe kopolimery składające się z poli (tlenku etylenu)$_x$ –poli (tlenku propylenu)$_y$ – poli (tlenku etylenu)$_x$, (PEO)$_x$–(PPO)$_y$–(PEO)$_x$ o nazwie handlowej Pluronic w przypadku firmy BASF (Rys. 7), stanowią jedną z najbardziej użytecznych grup surfaktantów, wykazującą zdolność do tworzenia ciekłokrystalicznych struktur.



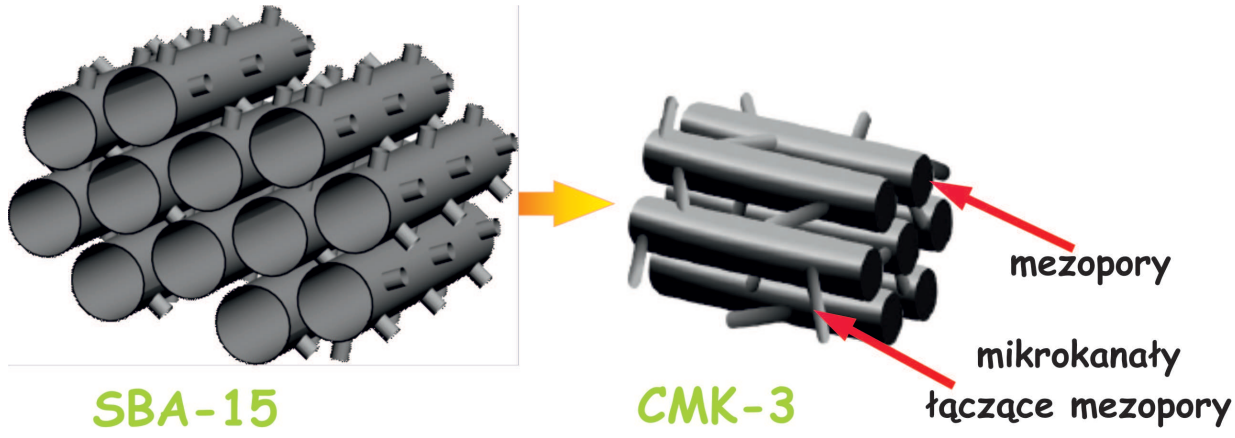
Rys. 7. Budowa triblokowego kopolimeru Pluronic P123.

Polimerowe związki powierzchniowo czynne znalazły zastosowanie w syntezach uporządkowanych materiałów mezoporowatych różnego rodzaju w warunkach silnie kwasowych przy pH<1. Materiał krzemionkowy SBA-15 (Santa Barbara Amorphous No.15), otrzymuje się w oparciu o amfifilowe kopolimery triblokowe o różnym stosunku ilościowym tlenków etylenu (EO) do tlenków propylenu (PO) typu PEO-PPO-PEO oraz kopolimery o odwróconej architekturze PPO-PEO-PPO [45, 46]. Uzyskany w ten sposób materiał SBA-15 stanowi krzemionkowo-polimerową mezofazę o uporządkowanej heksagonalnej dwuwymiarowej (2D) strukturze wykazującej symetrię p6mm. Kalcynacja bądź ekstrakcja porotwórczej polimerowej matrycy pozwala otrzymać adsorbent wysokoporowaty o powierzchni właściwej sięgającej 1100 m^2g^{-1} [47] (Rys. 8). Pory tego materiału osiągają rozmiary od 5 do 30 nm, a jego ściany są znacznie grubsze niż w przypadku MCM-41 i mieszczą się w granicach 3-7 nm [46, 48]. Należy podkreślić, że istnieje możliwość kontroli rozmiarów porów oraz grubości ścianek krzemionkowych poprzez odpowiednie dobranie temperatury oraz czasu starzenia roztworu reakcyjnego [45]. W przypadku materiałów SBA-15 rejestruje się obecność mikroporów wewnątrz mezoporowatych ścian krzemionkowych [48, 49]. Mikropory łącząc sąsiadujące mezopory tworzą „koronę mikroporowatą". Opisana struktura powstaje na skutek częściowego wbudowywania się fragmentów łańcuchów PEO surfaktantu w ściany mezoporów [50]. Obecność mikroporów w SBA-15 silnie zależy od temperatury prowadzenia syntezy i zanika wraz z jej wzrostem. Ponadto, zbyt wysoka temperatura syntezy powoduje częściowy rozpad polimerowej matrycy w następstwie czego materiał wykazuje znacznie szerszy rozkład objętości porów względem promienia [47].



Rys. 8. Schemat syntezy materiału SBA-15.

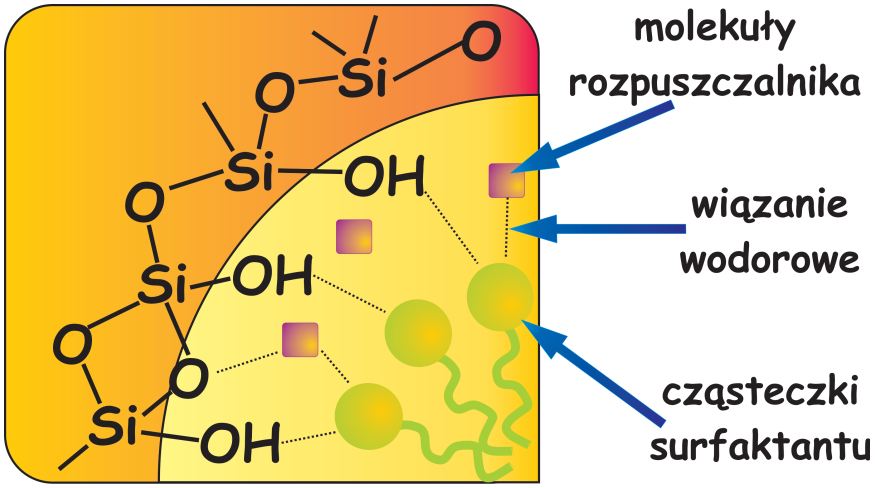
Modyfikacja chemiczna poprzez domieszkowanie SBA-15 jonami glinu [51, 52] bądź tytanu [53] pozwala wykorzystać te materiały w procesach katalitycznych. Warto nadmienić, że SBA-15 znalazł zastosowanie, jako wzorzec do syntezy regularnych mezoporowatych replik węglowych zwanych CMK-X [54, 55]. Obecność mikroporów łączących mezopory krzemionkowej matrycy SBA-15 pozwala zachować regularną strukturę węglową po usunięciu szkieletu krzemionkowego (Rys. 9). Szkielet węglowy powstaje w wyniku pirolizy substancji organicznej (np. sacharozy) wprowadzonej do kanałów krzemionki SBA-15.



Rys. 9. Schemat otrzymywania mezoporowatych replik węglowych w oparciu o SBA-15.

3.5. Materiały mezoporowate o nieuporządkowanej strukturze

Mezoporowate materiały krzemionkowe o nieuporządkowanej strukturze wewnętrznej nie mogą być charakteryzowane poprzez parametry sieciowe komórki elementarnej bądź inne elementy symetrii. Posiadają one jednak dużą powierzchnię właściwą oraz wąski rozkład objętości porów. Ważną zaletą tych materiałów z punktu widzenia katalizy, adsorpcji i separacji składników mieszanin jest łatwość modyfikacji ich powierzchni poprzez wprowadzenie odpowiednich grup funkcyjnych. Przykładem tego typu materiałów są m. in. te otrzymane zgodnie z mechanizmem syntezy S^oI^o oraz N^oI^o, gdzie S^o odnosi się do aminowego surfaktantu ($C_nH_{2n+1}NH_{2(n)}$), N^o do niejonowych surfaktantów typu tlenków alkilopolietylenowych ($C_mH_{2m+1}EO_n$) natomiast I^o oznacza źródło krzemionki np. tetraetoksysilan (TEOS).



Rys. 10. Schemat oddziaływań typu SoIo pomiędzy krzemionką, a surfaktantem.

W przypadku wymienionego mechanizmu syntezy oddziaływania typu mostka wodorowego pomiędzy molekułami częściowo zhydrolizowanego prekursora krzemionkowego (I^o), a głowami surfaktantu (S^o i N^o) poprzedzają proces organizacji struktury i kondensacji krzemionki wokół micel (Rys. 10.). W oparciu o wspomniany mechanizm, stosując porotwórczą matrycę zbudowaną z cząstek amin, otrzymano grupę mezoporowatych sit molekularnych nazwanych HMS (Hexagonal Mesoporous Sieves) [56, 57]. Rodzinę materiałów typu MSU-X (Michigan State University, gdzie X oznacza rodzaj użytego w syntezie surfaktantu) syntezuje się przy zastosowaniu niejonowych surfaktantów polimerowych (PEO) [58, 59]. HMS oraz MSU-X są to mezoporowate materiały krzemionkowe o nieuporządkowanej gąbczastej strukturze, ale wysokiej jednorodności rozmiarów porów. Wykazują też znaczną stabilność termiczną i hydrotermiczną. Do niewątpliwych zalet tych materiałów, można zaliczyć łatwość usuwania porotwórczego ośrodka w procesie ekstrakcji, dzięki czemu, charakteryzują się one znacznie większym stężeniem grup hydroksylowych na powierzchni w porównaniu z kalcynowanymi materiałami syntezowanymi w oparciu o jonowe surfaktanty [57].

Materiały HMS oraz MSU-X podobnie jak MCM-41 poddaje się różnym modyfikacjom m. in. poprzez kowalencyjne wiązanie organicznych grup funkcyjnych [60-62] z powierzchnią bądź przez wprowadzanie domieszek nieorganicznych [63] do szkieletu materiału.

3.6. Zróżnicowanie morfologiczne nanomateriałów

W ostatnich latach obserwuje się burzliwy rozwój inżynierii materiałowej, w szczególności w obszarach związanych z syntezą nowych materiałów nanoporowatych oraz możliwości ich praktycznego zastosowania. Na szczególną uwagę zasługują próby opracowania innowacyjnych procedur prowadzących do otrzymywania nowego typu nanostruktur metodą zol-żel w łagodnych warunkach syntezy. Już niewielkie zmiany parametrów syntezy mogą prowadzić do znacznej modyfikacji supramolekularnej materii dając nieograniczone wręcz możliwości projektowania i syntezy nowych materiałów. Pierwotnie otrzymywane materiały MCM różnego typu charakteryzuje wysokie rozdrobnienie cząstek, których rozmiary mieszczą się w granicach ~ 10 – 100 nm. W przypadku wielu zastosowań tych materiałów istotnym zagadnieniem jest uzyskanie odpowiedniej formy np. w postaci cienkich warstw na nośnikach nieorganicznych lub polimerowych. Kształt cząstek uzyskanej krzemionki przy zachowaniu unikalnej struktury porów, może w dużym stopniu odbiegać od najczęściej otrzymywanych nieregularnych mikrokrystalitów. Różnice w morfologii i strukturze, a tym samym we właściwościach sorpcyjnych wynikają ze stopnia organizacji tych nanostruktur w skali makroskopowej, ale także od właści-

wości ich organicznych i nieorganicznych składników. Tak więc badania nad modelowaniem charakteru chemicznego, ale także kształtem hybrydowych mezofaz jest kluczowym zadaniem w projektowaniu nowych nanostrukturalnych materiałów. Materiały o kontrolowanej strukturze i postaci użytkowej np. drobnego proszku, cienkich warstw [64-67], kulek [19, 68, 69], włókien [70-75], oferują potencjalnie interesujące możliwości aplikacyjne w heterogenicznej katalizie, biokatalizie, adsorpcji, selektywnej separacji, a także w medycynie i farmacji. Bogata literatura dotycząca sposobów otrzymywania różnego rodzaju tego typu struktur dowodzi, iż jest to niesłychanie ciekawy i wdzięczny temat badań. Bez względu na formę zewnętrzną otrzymanego materiału posiada on zwykle uporządkowaną heksagonalną budowę wewnętrzną i silnie rozwiniętą powierzchnię. Uzyskana morfologia silnie zależy od pH środowiska syntezy [67, 76-78], ale ma na nią również wpływ rodzaj składników mieszaniny reakcyjnej, ich wzajemne molowe proporcje [79, 80], rodzaje dodanych współrozpuszczalników oraz warunki prowadzenia syntezy, temperatura [81], tempo mieszania lub jego brak, a także czas starzenia gotowego produktu w mieszaninie posyntezowej.

3.6.1. Włókna krzemionkowe – MSF (mesoporous silica fibres)

Mezoporowate włókna krzemionkowe zbudowane są z uporządkowanych długich kanałów o rozmiarach mezoporów 2 – 4 nm z reguły cylindrycznym kształtcie. Ściśle zdefiniowana nanostruktura wewnętrzna oraz zewnętrzna włókien w skali nano stwarza możliwość zastosowania ich w budowie urządzeń optycznych [71]. Ponadto włókna MSF mogą być wykorzystywane jako nanoreaktory w reakcjach polimeryzacji np. przy otrzymywaniu liniowych włókien polietylenowych [82]

Istnieje kilka metod otrzymywania mezoporowatych włókien krzemionkowych. Do najczęściej stosowanych zalicza się „przędzenie" (spinning) oraz wzrost włókna w warunkach statycznych. Spinning opiera się na wyciąganiu włókien z roztworu zawierającego cząsteczki surfaktantu i źródło krzemionki. Bardzo istotnym problemem związanym z tą metodą jest kontrola lepkości roztworu syntezowego. Włókna uzyskane tą metodą mają długość od 3 do 10 cm i średnicę od 5 do 100 μm [83, 84]. Mezoporowate włókna, można także uzyskać poprzez ich spontaniczny wzrost w roztworze. W metodzie tej bardzo często stosuje się układ dwufazowy składający się z warstwy olejowej zawierającej źródło krzemionki i kwaśnego roztworu surfaktantu. Z równym powodzeniem, można stosować układ jednofazowy w podwyższonej temperaturze [85]. Włókna w warunkach statycznych [70, 71, 73, 74, 86-88] wzrastają po stronie wodnej układu i mają od 100 μm do 5 cm długości oraz 1 – 40 μm średnicy. Kanały tworzące strukturę są wysoce uporządkowane i mogą być ułożone koncentrycznie wokół osi włókna [74, 89] bądź zorientowane równolegle do niej [85, 87].

Na prezentowanych licznie w literaturze obrazach TEM widać, że we włóknach krzemionkowych kanały porów biegną równolegle do ich osi. Włókna charakteryzuje podobna średnica na całej ich długości. Kanały porów biegnąc wzdłuż osi włókna tworzą zagięcia w różnych kierunkach o różnej krzywiźnie. W ten sposób setki kanałów porów formują heksagonalną strukturę wysokouporządkowaną składającą się na mezoporowate włókno krzemionkowe [85, 87]. Syntezę tego typu materiałów przeprowadza się w oparciu o kationowe surfaktanty o różnej długości łańcucha węglowodorowego od C12 do C18 oraz TEOS w różnych temperaturach [87].

Zmiana temperatury oraz warunków syntezy prowadzi do otrzymania krzemionkowych włókien, w których mezopory układają się koncentrycznie wokół osi [87]. Włókna o takiej architekturze, otrzymuje się w układzie jedno lub dwufazowym. W układzie dwufazowym warstwę olejową stanowi sam TEOS (lub TBOS) bądź źródło krzemionki ze współ-

rozpuszczalnikiem, którym może być np. alkohol lub mezytylen. Włókna o architekturze koncentrycznej mogą się składać z segmentów o różnej strukturze i średnicy.

4. Chemiczne modyfikacje materiału MCM-41

Wszystkie procesy przemysłowe i technologiczne muszą być projektowane w sposób zapewniający opłacalność, a jednocześnie niezwykle istotne jest uwzględnienie wpływu produkcji na środowisko naturalne. Większość procesów katalitycznych bądź adsorpcyjnych przeprowadzana jest w obecności odpowiednio spreparowanego nośnika. Zaletą stałych katalizatorów i adsorbentów jest możliwość ich odzyskiwania ze środowiska reakcji oraz ponownej aktywacji. Właśnie ten czynnik ekonomiczny oraz ekologiczny stymulują poszukiwania, coraz to lepszych i bardziej efektywnych katalizatorów i sorbentów.

Natura centrów aktywnych oraz wielkość powierzchni właściwej wprowadza pewien limit zastosowań tradycyjnych katalizatorów heterogenicznych oraz adsorbentów. W związku z tym, liczba reakcji, które mogą być katalizowane, a także liczba związków, które mogą być sorbowane jest ograniczona. Katalizatory homogeniczne, które są rozpuszczalne w środowisku reakcji wykazują wysoką selektywność w stosunku do wielu reakcji chemicznych. Stąd, spektrum ich działania jest znacznie większe w porównaniu do katalizatorów stałych. Jednakże, odzyskiwanie oraz ponowna ich aktywacja jest bardzo trudna i kosztowna, a niejednokrotnie wręcz niemożliwa. Reasumując ogólną tendencją jest, więc projektowanie takich materiałów, które łączyłyby zalety katalizatorów stałych z aktywnością i szerokim spektrum działania, oferowaną przez katalizatory homogeniczne. W tym celu prowadzi się poszukiwania nowych adsorbentów o rozwiniętej powierzchni właściwej z jednorodnym rozkładem rozmiarów porów posiadających na powierzchni ściśle określone centra aktywne. Zamierzony cel osiąga się poprzez immobilizację różnych związków organicznych lub nieorganicznych wykazujących aktywność katalityczną na porowatych nośnikach, uzyskując w ten sposób materiały hybrydowe. Jako nośniki stałe mogą być wykorzystywane różne materiały organiczne np. polimery, oraz nieorganiczne np. krzemionka bądź tlenek glinu.

Mezoporowate sita molekularne zbudowane z czystej krzemionki, podobnie zresztą jak inne formy krzemionki nie wykazują aktywności katalitycznej. Odpowiednią aktywność uzyskuje się stosując chemiczną modyfikację ich powierzchni. Właśnie ze względu na unikalne właściwości, a przede wszystkim uporządkowaną strukturę, odpowiednio duże rozmiary porów oraz bardzo dużą powierzchnię wewnętrzną pozwalającą uzyskać dzięki modyfikacjom dużą koncentrację miejsc katalitycznie aktywnych w stosunku do masy, materiały te wykazują potencjalnie ogromne możliwości wykorzystania w różnych dziedzinach m.in. w medycynie, farmacji, nanotechnologii bądź w innych gałęziach nauki i przemysłu.

Generalnie istnieją dwie metody modyfikacji mezoporowatej krzemionki na etapie jej syntezy. Jednoczesna współkondensacja krzemionki oraz cząsteczek modyfikatora daje możliwość otrzymania wysoce homogenicznego materiału. Jednocześnie z dużym powodzeniem stosuje się posyntezową modyfikację, która polega na przyłączeniu na powierzchni gotowego nośnika krzemionkowego odpowiednich grup aktywnych. Celem modyfikacji jest zawsze uzyskanie materiału o nowych właściwościach. Modyfikowany sorbent musi wykazywać odpowiednią aktywność w określonych reakcjach chemicznych bądź spełniać rolę specyficznego sorbentu w stosunku do określonych substancji.

4.1. Modyfikacja jonami metali

Wbudowanie w krzemionkowy szkielet różnych heteroatomów takich jak żelazo, gal, tytan, wanad, cyna czy glin powoduje wygenerowanie odpowiednich miejsc aktywnych katalitycznie.

Wymienione modyfikatory, można wprowadzać do struktury metodą współkondensacji lub poprzez posyntezową modyfikację gotowego materiału mezoporowatego.

Metoda współkondensacji polega na formowaniu mikrokrystalitów mezoporowatej krzemionki z roztworu surfaktantu zawierającego źródło krzemionki oraz odpowiednią sól heteroatomu [90]. Istnieje również możliwość zastosowania specjalnych surfaktantów, które zawierają jony metali [91], jednak ich dostępność handlowa jest ograniczona. Współstrącanie daje możliwość otrzymania mezoporowatej krzemionki o stosunkowo homogenicznej dyspersji wprowadzonych heteroatomów w całej objętości materiału.

Modyfikacja posyntezowa polega na wprowadzeniu metalu w formie soli do gotowego porowatego materiału krzemionkowego. Obecne na powierzchni ścian krzemionki grupy silanolowe tworzą kompleksy z jonami metalu. Metodą tą osiąga się przede wszystkim modyfikację ścian krzemionki poprzez utworzenie warstwy heteroatomów na jej powierzchni. W wyniku pokrycia ścian warstwą metalu otrzymuje się materiał wykazujący znaczną wytrzymałość hydrotermiczną [92].

Modyfikacje mezoporowatej krzemionki generują nowe miejsca aktywne tym samym poszerzają znacznie zakres jej zastosowań. Dzięki temu kilka materiałów tego typu zyskało ogromne znaczenie w katalizie heterogenicznej. Warto tutaj wymienić krzemionkę zawierającą jony tytanu Ti-MCM-41, która stanowi selektywny katalizator reakcji m. in. epoksydacji olefin [93] i utleniania amin [94, 95]. Ponadto, ogromną zaletą tego materiału jest możliwość utleniania dużych molekuł organicznych przy zastosowaniu nadtlenku wodoru jako utleniacza [93]. Podobna reakcja nie może zachodzić na katalizatorach mikroporowatych z powodu ograniczeń przestrzennych. Sukces krzemionki modyfikowanej tytanem zastosowanej jako selektywny katalizator zapoczątkował ogromne zainteresowanie możliwością wprowadzania różnych atomów metali przejściowych takich jak chrom, wanad czy mangan [96] do struktury materiału. Obecnie syntezuje się porowatą krzemionkę zawierającą inne metale np. złoto [97], srebro [98], cynę [99, 100], żelazo [101], mangan [102] czy cyrkon [103, 104].

4.1.1.MCM-41 domieszkowany jonami glinu

Jednym z najlepiej poznanych mezoporowatych katalizatorów krzemionkowych jest MCM-41 modyfikowany jonami glinu. Metody otrzymywania materiałów typu Al-MCM-41 [7, 8, 26,105], Al-MCM-48 [8], Al-MSU-1 [58] szeroko opisano w literaturze. W zależności od metody domieszkowania glinu stosowane są różne jego źródła, a do najczęściej używanych można zaliczyć Catapal B glinu, siarczan glinu $Al_2(SO_4)_3$, ortofosforan glinu, glinian sodu, czy acetyloacetonian glinu. Badania dyfraktometryczne XRD i adsorpcji azotu dowodzą, że dodatek glinu do mieszaniny reakcyjnej MCM-41 wpływa na pogorszenie stopnia uporządkowania struktury [26]. Wielkość defektów strukturalnych rośnie wraz ze zwiększeniem ilości wprowadzonego glinu [106]. Wykorzystanie do badań znanych technik spektroskopowych (FTIR, NMR, Spektroskopia Ramanowska) pozwalają określić wpływ obecności domieszek glinu na strukturę oraz właściwości kwasowe powierzchni materiału.

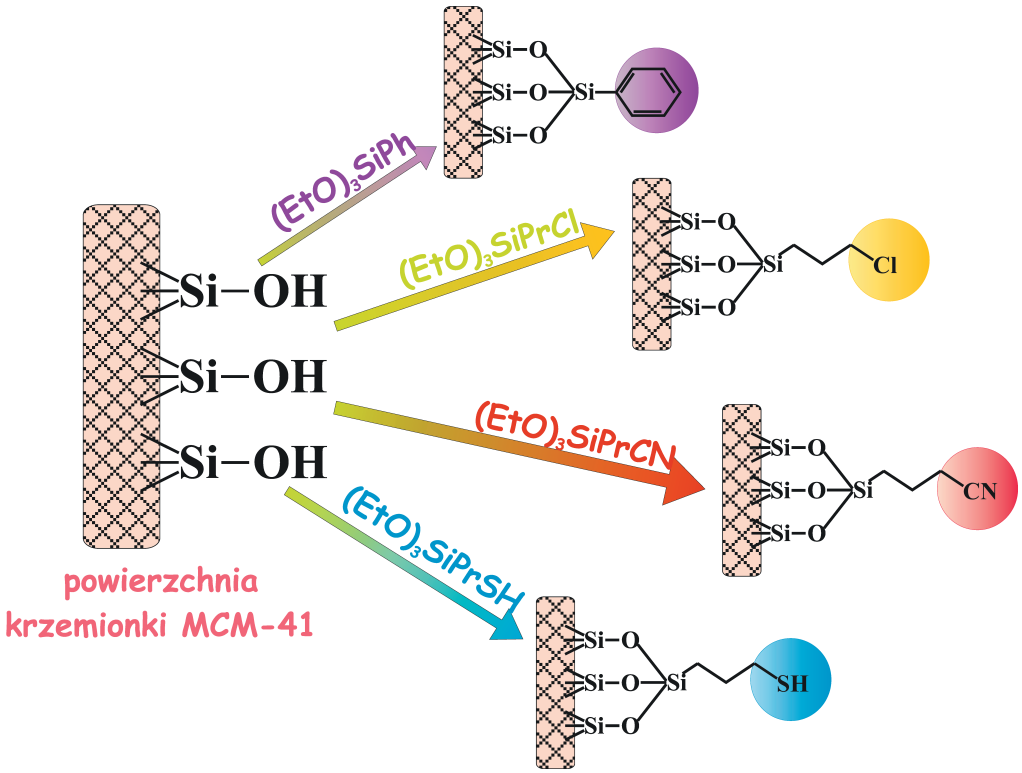
Niezwykle przydatnym narzędziem pozwalającym określić sposób rozproszenia atomów glinu w strukturze krzemionki jest magnetyczny rezonans jądrowy ^{27}Al MAS NMR, który pozwala rozróżnić atomy glinu wbudowane w sieć krzemionkową od tych tworzących odrębną fazę [102, 105]. Przy przesunięciu chemicznym 52 ppm dla materiałów Al-MCM-41 po kalcynacji w widmie ^{27}Al NMR pojawia się pojedynczy sygnał odpowiadający tetraedrycznie skoordynowanym atomom glinu [AlO_4] wbudowanym w krzemionkowy szkielet [90]. Miejsca te nadają charakter kwasowy mezoporowatej krzemionce Al-MCM-41 i mogą mieć charakter centrów aktywnych Brönsted'a lub Lewis'a w zależności od rodzaju syntezy [107]. W trakcie termicznej degradacji micelarnej matrycy w wysokich temperaturach w materiałach porowatych

zawierających domieszki glinu otrzymanych metodą współkondensacji zachodzi proces dealuminacji, który spowodowany jest głównie hydrolizą szkieletu glinowego w obecności pary wodnej generowanej w trakcie spalania surfaktantu. Jako wynik częściowej dealuminacji glinokrzemionki w trakcie kalcynacji w temperaturze 400 ° C pojawia się na widmie ^{27}Al NMR sygnał rejestrowany przy przesunięciu chemicznym ~ 0 – 30 ppm. Odpowiada on oktaedrycznie skoordynowanym atomom glinu tworzących oddzielną fazę atomów nie wbudowanych w szkielet krzemionki [26]. Materiały o uporządkowanej strukturze typu Al-MCM-41 wykazują znacznie silniejszą tendencję do dealuminacji, w trakcie wygrzewania w wysokich temperaturach, w porównaniu do typowych zeolitów glinokrzemowych.

Wyniki uzyskane metodą temperaturowo programowanej desorpcji potwierdziły, że kwasowość mezoporowatego Al-MCM-41 jest porównywalna z charakterem kwasowym amorficznych glinokrzemianów. Jednocześnie, jest znacznie mniejsza aniżeli kwasowość zeolitów takich jak USY lub H-mordenit [105]. Pomimo mniejszej kwasowości katalizatory typu Al-MCM-41 wykazują większą aktywność w hydrokrakingu ropy naftowej w umiarkowanych warunkach ciśnienia i temperatury w porównaniu z zeolitami [108]. Należy w tym miejscu zaznaczyć, że grupy silanolowe w materiale czysto krzemionkowym Si-MCM-41 nie posiadają charakteru kwasowego. Temperaturowo programowana desorpcja TPD-MS [109] pirydyny (Py) i dimetylopirydyny (DMPy) pozwala ocenić charakter kwasowy powierzchni krzemionki modyfikowanej jonami glinu Al-MCM-41. Pirydyna (Py) w temperaturze 300 °C adsorbowana jest na centrach kwasowych Brönsted'a i Lewis'a natomiast DMPy ulega selektywnej adsorpcji jedynie na kwasowych centrach Brönsted'a [110].

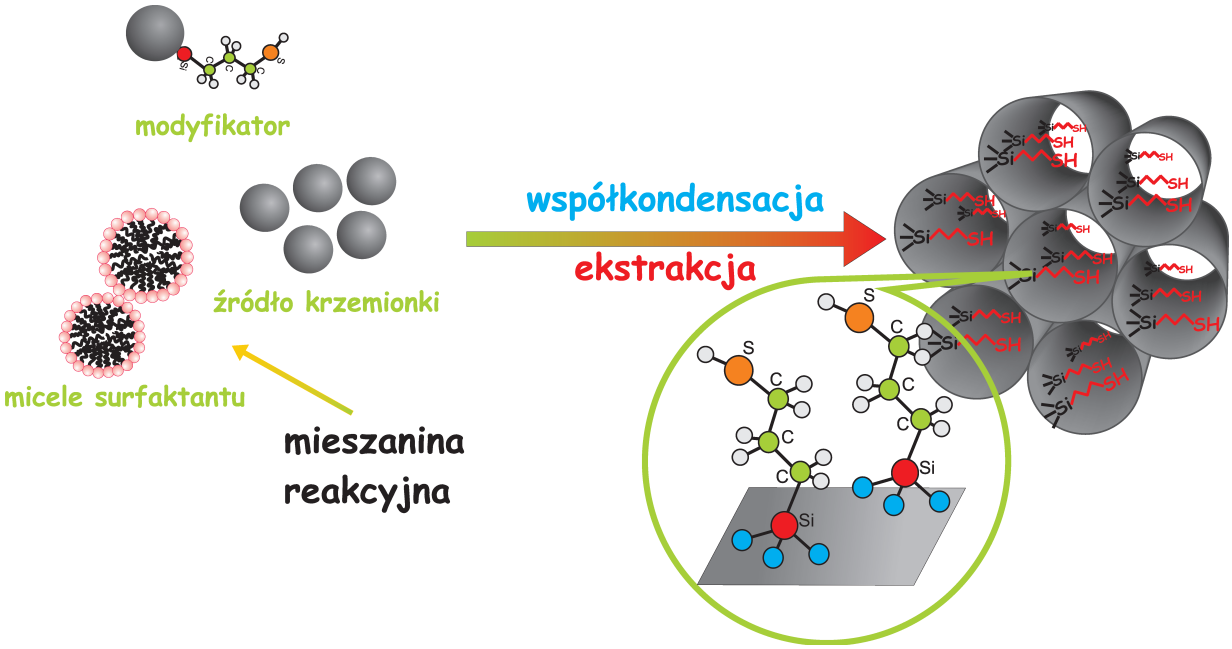
4.2. Kompozyty krzemoorganiczne

Przydatność analityczna sorbentów bądź katalizatorów związana jest z obecnością odpowiednich centrów aktywnych na powierzchni. Immobilizacja organicznych grup funkcyjnych na powierzchni mezoporowatej krzemionki MCM-41 pozwala uzyskać materiały hybrydowe organiczno-krzemionkowe.



Rys. 11. Posyntezowa modyfikacja powierzchni kalcynowanej krzemionki typu MCM-41.

Generalnie istnieją dwie metody umożliwiające wiązanie grup organicznych z powierzchnią MCM-41. Jedną z nich jest kowalencyjne związanie cząsteczek modyfikatora z atomami krzemu gotowego materiału porowatego. Przykładem tego typu modyfikacji jest silanizacja [111], czyli reakcja krzemoorganicznych modyfikatorów typu chloro bądź alkoksykrzemianów z grupami silanolowymi obecnymi na powierzchni porowatej krzemionki w warunkach bezwodnych (Rys. 11). Efektywność procesu zależy przede wszystkim od budowy oraz ułożenia w przestrzeni użytych modyfikatorów organicznych. Nieodpowiednia geometria tych związków uniemożliwia penetrację wnętrza porów bądź związanie ich z powierzchnią krzemionki. Posyntezowa modyfikacja jest metodą użyteczną także w przypadku innych materiałów np. SBA-15 [112] i FSM-16 [113]. Główną niedogodność w stosowaniu tej metody stanowi brak kontroli ilości wprowadzanych modyfikatorów organicznych oraz ich rozproszenia w finalnym materiale. Zbyt duża ilość związanych grup funkcyjnych na powierzchni krzemionki powoduje z reguły powstawanie monowarstwy o charakterze hydrofobowym. W obrębie tej warstewki, sąsiadujące cząsteczki silnie oddziałują między sobą, a w związku z tym otrzymane materiały są mało atrakcyjne pod kątem ich zastosowania w adsorpcji bądź katalizie.



Rys. 12. Modyfikacja MCM-41 metodą współkondensacji trialkoksykrzemianów z tetraetoksysilanem.

Znacznie lepsze właściwości wykazują materiały hybrydowe otrzymywane przez współkondensację trialkoksyorganokrzemianów z tetraetoksysilanem (TEOS). Metoda ta zaproponowana przez Macquarrie'a [627] oraz Burkett'a i in. [114] obecnie stanowi podstawę otrzymywania nanokompozytów krzemoorganicznych. Zsyntezowane w oparciu o tę metodę hybrydowe sorbenty posiadają organiczne grupy funkcyjne wewnątrz porów kowalencyjnie związane z nieorganicznymi ścianami krzemionkowymi (Rys. 12). Pewną wadą tej metody jest ograniczona ilość organicznego modyfikatora, który można wprowadzić bez zaburzenia regularności struktury finalnego materiału. Dodatek modyfikatora wpływa na proces kondensacji TEOS oraz tworzenie uporządkowanej struktury poprzez zaburzenie formowania miceli surfaktantu. Pomiary dyfrakcji promieni rentgenowskich wskazują, że ilość dodanego organotrialkoksykrzemianu do TEOSu nie może przekraczać 25 %, w przeciwnym wypadku obserwuje się znaczne obniżenie stopnia uporządkowania nanokompozytów. Istotnym elementem syntezy materiałów hybrydowych jest sposób usuwania matrycy porotwórczej. W tym przypadku nie jest możliwe

zastosowanie kalcynacji, ponieważ wysokotemperaturowe ogrzewanie materiałów w powietrzu powoduje równolegle z usuwaniem molekuł porotwórczej matrycy wypalanie wprowadzonych grup organicznych. Wobec tego, powszechnie stosowaną metodą jest ekstrakcja. Niektóre źródła literaturowe podają, że ekstrakcja może powodować częściowe niszczenie struktury niektórych hybryd krzemoorganicznych [115]. Współkondensacja stosowana jest do modyfikacji materiałów takich jak: MCM-41 [116], MCM-48 [43], ale także HMS [60] oraz SBA-15 [117]. Metodą współkondensacji uzyskano mezoporowate krzemionkowe materiały z kowalencyjnie związanymi ligandami winylowymi [116], metylowymi, merkaptopropylowymi, aminowymi oraz innymi [118-120].

Wymienione wyżej metody ograniczają się w zasadzie do modyfikacji jedynie powierzchni samej krzemionki. Istnieje również możliwość syntezowania kompozytów krzemionkowo-organicznych posiadających element organiczny wewnątrz szkieletu krzemionki.

Materiały typu PMOs (z ang. periodic mesoporous organosilicas) stanowią odrębną klasę mezoporowatych kompozytów krzemoorganicznych syntezowanych przy użyciu mostkujących sisesquioxanów $(RO)_3Si – R' – Si(OR)_3$ jako źródła krzemionki w procesie zol-żel [121]. Dzięki temu, charakteryzują się obecnością organicznych grup wbudowanych w ściany porów. Wcześniej opisane hybrydowe mezofazy miały powierzchnię porów pokrytą organicznym modyfikatorem, natomiast grupy funkcyjne wprowadzone w PMOs stanowią integralną część szkieletu [122-125] jako rozproszone molekularnie ligandy mostkujące. Zmiana rodzaju organicznego mostka R' [122, 125-127] w stosowanym prekursorze pozwala kontrolować w szerokim zakresie właściwości powierzchniowe i strukturalne uzyskiwanego materiału. Dzięki temu materiały te różnią się naturą wbudowanych ligandów przy jednoczesnym zachowaniu struktury porów oraz wąskiego rozkładu ich objętości. Z powodzeniem przeprowadzono m.in. syntezy materiałów krzemionkowych z wbudowanymi grupami np. metylenowymi [121, 124], etylenowymi [127, 128] fenylowymi [121], pierścieniami benzenowymi [126, 129]. Ponadto, możliwe jest dalsze modyfikowanie powierzchni periodycznych kompozytów krzemoorganicznych poprzez dalsze wiązanie na ich powierzchni innych grup funkcyjnych. W ten sposób, przykładowo, Inagaki i współpracownicy wiązali kwasowe grupy propylosulfonowe ($–C_3H_6SO_3H$) do warstwy benzenowej lub krzemionkowej materiału hybrydowego [130].

Literatura

[1] *Pure Applied Chemistry*, IUPAC manual of symbols and terminology, **31** (1978) 578
[2] J.W. McBain, in: *The Sorption of Gases and Vapour by Solids,* G. Routledge & Sons Ltd, London, 1932
[3] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63** (1990) 988
[4] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63** (1990) 1535
[5] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *Chem. Commun.*, (1993) 680
[6] Mobile Oil Co., J.S. Beck, C.T.W. Chu, I.D. Johnson, C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth and J.C. Vartuli, 1991, WO 91/11390
[7] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 10834
[8] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, **359** (1992) 710.
[9] Sylvania Electric Products Inc., V. Chiola, J.E.Ritsko, C.D. Vanderpool, US Patent 3, 556, 725, 1971
[10] F. Di Renzo, H. Cambon, R. Dutartre, *Micropor. Mater.*, **10** (1997) 283
[11] D.F. Evans, H. Wennerström, *in: The Colloidal Domain*, VCH, New York, 1994, p. 516.
[12] A. Sayari, in: *Studies in Surface Science and Catalysis* (H. Chon, S.I. Woo, S.-E. Park, Eds.), Elsevier, Vol. **102**, 1996, pp. 1
[13] C.-Y. Chen, S.L. Burkett, H.-X. Li, M.E. Davis, *Micropor. Mater.*, **2** (1993) 27
[14] A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, *Science*, **261** (1993) 1299

[15] A. Firouzi, D. Kumar, L.M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S.A. Walker, J.A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G.D. Stucky, B.F. Chmelka, *Science*, **267** (1995) 1138
[16] A. Galarneau, F.D. Renzo, F. Fajula, L. Mollo, B. Fubini, M.F. Ottaviani, *J. Coll. Interf. Sci.*, **201** (1998) 105
[17] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P.M. Petroff, F. Schuth, G.D. Stucky, *Nature*, **368** (1994) 317
[18] M. Grün, K.K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, in: *Characterization of Porous Solids IV* (B. McEnaney, J.T. Mays, J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K.S.W. Sing, K.K. Unger, Eds.), The Royal Society of Chemistry, London, 1997, p. 81
[19] M. Grün, I. Lauer, K.K. Unger, *Advanced Materials*, **9** (1997) 254
[20] N.K. Raman, M.T. Anderson, C.J. Brinker, *Chem. Mater.*, **8** (1996) 1682
[21] O. Franke, J. Rathouský, G. Schulz-Ekloff, A. Zukal, in: *Studies in Surface Science and Catalysis* (G. Poncelet, J. Martens, B. Delmon, P.A. Jacobs, P. Grange, Eds.), Elsevier, Vol. **91**, 1995, pp. 309
[22] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **35-36** (2000) 545
[23] A. Sayari, Y. Yang, M. Kruk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 3651
[24] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938) 309
[25] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (1951) 373
[26] C.-Y. Chen, H.-X. Li, M.E. Davis, *Micropor. Mater.*, **2** (1993) 17
[27] F. Kleitz, W. Schmidt,F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **44-45** (2001) 95
[28] F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **65** (2003) 1
[29] M. Hunger, U. Schenk, M. Breuninger, R. Gläser, J. Weitkamp, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **27** (1999) 261
[30] Andreas Jentys, N.H. Pham, H. Vinek, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92** (1996) 3287
[31] J.Chen, Q. Li, R. Xu, F. Xiao, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34** (1996) 2694
[32] D.W. Sindorf, G.E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 4263
[33] L. Chen, T. Horiuchi, T. Mori, K. Maeda, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 1216
[34] X.S. Zhao, G.Q. Lu, A.K. Whittaker, G.J. Millar, H.Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 6525
[35] L.T. Zhuravlev, *Langmuir*, **3** (1987) 316
[36] L.A. Solovyov, O.V. Belousov, R.E. Dinnebier, A.N. Shmakov, S.D. Kirik, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 3233
[37] J.C. Vartuli, K.D. Schmitt, C.T. Kresge, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, S.B. McCullen, S.D. Hellring, J.S. Beck, J.L. Schlenker et al., *Chem. Mater.*, **6** (1994) 2317
[38] M. Widenmeyer, R. Anwander, *Chem. Mater.*, **14** (2002) 1827
[39] O. Collart, P. Van Der Voort, E.F. Vansant, D. Desplantier, A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 12771
[40] G. Řye, J. Sjöblom, M. Stöcker, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **27** (1999) 171
[41] M. Morey, A. Davidson, G. Stucky, *Micropor. Mater.*, **6** (1996) 99
[42] M. Hartmann, S. Racouchot, C. Bischof, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **27** (1999) 309
[43] S.R. Hall, C.E. Fowler, S. Mann, B. Lebeau, *Chem. Commun.*, (1999) 201
[44] J.C. Vartuli, C.T. Kresge, W.J. Roth, S.B. McCullen, J.S. Beck, W. Schmidt, M.E. Leonowicz, J.D. Lutner, E.W. Sheppard, in *209th ACS National Meeting, Division of Petroleum Chemistry*, Anaheim, CA, 1995, pp 21-25
[45] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, **279** (1998) 548
[46] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) 6024
[47] M. Hartmann, A. Vinu, *Langmuir*, **18** (2002) 8010
[48] M. Kruk, M. Jaroniec, C.H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.*, **12** (2000) 1961
[49] P.I. Ravikovitch, A.V. Neimark, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 6817
[50] M. Imperor-Clerc, P. Davidson, A. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 11925
[51] Z. Luan, M. Hartmann, D. Zhao, W. Zhou, L. Kevan, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 1621
[52] A. Vinu, V. Murugesan, O. Tangermann, M. Hartmann, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 3056
[53] Z. Luan, E.M. Maes, P.A. van der Heide, D. Zhao, R.S. Czernuszewicz, L. Kevan, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 3680
[54] R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 7743
[55] S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 10712

[56] P.T. Tanev, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia, *Nature*, **368** (1994) 321
[57] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Science*, **267** (1995) 865
[58] S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, *Science*, **269** (1995) 1242
[59] T.J.P. Stephen A. Bagshaw, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35** (1996) 1102
[60] L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **12** (2000) 188
[61] R. Richer, L. Mercier, *Chem. Commun.*, (1998) 1775
[62] D.J. Macquarrie, *Chem. Commun.*, (1996) 1961
[63] T.J.P. Louis Mercier, *Adv. Mater.,* **9** (1997) 500
[64] C. Liu, J. Wang, B. Li, *J. Non-Crystall. Solids*, **351** (2005) 409
[65] K. Valle, P. Belleville, F. Pereira, C. Sanchez, *Nat Mater*, **5** (2006) 107
[66] E. Prouzet, S. Ravaine, C. Sanchez, R. Backov, *New J. Chem.*, **32** (2008) 1284
[67] R. Ryoo, C.H. Ko, S.J. Cho, J.M. Kim, *J. Phys. Chem.B*, **101** (1997) 10610
[68] M. Etienne, B. Lebeau, A. Walcarius, *New J. Chem.*, **26** (2002) 384
[69] K. Yoshiyuki, K. Kazuyuki, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **9** (2008) 025018
[70] Q. Huo, D. Zhao, J. Feng, K. Weston, S.K. Buratto, G.D. Stucky, S. Schacht, F. Schüth, *Adv. Mater.*, **9** (1997) 97476
[71] F. Marlow, M.D. McGehee, D. Zhao, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Adv. Mater.*, **11** (1999) 632
[72] S.P. Naik, I. Sokolov, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **116** (2008) 581
[73] F. Marlow, D. Zhao, G.D. Stucky, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **39** (2000) 37
[74] F. Marlow, F. Kleitz, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **44-45** (2001) 671
[75] Y. Yang, M. Suzuki, S. Owa, H. Shirai, K. Hanabusa, *J. Mater. Chem.*, **16** (2006) 1644
[76] P. Yang, D. Zhao, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, **10** (1998) 2033
[77] H. Yang, N. Coombs, I. Sokolov, G.A. Ozin, *Nature*, **381** (1996) 589
[78] G.A. Ozin, H. Yang, N. Coombs, I. Sokolov, *Adv. Mater.*, **9** (1997) 662
[79] H. Yang, G. Vovk, N. Coombs, I. Sokolov, G.A. Ozin, *J. Mater. Chem.,* **8** (1998) 743
[80] H.-P. Lin, C.-P. Kao, C.-Y. Mou, S.-B. Liu, *J. Phys. Chem. B,* **104** (2000) 7885
[81] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, *Chem. Mater.,* **6** (1994) 1176
[82] K. Kageyama, J.I. Tamazawa, T. Aida, *Science*, **285** (1999) 2113
[83] S. Madhugiri, W.L. Zhou, J.P. Ferraris, Balkus K. J, Jr., *Micropor. Mesopor. Mater.,* **63** (2003) 75
[84] P.J. Bruinsma, A.Y. Kim, J. Liu, S. Baskaran, *Chem. Mater.*, **9** (1997) 2507
[85] J.F. Wang, J.P. Zhang, B.Y. Asoo, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003) 13966
[86] S. Schacht, Q. Huo, I.G. Voigt-Martin, G.D. Stucky, F. Schuth, *Science*, **273** (1996) 768
[87] J. Wang, C.-K. Tsung, W. Hong, Y. Wu, J. Tang, G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 5169
[88] S. Han, W. Hou, X. Yan, Z. Li, P. Zhang, D. Li, *Langmuir*, **19** (2003) 4269
[89] F. Marlow, B. Spliethoff, B. Tesche, D.Y. Zhao, *Adv. Mater.*, **12** (2000) 961
[90] M.M.L. Ribeiro Carrott, F.L. Conceição, J.M. Lopes, P.J.M. Carrott, C. Bernardes, J. Rocha, F. Ramôa Ribeiro, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **92** (2006) 270
[91] J. Bowers, M.J. Danks, D.W. Bruce, R.K. Heenan, *Langmuir*, **19** (2003) 292
[92] M. Robert, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38** (1999) 2930
[93] A. Corma, M.T. Navarro, J. Perez Pariente, *Chem. Commun.*, (1994) 147
[94] J.S. Reddy, A. Sayari, *Appl. Catal. A: Gen.*, **128** (1995) 231
[95] S. Gontier, A. Tuel, *J. Catal.*, **157** (1995) 124
[96] F. Rey, G. Sankar, T. Maschmeyer, J.M. Thomas, R.G. Bell, G.N. Greaves, *Topics Catal.*, **3** (1996) 121
[97] W. Gac, J. Goworek, G. Wójcik, L. Kępinski, *Adsorption*, **14** (2008) 247.
[98] W. Gac, A. Derylo-Marczewska, S. Pasieczna-Patkowska, N. Popivnyak, G. Zukocinski, *J. Mol. Catal. A: Chem.,* **268** (2007) 15
[99] K. Chaudhari, T.K. Das, P.R. Rajmohanan, K. Lazar, S. Sivasanker, A.J. Chandwadkar, *J. Catal.*, **183** (1999) 281
[100] T.R. Gaydhankar, P.N. Joshi, P. Kalita, R. Kumar, *J. Mol. Catal. A: Chem.,* **265** (2007) 306
[101] Z.Y. Yuan, S.Q. Liu, T.H. Chen, J.Z. Wang, H.X. Li, *Chem. Commun.*, (1995) 973
[102] Z. Luan, C.-F. Cheng, W. Zhou, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 1018
[103] P. Salas, L.F. Chen, J.A. Wang, H. Armendáriz, M.L. Guzman, J.A. Montoya, D.R. Acosta, *Appl. Surf. Sci.,* **252** (2005)1123
[104] L.F. Chen, X.L. Zhou, L.E. Noreña, J.A. Wang, J. Navarrete, P. Salas, A. Montoya, P. Del Angel, M.E. Llanos, *Appl. Surf. Sci.,* **253** (2006) 2443

[105] A. Corma, V. Fornes, M.T. Navarro,J. Perezpariente, *J. Catal.,* **148** (1994) 569
[106] R. Ryoo, C.H. Ko, R.F. Howe, *Chem. Mater.*, **9** (1997) 1607
[107] V.L. Zholobenko, D. Plant, A.J. Evans, S.M. Holmes, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **44-45** (2001) 793
[108] A. Corma, A. Martinez, V. Martinezsoria, J.B. Monton, *J. Catal.,* **153** (1995) 25
[109] J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, *Thermochim. Acta*, **261** (1995) 175
[110] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, J.A. Navio, M. Macias, *J. Catal.,* **145** (1994) 107
[111] R. Anwander, I. Nagl, M. Widenmeyer, G. Engelhardt, O. Groeger, C. Palm, T. Roser, *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 3532
[112] R. Ryoo, C.H. Ko, M. Kruk, V. Antochshuk,M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 11465
[113] T. Kimura, S. Saeki, Y. Sugahara,K. Kuroda, *Langmuir*, **15** (1999) 2794
[114] S.L. Burkett, S.D. Sims, S. Mann, *Chem. Commun.,* (1996) 1367
[115] C.E. Fowler, S.L. Burkett, S. Mann, *Chem. Commun.,* (1997) 1769
[116] M.H. Lim, A. Stein, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 3285
[117] Y. Liu, J. Peng, S. Zhai, N. Yu, M. Li, J. Mao, H. Qiu, J. Jiang, G. Lai, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, (D. Zhao, S. Qiu, Yi Tang and Ch. Yu, Eds.), Elsevier, Vol. **165** (2007) 127
[118] I. Díaz, C. Márquez-Alvarez, F. Mohino, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, *J. Catal.*, **193** (2000) 283
[119] I. Díaz, C. Márquez-Alvarez, F. Mohino, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, *J. Catal.*, **193** (2000) 295
[120] W.D. Bossaert, D.E. De Vos, W.M. Van Rhijn, J. Bullen, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, *J. Catal.*, **182** (1999) 156
[121] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna,O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999) 9611
[122] A. Sayari, S. Hamoudi, Y. Yang, I.L. Moudrakovski, J.R. Ripmeester, *Chem. Mater.*, **12** (2000) 3857
[123] G.A. Ozin, *Chem. Commun.*, (2000) 419
[124] T. Asefa, C. Yoshina-Ishii, M.J. MacLachlan, G.A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, **10** (2000) 1751
[125] B.J. Melde, B.T. Holland, C.F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 3302
[126] C. Yoshina-Ishi, T. Asefa, N. Coombs, M.J. MacLachlan, G.A. Ozin, *Chem. Commun.*, (1999) 2539
[127] Mark J. MacLachlan, T. Asefa, G.A. Ozin, *Chem. - A Europ. J.*, (2000) 2507
[128] T. Asefa, M.J. MacLachlan, N. Coombs, G.A. Ozin, *Nature*, **402** (1999) 867
[129] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature*, **416** (2002) 304
[130] Q. Yang, M.P. Kapoor, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 9694

Monika OSZUST, Mariusz BARCZAK,
Andrzej DĄBROWSKI

Zakład Adsorpcji, Wydział Chemii,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
Pl. M. Curie-Skłodowskiej, 20-031 Lublin
monika.oszust@o2.pl

Rozdział 3

MEZOPOROWATE MATERIAŁY KRZEMIONKOWE – CHARAKTERYSTYKA I ZASTOSOWANIE

Streszczenie

W niniejszej pracy przedstawiono najważniejsze informacje na temat uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych (z ang. OMS – *Ordered Mesoporous Silicas*). Rozdział pierwszy zawiera definicję porowatości, krótką charakterystykę materiałów porowatych oraz określenie podstawowych typów porów. Obejmuje on również klasyfikacje materiałów porowatych w oparciu o typ obecnych w nich porów oraz ich średnicę a także rodzaj substancji wyjściowych. Znajdują się w nim również przykłady syntezy uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych, metody ich funkcjonalizacji, a także przegląd najważniejszych grup tych materiałów (M41S, SBA, KIT-1, FSM-16 i inne). W rozdziale drugim opisano przykłady zastosowań OMS w adsorpcji związków organicznych, kationów metali ciężkich, biomolekuł oraz w katalizie.

1. Materiały porowate

Materiały porowate według IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) to ciała stałe posiadające pory, jamy, kanały lub szczeliny, których głębokość jest większa niż szerokość [1]. Należące do tej grupy zeolity, węgle aktywne, żele krzemionkowe czy stosunkowo niedawno odkryte uporządkowane materiały mezoporowate skupiają na sobie uwagę ze względu na potencjalne wykorzystanie ich np. w adsorpcji, katalizie i nanotechnologii. Ze względu na właściwości sorpcyjne materiały te wykorzystywane są do rozdzielania mieszanin ciekłych i gazowych, usuwania zanieczyszczeń z gleby i wody oraz wielu innych procesach.

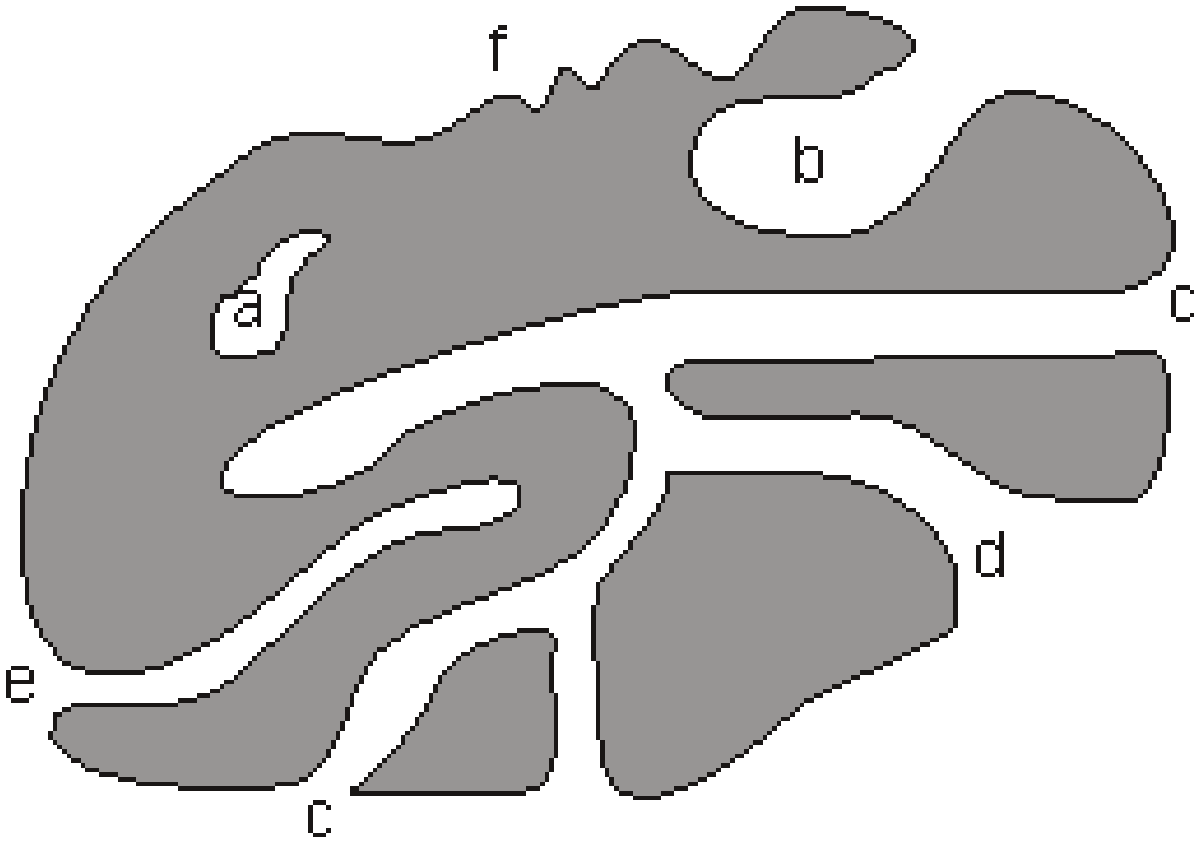
1.1 Właściwości i charakterystyka materiałów nanoporowatych

Właściwości materiałów porowatych zależą bezpośrednio od rodzaju porów w nich obecnych. Typy porów zobrazowano na Rysunku 1:

- pory otwarte – (c) mające połączenie z powierzchnią, znajdujące zastosowanie m. in. w adsorpcji i katalizie,
- pory zamknięte – (a) odizolowane od środowiska zewnętrznego, wpływają na właściwości takie, jak: gęstość materiałów, odporność mechaniczna, przewodnictwo cieplne, ale nie biorą udziału np. w adsorpcji; materiały o tego typu porach znajdują zastosowanie jako izolatory termiczne i dźwiękowe.

Pory można podzielić również ze względu na ich kształt na: cylindryczne otwarte na obu końcach (c) i ślepe (e), w kształcie kałamarza (b), lejka (d) lub nacięcia. Porowatości nie można mylić z szorstkością (f) powierzchni ciała stałego. O porowatości mówi się wtedy, gdy nieregularne ubytki w powierzchni mają głębokość większą niż szerokość [1].

Zgodnie z klasyfikacją IUPAC materiały porowate dzieli się na trzy grupy [2], tj:
- mikroporowate – średnica porów < 2 nm;
- mezoporowate – średnica porów od 2 do 50 nm;
- makroporowate – średnica porów > 50 nm.



Rys. 1. Schematyczny przekrój porowatego ciała stałego [1].

Termin „materiały nanoporowate" odnosi się do substancji posiadających pory, których średnice mieszczą się w granicach od 1 do 100 nm, co oznacza, że obejmuje on wszystkie z wymienionych wyżej grup. Materiały te posiadają unikalny zestaw cech takich, jak: wysoka powierzchnia właściwa, przepuszczalność dla cieczy oraz kształtoselektywność.

Materiały porowate mogą zostać sklasyfikowane również według rodzaju substancji wyjściowych (np. organiczne lub nieorganiczne; ceramiczne lub metaliczne). Zostało to przedstawione w Tabeli 1 [3].

Tabela 1. Klasyfikacja materiałów porowatych ze względu na rodzaj substancji wyjściowych [3].

	Polimerowe	Węglowe	Glino-krzemianowe	Tlenki	Metaliczne
Wielkość porów	Mezo-makro	Mikro-mezo	Mikro-mezo	Mikro-mezo	Mezo-makro
Powierzchnia właściwa / porowatość	Niska > 0,6	Wysoka 0,3–0,6	Wysoka 0,3–0,7	Średnia 0,3–0,6	Niska 0,1–0,7
Stabilność termiczna	Niska	Wysoka	Średnia–wysoka	Średnia-wysoka	Wysoka
Stabilność chemiczna	Niska-średnia	Wysoka	Wysoka	Bardzo wysoka	Wysoka

Zastosowanie materiałów porowatych w danej dziedzinie jest determinowane przez właściwości, jakie wykazują, np. dobry adsorbent powinien posiadać następujące cechy [3]:

- wysoką pojemnością adsorpcyjną – wiąże się ona z wysoką powierzchnią właściwą, wielkością porów oraz chemią powierzchni adsorbenta,
- wysoką selektywnością – zależy ona od rozmiaru porów, ich kształtu oraz rozmieszczenia, ale również od natury związków budujących adsorbent, jest szczególnie istotna w przypadku adsorpcji z roztworów wieloskładnikowych,
- korzystną kinetyką adsorpcji – jest zależna od rozmiaru cząstek adsorbatu oraz wielkości porów adsorbenta, w niektórych przypadkach wpływ wywierają również rodzaj wiązania oraz stężenie,
- doskonałymi właściwościami mechanicznymi – adsorbent powinien być wytrzymały mechanicznie, np. aby wytrzymać zgniatanie w kolumnach chromatograficznych,
- dobrą stabilnością i wytrzymałością – adsorbenty są często poddawane ostrym warunkom chemicznym, wysokiemu ciśnieniu i temperaturze, dobra stabilność w tych warunkach zapewnia im odpowiednią żywotność,
- niskimi kosztami produkcji.

1.2. Żele krzemionkowe (silikażele)

Jednym z najszerzej stosowanych adsorbentów porowatych jest żel krzemionkowy. Jest to ciało stałe o ogólnym wzorze $xSiO_2 \times yH_2O$ występujące w licznych formach bezpostaciowych zbudowane z wzajemnie połączonych tetraedrów SiO_4 tworzących nieuporządkowaną sieć [4-6]. Porowate żele krzemionkowe otrzymuje się głównie poniższymi metodami [4]:

- polimeryzacja kwasu krzemowego – jest to podstawowa i najczęściej stosowana metoda syntezy żelu krzemionkowego, w której kwas H_4SiO_4 ulega polimeryzacji z utworzeniem struktury o ogólnym wzorze $xSiO_2 \times yH_2O$, stosunek SiO_2 do H_2O nie jest stały i zależy przede wszystkim od warunków syntezy żelu. Kserożele o składzie od 10 $SiO_2 \times H_2O$ do 5 $SiO_2 \times H_2O$ otrzymuje się w wyniku dehydratacji żelu krzemionkowego,
- agregacja cząstek koloidalnej krzemionki – zawiesina jednorodnych cząstek SiO_2 pod wpływem sił Van der Waalsa ulega koagulacji; dzieje proces ten można precyzyjnie regulować dodając do układu koagulantu.

Odpowiedni dobór parametrów syntezy takich, jak stężenie krzemionki, temperatura czy pH umożliwia regulację właściwości końcowego materiału (np. powierzchni właściwej, objętości porów) [7].

Ze względu na strukturę porowatą żele krzemionkowe dzielą się na trzy grupy [3]:

- szerokoporowate żele krzemionkowe – charakteryzują się powierzchnią właściwą rzędu 250-270 m^2/g, objętością porów ok. 0,7 cm^3/g i średnicą porów do 30 nm,
- średnioporowate żele krzemionkowe – ich powierzchnia właściwa jest rzędu 550-650 m^2/g, objętości porów ok. 1 cm^3/g i średnicą porów ok. 7 nm,
- wąskoporowate żele krzemionkowe – posiadają powierzchnię właściwą rzędu 600 m^2/g, objętości porów ok. 0,7 cm^3/g i średnim promieniu porów poniżej 7 nm.

Żele krzemionkowe stosowane są przede wszystkim do osuszania różnych produktów (pochłaniacze par olejów, pary wodnej, oparów w kuchniach domowych, pochłaniacze gazów w eksykatorach), osuszania powietrza, gazów przemysłowych, freonów. Silikażele jako związki obojętne chemicznie stosowane są również jako wypełniacze w przemyśle gumowym czy nośniki katalizatorów. Używane są także do rozdziału węglowodorów aromatycznych i alifatycznych, chromatograficznego rozdziału substancji organicznych, pochłaniania tlenków azotu i siarki. Do zalet żeli krzemionkowych należy niska temperatura regeneracji wynosząca około 150ºC, obojętność chemiczna, niskie koszty produkcji, niewrażliwość na temperatury dochodzące nawet do 900ºC i duża wytrzymałość mechaniczna. Ich największa wadą jest duża wrażliwość na wilgoć.

1.3. Uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe (OMS)

Mezoporowate uporządkowane adsorbenty krzemionkowe obejmują szeroką grupę nieorganicznych materiałów porowatych opartych na krzemionce. Możliwość uzyskania uporządkowanej i jednorodnej struktury porowatej w zakresie mezoporowatości jest o wiele szersza niż w przypadku innych adsorbentów. Materiały te charakteryzują się wysokim stopniem uporządkowania oraz dużymi możliwościami modyfikacji powierzchni, dzięki czemu świetnie sprawdzają się w roli adsorbentów. Na wzmożone zainteresowanie materiałami krzemionkowymi wpłynął również fakt, iż materiały te wykazują wysoką odporność hydrotermalną a metody ich syntezy cechują się dużą uniwersalnością [8].

W połowie lat 80-tych XX wieku, pracownicy firmy Mobil otrzymali materiały nazwane M41S [9-11]. Specyfika procesu syntezy tych związków dawała możliwość regulacji wielkości porów, gęstości rozmieszczenia centrów aktywnych oraz składu. Tradycyjne zeolity nie stwarzały takich możliwości. Bodźcem do poszukiwania nowych materiałów była potrzeba otrzymania adsorbentów dla związków wielkocząsteczkowych, co miało szczególne znaczenie w przemyśle paliwowym.

Materiały krzemionkowe MCM-41 (MCM – *Mobil Composition of Matter*) są pierwszymi zsyntetyzowanymi materiałami mezoporowatymi o uporządkowanej strukturze oraz najdokładniej zbadanymi i najlepiej poznanymi przedstawicielami rodziny związków M41S. Charakteryzują się one heksagonalnym ułożeniem cylindrycznych porów o wąskim rozkładzie średnicy oraz dużą wewnętrzną powierzchnią. Tym, co je odróżnia od tradycyjnych zeolitów jest wielkość porów, która czyni te materiały atrakcyjnymi jako adsorbenty, zwłaszcza dla cząstek o większych rozmiarach [8]. Pomimo faktu, iż budowa ścian materiałów MCM-41 jest amorficzna mają one budowę krystaliczną, co wynika z ich uporządkowanej i periodycznie powtarzającej się struktury [12].

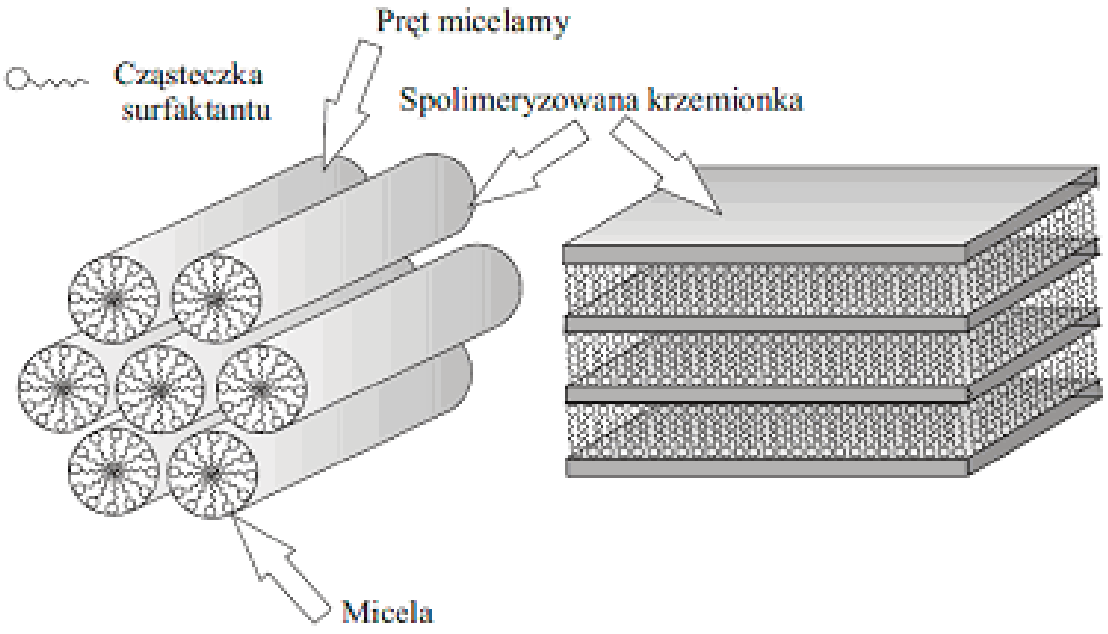
Mezoporowate materiały krzemionkowe MCM-48 mają trójwymiarową strukturę regularną (*Ia3d*). MCM-48 syntetyzowany jest przy wysokim stosunku krzem/surfaktant (0,65-1,5)

i w obecności innych niż surfaktant związków organicznych, np. metanolu, etanolu, 2-metylopropan-2-olu. Jako źródło krzemu stosowany jest tetraetoksysilan (TEOS) [12]. Mniej znanym przedstawicielem materiałów z grupy M41S jest MCM-50 o budowie lamelarnej.

Materiały z grupy M41S skupiły na sobie wiele uwagi z powodu rozmiaru posiadanych porów, które były nieosiągalne dla dotychczas używanych zeolitów. Jednak rozmiary te również były ograniczone, a ponadto cienkie ściany czyniły je termicznie niestabilnymi. Dlatego też, zrodziła się potrzeba syntezy materiałów o lepszych właściwościach, w szczególności lepszej stabilności mechanicznej i hydrotermalnej oraz większej średnicy porów umożliwiającej adsorpcję dużych cząstek, np. biomolekuł.

W 1998 roku, w wyniku zastąpienia surfaktantów używanych w procesie syntezy kopolimerami blokowymi, otrzymano nowoczesne związki określone wspólnym mianem SBA [13-15]. Jednym z najlepiej dotychczas zbadanych adsorbentów z tej grupy jest SBA-15 o heksagonalnej symetrii. Pomimo faktu, że zarówno MCM-41 jak i SBA-15 posiadają uporządkowanie heksagonalne, różnią się jednak budową: średnicą porów, grubością ścian, a co za tym idzie, również stabilnością.

Powierzchnia właściwa SBA-15 wyznaczona doświadczalnie jest nawet pięciokrotnie większa niż obliczona teoretycznie dla posiadanej przez niego wielkości porów i grubości ścian. Stąd wypływa wniosek, że w budowie SBA-15 oprócz heksagonalnie ułożonych mezoporów, znajdują się również pory o znacznie mniejszych rozmiarach rozproszone w całej objętości materiału i stanowiące ponad 70% jego powierzchni właściwej. Sugeruje się, że znaczna część tych mikroporów znajduje się w ścianach SBA-15 stanowiąc połączenia między uporządkowanymi porami głównymi [16].



Rys. 2. Budowa heksagonalnego MCM-41 (po lewej) oraz lamelarnego MCM-50 (po prawej) [12].

Grubsze ściany krzemionkowe są jedną z głównych cech odróżniających SBA-15 od materiału MCM-41 posiadającego ściany zdecydowanie cieńsze. Rozmiar porów oraz grubość ścian (wpływająca na zdecydowanie lepszą odporność hydrotermalną) mogą być dostosowywane po-

przez zmiany temperatury ogrzewania (35-140°C) oraz czasu prowadzenia reakcji syntezy (11-72 godz.) [13].

Innym przedstawicielem materiałów z grupy SBA jest SBA-16 o symetrii *Im3m*. Jest to porowate ciało stałe posiadające uporządkowanie sześcienne, w którym każda klatka połączona jest z innymi przez osiem małych szczelin, co tworzy wielokierunkową sieć mezoporów. Trójwymiarowa mezoporowata struktura wiąże się z większą dostępnością porów dla cząstek adsorbatu. Te cechy czynią SBA-16 atrakcyjnym materiałem mogącym znaleźć zastosowanie w adsorpcji, katalizie, rozdziale oraz immobilizacji biomolekuł [17].

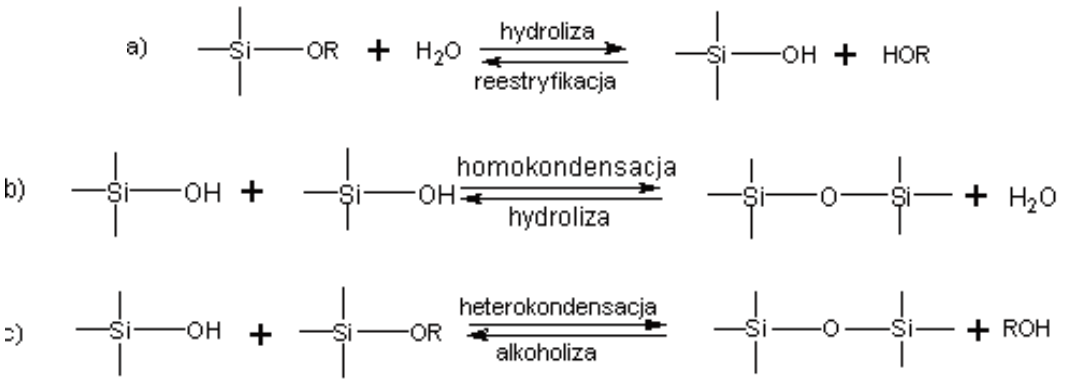
Oprócz wyżej omówionych materiałów mezoporowatych warto wspomnieć o innych grupach:

- **KIT-1** (*Korea Advanced Institute of Science and Technology Number 1*). Jego struktura składa się z trójwymiarowej sieci bardzo krótkich kanałów. Budową przypomina MCM-41, również proces jego syntezy jest zbliżony, jednak oprócz surfaktantu (chlorek heksadecylotrimetyloamoniowy) i źródła krzemu, dodaje się sól sodową kwasu etylenodiaminotetraoctowego (Na_4EDTA). KIT-1 został zsyntetyzowany po raz pierwszy przez Ryoo i współpracowników w 1997r [18]. Określany jest również jako LMU-1 (*Ludwig-Maximilians-Univesität)*.
- **FSM-16** (*Folded Sheet Silica*). W 1990 r. Yanagisawa i wsp. zsyntetyzowali mezoporowaty materiał, dzięki reakcji sodowej formy kanemitu z surfaktantami przy pH wynoszącym 8-9 [9]. Kanemit (wzór ogólny $NaHSiO_2 \times 3H_2O$) jest materiałem o budowie warstwowej, należy do surowców naturalnych, ale może być też otrzymywany sztucznie. Każda warstwa kanemitu zbudowana jest z rozgałęzionych łańcuchów złożonych z tetraedrów SiO_4, natomiast przestrzenie pomiędzy warstwami wypełniają kationy sodowe. FSM-16 otrzymywany jest w wyniku zastąpienia kationów sodu cząsteczkami surfaktanta. Wprowadzenie kationów alkilotrimetyloamoniowych ($C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$) pomiędzy warstwy kanemitu prowadzi do częściowej kondensacji warstw krzemianów i utworzenia trójwymiarowej sieci SiO_2. Fazę organiczną usunąć można poprzez kalcynację w wysokiej temperaturze, co pozwala na otrzymanie porowatej struktury krzemionkowej ze specyficzną powierzchnią właściwą wynoszącą nawet ponad 900 m^2/g i heksagonalnym rozmieszczeniem jednowymiarowych kanałów. Yanagisawa i wsp. dowiedli, że istnieje możliwość regulacji szerokości porów poprzez sililanowanie ścian oraz zmianę długości łańcucha alkilotrimetyloamoniowego [9]. Chen i wsp. stwierdzili, że warstwy kanemitu są najpierw wypełniane kationami surfaktantu, a następnie (przy pH silnie zasadowym) krzemionka rozpuszcza się powodując rozerwanie struktury kanemitu. W kolejnym etapie cząsteczki surfaktantu tworzą micele, na których obudowują się krzemiany, a kondensacja grup silanolowych wokół miceli prowadzi do powstania materiału FSM-16 [19].
- **HMS** (*Hexagonal Mesoporous Silica*). to heksagonalny mezoporowaty krzemian otrzymany przy użyciu niejonowego surfaktantu jako templatu. Materiał ten posiada ściany grubsze niż MCM-41, dzięki czemu posiada też lepszą stabilność hydrotermalną. Pinnavia i wsp. jako pierwsi otrzymali HMS w procesie wykorzystującym pierwszorzędowe aminy w środowisku wodnym i w obecności etanolu jako rozpuszczalnika. Ponadto udowodnili, że templat może zostać usunięty poprzez ekstrakcję gorącym etanolem [20].
- **MMS** (*Mesoporous Molecular Sieves*). Mezoporowate sita molekularne oznaczone tym symbolem są podobne do MCM-41, lecz są uporządkowane tylko w określonym zakresie. Kwon i wsp. otrzymali MMS dzięki użyciu H_2SiF_6 i kationowego templatu (CTMAX) lub niejonowych polioksyetylenoglikoli [21].

1.4. Synteza uporządkowanych materiałów krzemionkowych

Synteza mezoporowatych materiałów krzemionkowych oparta jest na procesie zol-żel, który składa się z następujących etapów:

- Hydroliza – seria odwracalnych reakcji hydrolizy grup alkoksylowych cząsteczek monomerów, co zobrazowano na Rysunku 3a;
- Kondensacja – polega na heterokondensacji grup alkoksylowych z silanolowymi lub homokondensacji grup silanolowych pochodzących od monomeru krzemionkowego. Przebieg tych reakcji został przedstawiony na Rysunku 3b i 3c;



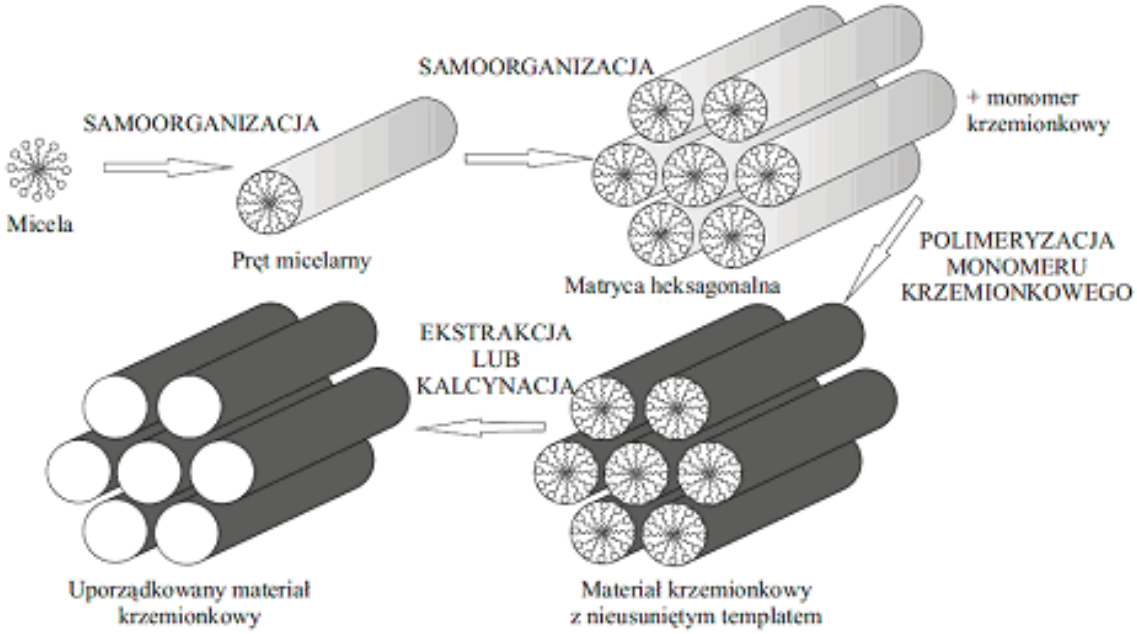
Rys. 3. Reakcje: a) hydrolizy, b) homokondensacji, c) heterokondesacji, zachodzące podczas polikondensacji w metodzie zol-żel [22].

- Żelowanie – proces przechodzenia zolu lub roztworu wielkocząsteczkowego w żel, czyli układ koloidowy, który utracił swoją pierwotną płynność wskutek wzajemnego oddziaływania cząstek zolu. W przypadku syntezy uporządkowanych materiałów krzemionkowych modyfikacja procesu zol-żel polega na zahamowaniu etapu żelowania poprzez zastosowanie pH silnie kwaśnego. Kwaśne pH sprzyja hydrolizie (następuje wzmożona produkcja grup hydroksylowych) zaś etap kondensacji jest spowalniany. W takich warunkach krzemionka może dokładnie obudowywać się na micelach utworzonych przez cząsteczki templatu, w wyniku czego możliwe jest otrzymanie struktur o dobrym uporządkowaniu;
- Starzenie – produkt otrzymany w wyniku żelowania jest ciałem stałym, jednak jego struktura wciąż się zmienia, co potwierdza m. in. zjawisko synerezy, czyli wydzielania się ośrodka dyspersyjnego z żelu. Proces ten ma duży wpływ na teksturę oraz porowatość produktu końcowego, dlatego ważne jest kontrolowanie warunków, w jakich przebiega starzenie [23];
- Suszenie – w trakcie suszenia usuwane są pozostałości alkoholu, wody i resztek monomeru, który nie przereagował w trakcie syntezy. Powoduje to stratę nawet 95% masy produktu i wiąże się ze zmniejszeniem struktury porowatej, a nawet zanikiem porowatości.

Metodę syntezy zol-żel łączy się z metodą odwzorowania (ang. *templating*), co pozwala na otrzymanie materiału o uporządkowanych, jednakowych porach. Proces ten polega na użyciu surfaktantów lub polimerów blokowych tworzących w odpowiednich warunkach micele, na których zachodzi polikondensacja monomerów krzemionkowych. Po zakończeniu procesu zol-żel następuje usunięcie matrycy w procesie ekstrakcji lub kalcynacji, a co za tym idzie, uzyskanie materiału o regularnych porach, rozmiarem odpowiadających rozmiarowi usuniętego templatu [22].

Proces tworzenia się mezofazy nie jest do końca wyjaśniony. Badacze firmy Mobil Oil zaproponowali dwa mechanizmy tworzenia się fazy ciekłokrystalicznej na przykładzie syntezy MCM-41 [24]:

- LCT (*Liquid Crystal Templating*) – mechanizm ten zakłada samoorganizację cylindrycznych micel w heksagonalną ciekłą strukturę, na której obudowuje się monomer krzemionkowy,
- drugi mechanizm zakłada, że polimeryzacja krzemionki następuje na przypadkowo ułożonych prętach micelarnych a następnie cylindryczne agregaty porządkują się tworząc w efekcie heksagonalną fazę ciekłokrystaliczną.



Rys. 4. Etapy powstawania uporządkowanego materiału krzemionkowego typu MCM-41 [25].

Dzięki uporządkowanej sieci porów materiały krzemionkowe mogą adsorbować wiele substancji fizycznie, jednak aby adsorpcja była efektywniejsza czyniono starania mające na celu wzbogacenie powierzchni tych materiałów grupami funkcyjnymi, które umożliwiałyby adsorpcję chemiczną. Dotychczas opracowano dwie główne metody modyfikacji powierzchni uporządkowanych materiałów krzemionkowych:

- współkondensacja – pozwala ona na modyfikację powierzchni już na etapie syntezy poprzez współkondensację tetraalkoksysilanów $(RO)_4Si$ z trialkoksyorganosilanami typu $(R'O)_3SiR$ (gdzie R oznacza rodnik organiczny) w obecności templatu [26, 27]. Metoda ta prowadzi do otrzymania materiału z grupami funkcyjnymi związanymi kowalencyjnie ze ścianami porów (*periodic mesoporous organosilicas* PMO's) i rozłożonymi zazwyczaj bardziej równomiernie niż w materiałach otrzymanych poprzez grafting. Jednak wraz ze zwiększaniem się stężenia $(R'O)_3SiR$ w mieszaninie reakcyjnej z reguły spada uporządkowanie materiału finalnego. Ponadto ilość organicznych grup funkcyjnych, które wiązane są z powierzchnią jest niższa niż wynikałoby to ich stężenia w mieszaninie wyjściowej, co związane jest z faworyzowaniem procesu homokondensacji [28],
- grafting – polega na kowalencyjnym wiązaniu grup funkcyjnych z grupami silanolowymi obecnymi na powierzchni materiałów krzemionkowych [29]. Proces ten zachodzi głównie poprzez reakcje organosilanów $(R'O)_3SiR$ z wolnymi grupami silanolowymi obecnymi na powierzchni porów. W tej metodzie uporządkowana struktura materiału wyjściowego zostaje zachowana, jednak objętość porów ulega zmniejszeniu (stopień

zmniejszenia objętości porów zależy od wielkości grup funkcyjnych oraz ich ilości na powierzchni) [28]. Metoda ta jest bardziej czasochłonna niż współkondensacja [30] jednak materiały otrzymane w ten sposób cechują się lepszym uporządkowaniem niż te, które zostały otrzymane przez współkondensację.

Gama grup funkcyjnych, jakie można umieścić na powierzchni materiałów krzemionkowych jest bardzo szeroka. Dotychczas otrzymano SBA-15 modyfikowane m.in. grupami: aminowymi i aminopropylowymi [31-33], tiolowymi [32-35], winylowymi [32], sulfonowymi [33] i fenylowymi [32]. Możliwości funkcjonalizacji powierzchni materiałów krzemionkowych opisano obszerniej w pracy Hoffmanna i wsp. [28].

2. Zastosowanie uporządkowanych materiałów krzemionkowych w adsorpcji i katalizie

Właściwości końcowe uporządkowanych materiałów mezoporowatych takie, jak powierzchnia właściwa, rozmiar porów i ich uporządkowanie mogą być regulowane już w trakcie syntezy, co stwarza olbrzymie możliwości, szczególnie jeżeli chodzi o projektowanie ich struktury porowatej czy funkcjonalizację powierzchni. Funkcjonalizacja pozwala na wbudowanie w strukturę materiału krzemionkowego niemal każdego rodzaju ugrupowań. Możliwe jest również rozproszenie nanocząstek różnych metali w strukturze porowatej materiału, co ma istotne znaczenie w przypadku wykorzystania ich jako katalizatorów. Odkrycie uporządkowanych materiałów mezoporowatych o wysoce uporządkowanej strukturze oraz dużej powierzchni właściwej rozszerza potencjalne możliwości zastosowania adsorbentów w wielu nowoczesnych dziedzinach nauki i technologii [16].

2.1. Adsorpcja

W związku z ciągłym zaostrzaniem dopuszczalnych limitów emisji zanieczyszczeń, przemysł został zmuszony do ulepszania technologii pozwalających na usuwanie zanieczyszczeń z wody i gazów poprodukcyjnych. Dwie główne stosowane do tego celu metody to adsorpcja i rozdział za pomocą membran. Dzięki nim udaje się z powodzeniem usuwać np. takie związki chemiczne, jak SO_2, NO_x oraz lotne związki organiczne [36].

Zhao i wsp. dowiedli, że materiały MCM-41 zatrzymują lotne związki organiczne, takie jak benzen, czterochlorek węgla czy *n*-heksan znacznie lepiej niż dotychczas stosowane adsorbenty np. zeolity i węgle aktywne [37]. Ueno i wsp. badali przydatność materiałów SBA-15 i SBA-16 do adsorpcji benzenu, toluenu i ksylenu. Wyniki tych badań wskazują, że wymienione materiały mają lepszą selektywność dla benzenu niż dla toluenu i ksylenu [38]. W 2002 przedstawili konstrukcję mikrofluidalnego urządzenia, które zawiera sproszkowany uporządkowany mezoporowaty materiał krzemionkowy i ma służyć do wykrywania mieszaniny benzenu, toluenu i *o*-ksylenu. Urządzenie to wykrywa benzen na poziomie już ok. 100 ppb [39].

Mezoporowate materiały używane do oczyszczania wody z zanieczyszczeń zarówno antropogenicznych, jak i naturalnych powinny spełniać kilka głównych kryteriów. Wymagania stawiane przed takim materiałem to przede wszystkim: sprawny rozdział, szybka kinetyka reakcji, wysoka pojemność i selektywność oraz możliwość łatwej regeneracji.

Duża szybkość reakcji wiąże się z oczyszczeniem większych ilości wody we względnie krótkim czasie. Duża pojemność pozwala na użycie małych ilości adsorbenta, a jego selektywność wyklucza adsorpcję związków nieszkodliwych z zanieczyszczonej wody. Możliwość regeneracji materiałów mezoporowatych pozwala na ich ponowne użycie [8].

Już w czasach starożytnych człowiek wykorzystywał unikalne właściwości metali, np. trwałość, ciągliwość i przewodnictwo. Procesy wydobywcze oraz szeroko rozpowszech-

nione wykorzystanie produktów zawierających metale doprowadziło do potrzeby odzyskiwania ich z depozytów geologicznych niemal każdego krańca Ziemi. Taka sytuacja doprowadziła do wzrostu zawartości wielu metali w ekosystemach wodnych i naziemnych na całym świecie. Warto pamiętać o tym, że niektóre metale wykazują wysoką toksyczność wobec roślin i zwierząt, dlatego też zrodziła się potrzeba syntezy materiałów, które byłyby przydatne do usuwania zanieczyszczeń.

Liu i wsp. zaprojektowali adsorbent dla rtęci wykorzystując metodę posyntezowej funkcjonalizacji materiału MCM-41 grupami merkaptopropylowymi [45]. Pojemność sorpcyjna tego materiału dla rtęci wynosiła 505 mg/g a oczyszczana przez niego woda spełniała wymagania stawiane wodzie pitnej [8].

Materiały mezoporowate wzbogacone grupami organicznymi są dobrymi adsorbentami dla kationów metali ciężkich, np. Pb^{2+} [41,42], Cd^{2+} [41-43], Cu^{2+} [42-44], Zn^{2+} [42,43], Cr^{3+} [43], Ni^{2+} [42,43], Hg^{2+}, [45].

Metale toksyczne takie, jak arsen i chrom tworzą w wodach gruntowych i ściekach przemysłowych aniony tlenowe. Liu i wsp. opracowali selektywny adsorbent dla tych jonów otrzymywany na drodze posyntezowej funkcjonalizacji nanoporowatej krzemionki N-(2-etyloamino)-3-propyloamino-trimetoksysilanem i traktowaniu otrzymanego produktu roztworami soli Cu(II). Adsorbent ten jest selektywny dla chromianów i arsenianów nawet w obecności konkurencyjnych anionów siarczanowych. Niestety w warunkach kwasowych, jakie panują w wodach, w których odnotowano zanieczyszczenia wymienionymi anionami tlenowymi, etylenodiaminowe grupy funkcyjne ulegają protonacji i w związku z tym mogą uwalniać toksyczne jony Cu^{2+} [46]. Yoshitake i wsp. zsyntetyzowali sorbent dla anionów tlenowych poprzez funkcjonalizację materiałów z grup SBA i MCM grupami aminowymi. Przydatność tego adsorbenta była oceniana w warunkach kwasowych, a protonowane aminy wykazały sprawną adsorpcję chromianów i arsenianów bez ryzyka powstania zanieczyszczeń jonami Cu^{2+} [47].

W związku z dużą toksycznością i trwałością radionuklidów obecnych w środowisku naturalnym powstała konieczność ich szybkiej i skutecznej izolacji. Ju i wsp. udoskonalili adsorbenty anionowe przez współkondensację prowadzącą do funkcjonalizacji nanoporowatej krzemionki grupami aminowymi, butyloaminowymi oraz zawierającymi guanidynę. Materiały te wykazały dużą pojemność sorpcyjną dla anionowych kompleksów toru w warunkach silnie kwasowych. Ponadto charakteryzowały się one lepszą selektywnością dla toru z roztworów zawierających tor i uran niż do tej pory dostępne żywice jonowymienne posiadające czwartorzędowe grupy aminowe [48]. Lin i wsp. opisali syntezę nanoporowatego adsorbenta wykorzystywanego do selektywnego usuwania cezu z zanieczyszczonych wód gruntowych [49]. Przez immobilizację miedzi kompleksami żelazocyjankowymi i z użyciem powierzchni sfunkcjonalizowanej grupami etylenodiaminowymi wyizolowano cez z roztworów wieloskładnikowych zawierających nadmiar sodu i potasu [8].

Wykorzystanie adsorbentów nanoporowatych nie ogranicza się jedynie do adsorpcji metali, równie dobrze spisują się one w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych. Inumaru i wsp. zsyntetyzowali nanoporowatą krzemionkę sfunkcjonalizowaną grupami oktylosilanolowymi, która charakteryzuje się dobrą skutecznością w usuwaniu nonylofenolu z wody [50]. Materiał ten wykazuje lepszą pojemność sorpcyjną dla nonylofenolu niż konwencjonalne węgle aktywne. Nanoporowaty materiał krzemoorganiczny posiadający wysokie powinowactwo do fenolu został otrzymany przez Markowitza i współpracowników [51]. Adsorbent zawierający dietylofenylowe grupy mostkujące wykazuje lepszą pojemność dla *p*-nitrofenolu, *p*-chlorofenolu i *p*-metylofenolu niż krzemionka posiadająca etylenowe grupy mostkujące. Regeneracja takiego adsorbenta może być wykonana poprzez przemycie etanolem. Nie zaobserwowano spadku

właściwości sorpcyjnych po cyklu obejmującym adsorpcję i desorpcję, co umożliwia jego ponowne użycie a co za tym idzie zmniejsza koszty użytkowania.

Szczególnie interesujące jest usuwanie zanieczyszczeń organicznych za pomocą materiałów nanoporowatych zawierających surfaktanty w roli templatu. Technika ta została po raz pierwszy opisana przez Denoyel'a i Rey'a [52]. Udokumentowali oni usuwanie 3-chlorofenolu przez materiał MCM-41 syntetyzowany z użyciem surfaktantów kationowych takich, jak: dodecylotrimetyloamoniowego, tetradecylotrimetyloamoniowego oraz heksadecylotrimetyloamoniowego. Analiza za pomocą spektroskopii w podczerwieni wykazała, że surfaktant nie zostaje wymyty z materiału aż do momentu, kiedy zostaje zastąpiony cząstkami chlorofenolu przy wysokim stężeniu równowagowym. Surfaktanty z dłuższymi łańcuchami wykazują wyższą pojemność sorpcyjną przy niskich stężeniach chlorofenolu [8].

Dzięki funkcjonalizacji materiałów mezoporowatych możliwa jest adsorpcja na nich biomolekuł. Cząsteczki białek mogą ulegać adsorpcji w kanałach SBA-15, dzięki czemu są stabilne nawet w warunkach, w których uległyby denaturacji w roztworze. Immobilizowany w ten sposób cytochrom c zachowuje swoje właściwości utleniająco-redukujące nawet przez kilka miesięcy [16]. Bilirubina jest jednym z głównych metabolitów hemoglobiny, który może być uwalniany do krwi podczas rozpadu krwinek czerwonych [53]. Zbyt duże stężenie bilirubiny we krwi powoduje jej odkładanie się w tkankach włączając w to tkankę mózgową i może powodować uszkodzenia mózgu a nawet śmierć [54]. Dlatego konieczne jest opracowanie adsorbenta, który byłby w stanie selektywnie usuwać bilirubinę z krwi. Tang i wsp. użyli do tego celu SBA-15 modyfikowanego grupami aminopropylowymi [55]. Basaldella i wsp. badali adsorpcję cefaleksyny na SBA-15 modyfikowanym grupami aminowymi i sulfonowymi oraz jej uwalnianie do roztworów wodnych [56]. Tak otrzymany materiał uwalnia zaadsorbowaną cefaleksynę nawet 30 godzin, zatem może być z powodzeniem użyty w kontrolowanym uwalnianiu leków.

2.2. Kataliza

Dzięki pożądanym właściwościom takim, jak duża odporność hydrotermalna oraz duża powierzchnia właściwa, a co za tym idzie wysoka pojemność sorpcyjna, mezoporowate materiały krzemionkowe znalazły również zastosowanie jako nośniki katalizatorów. Materiały czystokrzemionkowe są praktycznie bezużyteczne jako katalizatory, ponieważ nie wykazują kwasowości ani właściwości utleniająco-redukujących. Zatem aby otrzymać aktywny katalizator mezoporowaty należy poddać go wcześniejszemu przygotowaniu, co może być realizowane m. in. poprzez [57]:

- dodanie pojedynczych atomów metali, np. glinu dla reakcji katalizowanych kwasami, cyny lub niobu dla reakcji utleniania [58, 59],
- modyfikacje tlenkami metali, np. tlenkiem molibdenu używanym w metatezie [60, 61],
- immobilizację organicznych, metalicznych lub metaloorganicznych kompleksów na powierzchni materiału krzemionkowego [62, 63].

Z uwagi na fakt, iż tematyka ta jest bardzo rozległa niniejsza praca oprze się wyłącznie na przykładach wykorzystania w katalizie materiałów z grupy SBA-15.

Materiały z grupy SBA-15 zostały użyte między innymi w reakcji epoksydacji olefin za pomocą nadtlenku wodoru. H_2O_2 jest idealnym utleniaczem dla tej reakcji z uwagi na dużą aktywność oraz fakt, iż jedynym produktem ubocznym jego rozkładu jest woda [64-66]. Epoksydacja olefin za pomocą nadtlenku wodoru wiązała się dotychczas z użyciem metali przejściowych oraz silnie zasadowych warunków, co nie było przyjazne dla środowiska oraz powodowało problemy z odzyskiwaniem katalizatora [67]. Yuan i wsp. wykorzystali SBA-15 jako nośnik dla katalizatora będącego cieczą jonową (stopiona sól), używanego w reakcji epoksyda-

cji olefin z wykorzystaniem nadtlenku wodoru [68]. Ciecze jonowe są szeroko stosowane jako katalizatory w szeregu reakcji głównie w dziedzinie chemii organicznej, jednak w przemyśle najczęściej stosuje się katalizę heterogeniczną z uwagi na łatwość oddzielenia katalizatora. Dlatego też zrodziła się potrzeba obsadzenia cieczą jonową odpowiedniego ciała stałego pełniącego rolę nośnika. Idealnym kandydatem okazały się materiały krzemionkowe, głównie dlatego, iż wykazują dużą odporność [48].

W celu użycia materiałów SBA-15 w katalizie wzbogaca się również ich powierzchnię w atomy metali, które zmieniają właściwości wyjściowego materiału, np. włączenie atomów glinu powoduje utworzenie się centrów kwasowych Lewisa oraz Brönsteda na powierzchni otrzymanego Al/SBA-15 [69], dzięki czemu staje się on atrakcyjny jako stały katalizator. Syntezę takich materiałów można przeprowadzić dwiema drogami: przez włączanie atomów metali już na etapie syntezy (współkondensacja) lub przez modyfikacje gotowego materiału krzemionkowego. Od tego, która droga zostanie wybrana zależą właściwości strukturalne i fizykochemiczne otrzymanego katalizatora. Ma i wsp. badali wpływ metody syntezy na właściwości Al/SBA-15 oraz jego aktywność katalityczną w reakcji alkilacji fenolu metodą Friedla-Craftsa [70]. Ten sam zespół badawczy zsyntetyzował Al/SBA-16, który został przez nich użyty do *tert*-butylacji fenolu [71]. Hu i wsp. otrzymali materiał SBA-15 wzbogacony atomami kobaltu i wykorzystali go do degradacji fenolu w roztworach wodnych [72]. Kobalt w tak otrzymanym materiale znajdował się zarówno na powierzchni jak i we wnętrzu porów w postaci Co_3O_4. Istnieje również możliwość wprowadzenia na powierzchnię materiału krzemionkowego jednocześnie dwóch lub trzech heteroatomów, co skutkuje jeszcze lepszą poprawą aktywności i wydajności tak otrzymanego katalizatora w porównaniu do katalizatora tradycyjnie stosowanego w danej metodzie. Na przykład Calleja i wsp. [73] wykazali, że otrzymany przez nich Cr/Al-SBA-15 wykazuje czterokrotnie większą aktywność niż dotychczas stosowany katalizator Philipsa (Cr/SiO_2) [74]. Włączenie cezu do materiałów SBA-15 napotyka trudności ze względu na jego słabe powinowactwo do krzemianów. Jednak synteza bimetalicznego materiału Ce/Fe-SBA-15 o różnym stosunku cezu do żelaza nie napotyka większych trudności, co zostało dowiedzione przez Zhang i wsp. [75]. Bimetaliczny materiał Pt/Pd-SBA-15 został otrzymany przez Liu i wsp. [76]. Materiał ten z powodzeniem został użyty w roli katalizatora w reakcji redukcji nitrobenzenu do aniliny.

Mezoporowate materiały krzemionkowe z uwagi na stosunkowo duży rozmiar porów mogą również zostać użyte w biokatalizie. Przykładem może być immobilizacja lakkazy na SBA-15. Lakkaza jest enzymem obecnym w niektórych gatunkach grzybów, np. *Pleurotus sajor-caju* i wykazującym aktywność między innymi w procesach utleniania. Niestety enzym ten wykazuje niską stabilność, w związku z czym istnieje konieczność jego immobilizacji przed użyciem w biokatalizie. Salis i wsp. wzbogacili powierzchnię SBA-15 grupami aminowymi poprzez reakcję z 3-aminopropyltrimetoksysilanem, następnie otrzymany produkt poddano reakcji z aldehydem glutarowym i na tak zmodyfikowanym materiale dokonano immobilizacji lakkazy [77].

Kolejną modyfikacją, jakiej mogą zostać poddane mezoporowate materiały krzemionkowe jest naniesienie na ich powierzchnię kwasów tlenowych zawierających w swojej budowie atom lub atomy metalu (ang. *heteropoly acids*, HPA). Kwasy te są wykorzystywane w katalizie z uwagi na ich łatwą dostępność oraz bardzo dużą trwałość zarówno w roztworze, jak i stanie stałym. Niestety mają one małą powierzchnię właściwą (mniejszą niż 100 m^2/g) i dlatego istnieje konieczność nanoszenia ich na porowatą substancję pełniącą rolę nośnika. Używano do tego celu węgli aktywnych, żywic jonowymiennych oraz porowatych materiałów krzemionkowych [78] i to właśnie te ostatnie okazały się najodpowiedniejsze, ponieważ są obojętne wobec HPA. Początkowo rolę nośnika pełnił materiał MCM-41 jednak został on zastąpiony za pomocą SBA-15 ze względu na lepszą odporność hydrotermalną. Kwasy posiadające atomy metali obsadzone

na SBA-15 znajdują zastosowanie w wielu reakcjach z dziedziny chemii organicznej, np. Satish Kumar i wsp. wykorzystali tak otrzymany katalizator w reakcji *tert*-butylacji fenolu [79].

4. Podsumowanie

Uporządkowane mezoporowate materiały oparte na krzemionce stanowią niezwykle interesującą grupę materiałów porowatych z uwagi na liczne zalety predestynujące ich zastosowania w adsorpcji i katalizie. Do zalet tych należą m.in. rozwinięta powierzchnia właściwa, obecność uporządkowanych mezoporów o rozmiarach do 30nm i duża stabilność hydrotermalna. W połączeniu z łatwą funkcjonalizacją powierzchni wieloma grupami funkcyjnymi oraz możliwością wprowadzenia nanocząstek metali daje to możliwość precyzyjnej regulacji właściwości końcowego materiału, często nawet już na etapie syntezy.

Przedstawione w niniejszej pracy liczne przykłady zastosowania uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych jako adsorbentów i nośników katalizatorów uwidaczniają olbrzymie zainteresowanie nimi wielu ośrodków badawczych na świecie. Użycie tych materiałów w skali półprzemysłowej i przemysłowej wydaje się być kwestią czasu; najpoważniejszą barierą jest wciąż wysoka cena w porównaniu z innymi grupami materiałów porowatych takimi jak węgle aktywne czy zeolity.

Podziękowania

Autorzy pragną podziękować Ministerstwu Nauki i Szkolnictwa Wyższego za finansowanie badań nad uporządkowanymi mezoporowatymi materiałami krzemionkowymi w ramach grantu N N204 111135.

Literatura

[1] IUPAC, *Recommendations for the characterization of porous solids*, *Pure Appl. Chem*., **66** (1994) 1739-1758
[2] IUPAC Reporting Physisorption Data, *Pure Appl. Chem*., **57** (1985) 603J
[3] Z. Sarbak, *Adsorpcja i adsorbenty – Teoria i zastosowanie*, Wydawnictwo Naukowe UAM, 2000
[4] J. Ościk, *Adsorpcja*, PWN, Warszawa, 1983
[5] W.A. Weil, *Research*, **3** (1950) 605
[6] E.A. Hauser, *J. Phys. Coll. Chem.*, **55** (1951) 605
[7] R.K. Iler, *The chemistry of silica*, John Wiley & Sons, New York 1979
[8] M.C. Burleigh, S. Dai, *Functonalized nanoporous adsorbents for enviromental remediation*, in: *Nanoporous Materials: Science and Engineering* (G.Q. Lu, X.S. Zhao, Eds.), Imperial College Press, Londyn 2004
[9] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn*., **63** (1990) 988
[10] J.C. Vartuli, W.J. Roth, T.F. Degnan Jr., *Mesoporous Materials (M41S): From Discovery to Application*, in: *Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology* (J.A. Schwarz, C.I. Contescu, K. Putyera, Eds.), **3** (2004) 1797
[11] (a) C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature,* **359** (1992) 710, (b) J.S. Beck, J.C. Vertuli, J.W. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10834
[12] I. Nowak, M. Ziółek, *Mezoporowate sita molekularne – synteza, charakterystyka, właściwości fizykochemiczne i katalityczne*, w: *Biblioteka Wiadomości Chemicznych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław 2001, str. 5-88
[13] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B. Chmelka, G.D. Stucky, *Science,* **279** (1998) 548
[14] D.Y. Zhao, Q.S. Huo, J.L. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.,* **120** (1998) 6024
[15] C.G. Goltner, S. Henke, M.C. Weissenberger, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **37** (1998) 613

[16] C. Yu, B. Tian, X. Liu, J. Fan, H. Yang, D. Zhao, *Advances in mesoporous materials templated by nonionic block copolymers*, in: *Nanoporous Materials: Science and Engineering* (G.Q. Lu, X.S. Zhao, Eds.), Imperial College Press, London 2004
[17] R.M. Grudzień, B.E. Grabicka, M, Jaroniec, *Appl. Surf. Sci.,* **253** (2007) 5660-5665
[18] R. Ryoo, J.M. Kim, C.H. Shin, J.Y. Lee, in: *Progress in Zeolite and Microporous Materials* (H. Chon et al., Eds.), Elsevier Science B.V., Amsterdam 1997, *Stud. Surf. Sci. Catal*., **105** (1997) 45
[19] C.-Y. Chen, S.-Q. Xiao, M.E. Davis, *Micropor. Mater*., **4** (1995) 1
[20] P.T. Tanev, T.J. Pinnavia, *Science*, **267** (1995) 865
[21] O.-Y. Kwon, S.-Y. Jeong, J.-K. Suh, S.-W. Choi, J.M. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc*., **18** (1997) 663
[22] M. Barczak, A. Dąbrowski, *Wiad. Chem.*, **62** (2008)
[23] D.A. Loy, J.H. Small, K.A. DeFriend, K.V. Wilson Jr., M. Minke, B.M. Baugher, C.R. Baugher, D.A. Schneider, K.J. Shea, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **847** (2005) 99
[24] J.C. Vartuli, C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, A.S. Chu, S.B. McCullen, I.D. Johnson, E.W. Sheppard, *Chem. Mater.*, **6** (1994) 2070-2077
[25] J. Choma, H. Grajek, W. Burakiewicz- Mortka, M. Kloske *Badania fizykochemicznych właściwości niemodyfikowanych i modyfikowanych nanoporowatych adsorbentów krzemionkowych*, *Ochrona Środowiska*, **28** (2006) 3-22.
[26] S.L. Burkett, S.D. Sims, M. Mann, *Chem. Commun.,* (1996) 1367-1368
[27] J.D. Macquaire, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.,* (1996) 1961-1962
[28] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **45** (2006) 3216-3251
[29] X.S. Zhao, G.Q. Lu, *J. Phys. Chem. B,* **102** (1998) 1556-1561
[30] A.S. Maria Chong, X.S. Zhao, *J. Phys. Chem. B,* **107** (2003) 12650-12657
[31] T. Tang, Y. Zhao, Y. Xu, D. Wu, J. Xu, F. Deng, *Appl. Surf. Sci.,* **257** (2011) 6004-6009
[32] M. Barczak, A. Dąbrowski, S. Pikus, J. Ryczkowski, P. Borowski, M. Kozak, *Adsorption,* **16** (2010) 457-463
[33] E.I. Basaldella, M.S. Legnoverde, *J. Sol-Gel Sci. Technol.,* **56** (2010) 191-196
[34] A. Walcarius, M. Etienne, B. Lebeau, *Chem. Mater.,* **15** (2003) 2161-2173
[35] A.M. Liu, K. Hidajat, S. Kawi, D.Y. Zhao, *Chem. Commun,* (2000) 1145-1146
[36] G.Q. Lu, X.S. Zhao, *Nanoporous materials – an overview*, in: *Nanoporous Materials: Science and Engineering* (G.Q. Lu, X.S. Zhao, Eds.), Imperial College Press, Londyn 2004
[37] X.S. Zhao, Q. Ma, G.Q.M. Lu, *Energy Fuels*, **12** (1998) 1051-1054
[38] Y. Ueno, A. Tate, O. Niwa, H. Szhou, T. Yamada, I. Honma, *Anal. Bioanal. Chem.*, **382** (2005) 804-809
[39] Y. Ueno, T. Horiuchi, M. Tomita, O. Niwa, H.-S. Zhou, T. Yamada, I. Honma, *Anal. Chem*., **74** (2002) 5257-5262
[40] X. Feng, G.E. Fryxell, L.Q. Wang, A.Y. Kim, J. Liu, K.M. Kemner, *Science,* **276** (1997) 923-926
[41] L. Hajiaghababaei, A. Badiei, M. Reza Ganiali, S. Heydari, Y. Khaniani, G.M. Ziarani, *Desalin.*, **266** (2011) 182-187
[42] J. Aguado, J.M. Arsuaga, A. Arencibia, M. Lindo, V. Gascon, *J. Hazard. Mater.*, **163** (2009) 213-221
[43] Y. Zhao, Q. Gao, T. Tang, Y. Xu, D. Wu, *Mater. Lett.*, **65** (2011) 1045-1047
[44] E. Da'na, A. Sayari, *Chem. Eng. J.*, **166** (2011) 445-453
[45] J. Aguado, J.M. Arsuaga, A. Arencibia, *Micropor. Mesopor. Mater.,* **109** (2008) 513-524
[46] G.E. Fryxell, J. Liu, T.A. Hauser, Z.M. Nie, K.F.Ferris, S. Mattigod, M.L. Gong, R.T. Hallen, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 2148-2154
[47] H. Yoshitake, T. Yokoi, T. Tatsumi, *Chem. Mater.*, **14** (2002) 4603-4610
[48] Y.H. Ju, O.F. Webb, S. Dai, J.S. Lin, C.E. Barnes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39** (2000) 550-553
[49] Y.H. Lin, G.E. Fryxell, H. Wu, M. Engelhard, *Environ. Sci. Technol.*, **35** (2001) 3962-3966
[50] K. Inumaru, J. Kiyoto, S. Yamanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (2000) 903-904
[51] M.C. Burleigh, M.A. Markovitz, M.S. Spector, B.P. Gaber, *Environ. Sci. Technol.*, **36** (2002) 2515-2518
[52] R. Denoyel, E.S. Rey, *Langmuir*, **14** (1998) 7321-7323
[53] G. Jin, Q.Z. Yao, S.Z. Zhang, L. Zhang, *Mater. Sci. Eng,* **C28** (2008) 1480-1488
[54] Y. Andreu, M. Ostra, C. Ubide, J. Galban, S. Marcos, J. Castillo, *Talanta,* **57** (2002) 343-353
[55] T. Tang, X. Li, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, J. Xu, F. Deng, *Colloids Surf. B,* **84** (2011) 571-578
[56] E.L. Basadella, M.S. Legnoverde, *J. SolGel Sci. Technol.,* **56** (2010) 191-196
[57] R.M. Martin-Aranda, J. Čejka, *Top. Catal,* **53** (2010) 53:141–153

[58] I. Nowak, A. Feliczak, I. Nekoksova, J. Čejka, *Appl Catal A,* **321** (2007):40
[59] M. Boronat, P. Concepcion, A. Corma, M.T. Navarro, M. Renz, S.Valencia, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11** (2009) 2876
[60] T. Oikawa, T. Ookoshi, T. Tanaka, T. Yamamoto, M. Onaka, *Micropor. Mesopor. Mater*, **74** (2004) 93
[61] J. Aguado, J.M. Escola, M.C. Castro, B. Paredes, *Appl. Catal. A: Gen.,* **284** (2005) 47
[62] J.A. Melero, R. van Grieken, G. Morales, *Chem Rev*, **106** (2006) 3790
[63] J.M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J.M. Marinas, A.A. Romero *Chem. Sus. Chem.*, **2** (2009)18
[64] P.T. Anastas, L.B. Bartlett, M.M. Kirchoff, T.C. Williamson, *Chemische Technik,* **24** (1994) 38
[65] *Catalytic Oxidation with Hydrogen Peroxide as Oxidant* (G. Strukul, Ed.)*,* Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992
[66] *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives* (C.W. Jones, Ed.), RSC, London, 1999
[67] R. Sheldon, *Green Chem.,* **2** (2000) G1
[68] C. Yuan, Z. Huang, J. Chen, Catal. Commun., **24** (2012) 56-60
[69] S. Sumika, Y. Oumi, T. Uozumi, T. Sano, *J. Mater. Chem.,* **11** (2001) 1111
[70] J. Ma, L.S. Qiang, J.F. Wang, X.B. Tang, D.Y. Tang, *J. Porous Mater.*, **18** (2011) 607-614
[71] J. Ma, L.S. Qiang, J.F. Wang, D. Tang, X.B.Tang, *Catal. Lett.,* **141** (2011) 356-363
[72] L. Hu, X. Yang, S. Dang, *Apel. Catal. B: Environ.*, **102** (2011) 19-26
[73] G. Calleja, J. Aguado, A. Carraro, J. Moreno, *Appl. Catal. A: Gen*., **316** (2007) 22
[74] Y. Hang, F. Gao, H. Wan, C. Wu, Y. Kong, X. Wu, B. Zhao, L. Dong, Y. Chen, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **113** (2008) 393-401
[75] Y. Zhang, F. Gao, H. Wan, C. Wu, B. Zhao, L. Dong, Y. Chen, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **113** (2008) 393-401
[76] C. Liu, R. Tan, N. Yu, D. Yin, *Micropor. Mesopor. Mater.,* **131** (2010) 162-169
[77] A. Salis, M. Pisano, M. Monduzzi, V. Solina, E. Sanjust, *J. Molec. Catal. B: Enzymatic*, **58** (2009) 175-180
[78] Á. Molnar, T. Beregszászi, Á. Fudala, B. Török, M. Rózsa-Tarjáni, I. Kiricsi, in: *Supported Reagents and Catalysts in Chemistry* (B.K. Hodnett, A.P. Kybett, J.H. Clark, K. Smith, Eds.), The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1998) 25
[79] G. Satish Kumar, M. Vishnuvarthan, M. Palanichamy, V. Murugesan, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, **260** (2006) 49-55

Sylwia PASIECZNA-PATKOWSKA,
Tomasz OLEJNIK

Zakład Technologii Chemicznej, Wydział Chemii,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
Pl. M. Curie-Skłodowskiej, 20-031 Lublin
sylwia.pasieczna@poczta.umcs.lublin.pl

Rozdział 4

BADANIA WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH MODYFIKOWANYCH GRUPAMI AMINOWYMI MEZOPOROWATYCH MATERIAŁÓW KRZEMIONKOWYCH

Streszczenie

Niniejszy artykuł stanowi krótki przegląd metod syntezy oraz badań fizykochemicznych materiałów krzemionkowych niemodyfikowanych, modyfikowanych grupami aminowymi oraz domieszkowanych niklem. Opis charakterystyki fizykochemicznej modyfikowanych grupami aminowymi materiałów krzemionkowych oparto na wynikach badań własnych.

1. Wprowadzenie

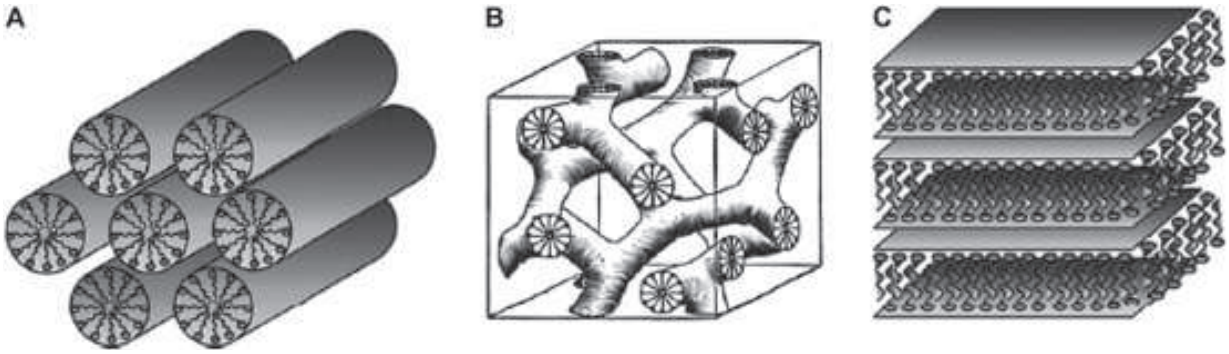
Od czasu wprowadzenia pojęcia „sita molekularne" i syntezy pierwszych mezoporowatych krzemionkowych sit molekularnych, nauka i praktyczne zastosowanie tych materiałów przeżyły niezmiernie intensywny rozwój. Literatura opisująca właściwości i zastosowanie uporządkowanych mezoporowatych adsorbentów krzemionkowych jest bardzo bogata. Można w niej znaleźć wyniki dokładnych badań materiałów krzemionkowych jako nowoczesnych adsorbentów i katalizatorów, na których powierzchni mogą zachodzić procesy sorpcyjne i katalizowane reakcje chemiczne, bardzo trudne lub niemożliwe do przeprowadzenia bez ich udziału. Specyficzne właściwości fizykochemiczne tych adsorbentów powodują, że katalizując reakcje chemiczne, umożliwiają ich prowadzenie w niskich temperaturach i pod niskim ciśnieniem, co pozwala na zmniejszenie kosztów procesu technologicznego. Możliwość precyzyjnej syntezy tych adsorbentów pozwala uzyskiwać ściśle określone wymiary porów i zapewnia ich dużą jednorodność. Pozwala to uniknąć ograniczeń sterycznych, występujących w przypadku innych grup katalizatorów (adsorbentów), w których centra aktywne znajdują się w niedostępnych dla reagentów porach wewnątrz przestrzeni adsorpcyjnej. Znaczący postęp w badaniach dotyczących zastosowania uporządkowanych adsorbentów krzemionkowych w katalizie chemicznej związany jest z nanoszeniem na powierzchnię tych adsorbentów związków kompleksowych. Przyłączenie do powierzchni różnych ligandów umożliwia otrzymanie materiałów o pożądanych właściwościach fizykochemicznych.

2. Rodzaje mezoporowatych materiałów krzemionkowych, ich synteza i modyfikacje

Mezoporowate materiały krzemionkowe przyciągają zainteresowanie w ostatnich latach ze względu na ich wykorzystanie w katalizie jako nośniki, do rozdzielania różnych związków, jako nośniki, czy w urządzeniach optycznych. Stosowanie oligomerów i polimerów jako szablonów w syntezie mezoporowatych krzemionek doprowadziło do powstania dogodnych dróg syntezy materiałów z odpowiednio dostosowaną strukturą porów i pożądaną formą morfologiczną cząstek.

Źródłem krzemionki w syntezach materiałów mezoporowatych są najczęściej tetraetoksysilan (TEOS) lub tetrametoksysilan (TMOS), ale synteza możliwa jest również przy użyciu tańszego i wygodniejszego źródła jakim jest krzemian sodu lub H_2SiF_6.

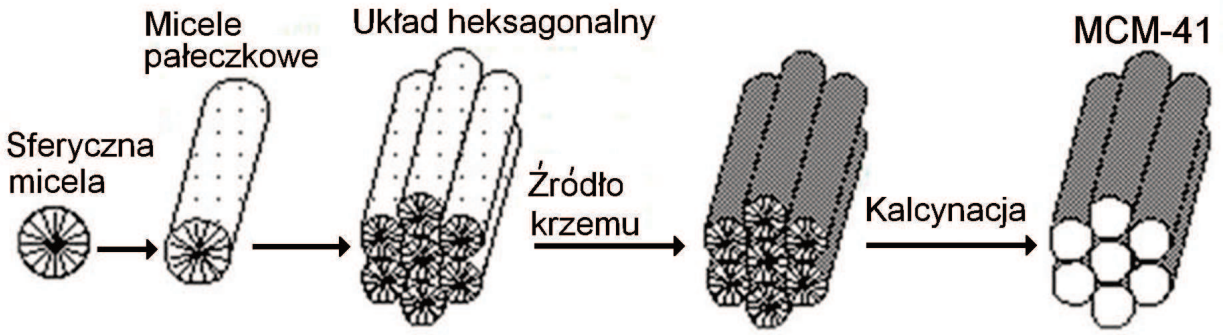
Opublikowana w 1992 r. przez firmę Mobil R&D Corporation synteza mezoporowatych sit molekularnych typu M41S stała się przyczyną intensywnych badań nad materiałami mezoporowatymi. Synonimem mezoporowatych sit molekularnych jest termin „uporządkowane materiały mezoporowate" (ang. *large – pore mesoporous structures* lub *ordered mesoporous structures*). Przedstawicielem grupy sit molekularnych typu M41S jest MCM-41 (MCM – *Mobil Composition of Matter* [1]). Ma on heksagonalne ułożenie porów o średnicy od 15 do 100 Å, a powierzchnia właściwa jest większa niż 700 m^2/g [2]. Do syntezy tego typu materiałów wykorzystywane są różne źródła krzemionki, np.: TEOS lub TMOS, jak również sam proces otrzymywania jest prowadzony w rozmaitych warunkach. Do budowy specyficznych sieci materiałów M41S o strukturze plastra miodu stosuje się różne środki powierzchniowo czynne. Mogą być to związki zarówno kationowe czy anionowe, jak i niejonowe, które w zależności od warunków syntezy mogą powodować powstanie struktury heksagonalnej – MCM-41, regularnej – MCM-48 i lamelarnej – MCM-50 (Rys. 1 [3]). Mechanizm otrzymywania MCM-41 nie jest jednoznacznie opisany w literaturze i istnieje wiele teorii na ten temat.



Rys. 1. Przykładowe struktury materiałów typu M41S: A – MCM-41, B – MCM-48, C – MCM-50 [3].

Cząsteczki surfaktantu (z grupą hydrofilową i hydrofobowym łańcuchem węglowodorowym) dążą do samoorganizacji, łącząc się w agregaty o różnych kształtach w zależności od temperatury i stężenia. Po osiągnięciu krytycznego stężenia micelizacji (*critical micelle concentration,* CMC) tworzą się kuliste micele. Powierzchnię zewnętrzną miceli tworzą grupy hydrofilowe, a łańcuchy hydrofobowe są skierowane do wnętrza miceli. Dalszy wzrost stężenia powoduje agregację miceli kulistych do cylindrycznych lub pałeczkowatych. Mechanizm przedstawiony przez Beck'a zakłada istnienie związku między symetrią mezofazy, a produktem końcowym [2]. Rozpuszczalnik tworzy nieorganiczne ściany w oparciu o strukturę ciekłokrystaliczną surfaktantu. Prawdopodobnie krzemiany gromadzą się na tych strukturach, gdyż anionowe organiczne fazy docierają do obszaru rozpuszczalnika, aby

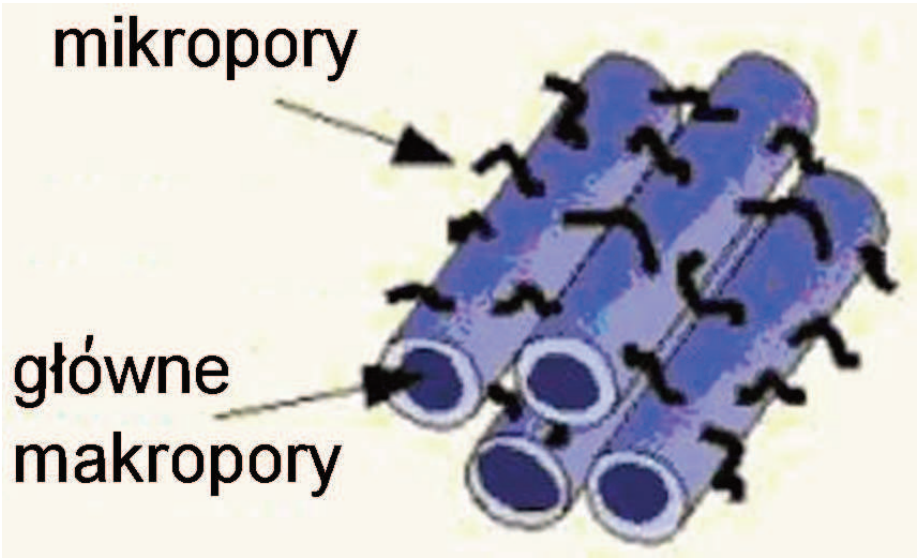
zrównoważyć dodatnio naładowaną powierzchnię miceli. Schemat zaproponowany przez Beck'a przedstawia Rys. 2 [2].



Rys. 2. Mechanizm syntezy MCM-41 zaproponowany przez Beck'a [2].

Wielu naukowców wniosło nowe elementy do syntezy MCM-41. Chen i współpracownicy uważali, że micele najpierw są pokrywane dwoma lub trzema warstwami krzemianu, a dopiero potem tworzą strukturę heksagonalną [4]. Natomiast Huo i współpracownicy stwierdzili, że synteza MCM-41 zachodzi wg mechanizmu bazującego na odpowiednim dopasowaniu gęstości ładunku i rozmiaru grupy hydrofilowej surfaktantu. W tym przypadku nie tworzą się przejściowe pałeczkowate micele [5].

Ponad dekadę po odkryciu dwuwymiarowych regularnych heksagonalnych mezoporowatych materiałów krzemionkowych MCM-41, przeprowadzono wiele badań w celu zsyntezowania, scharakteryzowania i znalezienia katalitycznego zastosowania dla tych materiałów i podobnych do nich SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous*), które posiadają taką samą symetrię (p6mm), ale przygotowywane są za pomocą niejonowych, a nie kationowych, surfaktantów. To niezwykłe zainteresowanie wynika z wielu pożądanych cech SBA-15, wliczając w to możliwość dostosowania wielkości porów, wysoki stopień uporządkowania struktury, łatwość syntezy, dostępność ekonomiczną łatwych dróg syntezy, wysoką stabilność hydrotermiczną/termiczną. Początkowo SBA-15 uznano za analog MCM-41 o wyjątkowo dużych porach, o strukturze plastra miodu z kanałowymi porami. Potem pojawiło się wiele dowodów o mikroporowatości SBA-15, choć były i takie, które temu zaprzeczały. Mikroporowatość w SBA-15 jest konsekwencją faktu, że templat może przenikać przez ściany krzemionki w trakcie syntezy [6] (Rys. 3).



Rys. 3. Schemat przedstawiający strukturę materiałów SBA-15.

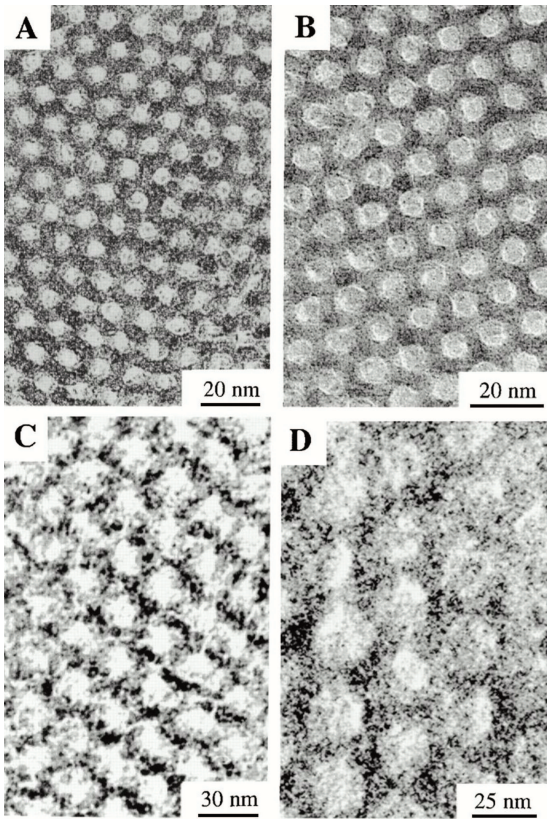
Synteza wysoce uporządkowanych heksagonalnych mezoporowatych materiałów krzemionkowych SBA-15 z możliwością dostosowania rozmiaru porów (do 300 Å) jest oparta na amfifilowych kopolimerach blokowych, które pełnią funkcję matrycy organicznej. W szczególności odpowiednie są trójblokowe kopolimery poli(tlenków alkilenów) jak np. PEO-PPO-PEO (poli(tlenek etylenu)-poli(tlenek propylenu)-poli(tlenek etylenu)), ze względu na ich mezostrukturalne właściwości, amfifilowy charakter, niską cenę, powszechną dostępność i biodegradowalność. Wodny roztwór o pH=1 z rozpuszczonym kopolimerem trójblokowym daje możliwość otrzymania uporządkowanych materiałów o heksagonalnej dwuwymiarowej mezostrukturze i krzemionkowych ścianach o jednolitej grubości (31 do 64 Å). Grubość ścianek tak otrzymanych struktur jest większa niż w materiałach otrzymywanych przy użyciu surfaktantów kationowych jak np. MCM-41, co prowadzi do większej stabilności hydrotermalnej. Zarówno rozmiar porów jak i grubość ścianek można regulować przez zmianę temperatury (35°C do 140°C) i czasu wygrzewania (11 do 72 godz.) w roztworze reakcyjnym.

W tym samym czasie co SBA-15 zostały również spreparowane cztery rodzaje dobrze zdefiniowanych kompozytów krzemionkowych, które wykazują trójwymiarową strukturę: MCM-48 (Ia3d), SBA-1 (Pm3n), SBA-2 ($P6_3/mmc$) i SBA-16 (Im3m) [7-9].

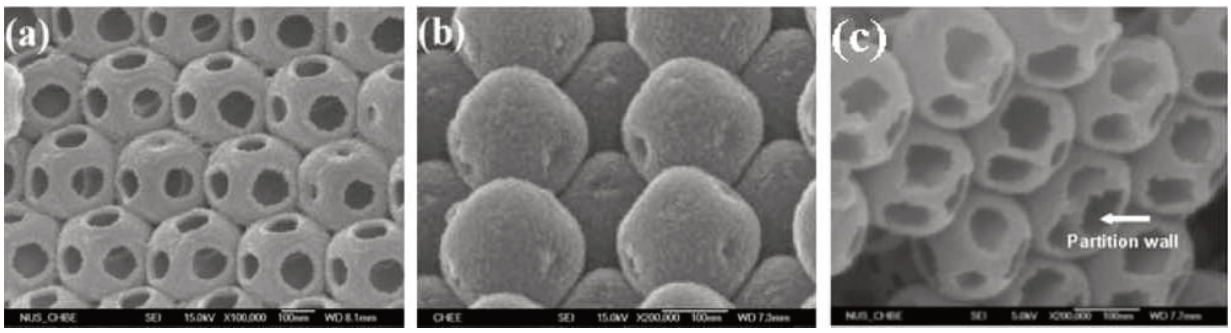
W syntezie mezoporowatych tlenków, poza oczywiście źródłem krzemionki, używa się wiele różnych typów templatów (surfaktantów) oligomerycznych i polimerycznych. Oligomeryczne templaty znajdują zastosowanie zarówno w przygotowaniu mezoporowatych krzemionkowych kulek o rozmiarze odpowiednim do zastosowań chromatograficznych, jak również cienkich filmów i sferycznych nanocząstek o strukturze heksagonalnej i sześciennej [10]. Ponadto, oligomeryczne surfaktanty są dobrymi szablonami do syntezy funkcjonalizowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych przez współkondensację TEOSu z organotrietoksysilanami [11]. Wykazano, że oligomery takie jak alkilopoli(tlenek etylenu) i alkilofenylopoli(tlenek etylenu) są dobrymi, powierzchniowo czynnymi templatami [12, 13]. Zastosowanie powierzchniowo czynnych oligomerów w fazie ciekłokrystalicznej w środowisku kwaśnym pozwala na przygotowanie heksagonalnych (pory o rozmiarze około 30 Å) i sześciennych mezoporowatych krzemionek. Synteza w środowisku obojętnym prowadzi do otrzymania nieuporządkowanych struktur o dużej powierzchni właściwej i dość jednolitych porach o średnicy około 50 Å. Krzemiany te są przygotowywane w roztworach wodnych. Dodatek jonów fluoru i rozsądny wybór temperatury syntezy pozwala na dostosowanie rozmiaru porów w materiałach krzemionkowych, jak również ułatwia samą syntezę, pozwalając na jej wykonanie w bardziej rozcieńczonym roztworze. Dodatek soli sodowych w neutralnym środowisku pozwala otrzymać krzemionkę z bimodalnym układem mezoporów, a dodatek innych soli wprowadza w układach heksagonalnych i sześciennych uporządkowanie dalekiego zasięgu [14]. Na włączenie heteroatomów w strukturę krzemionki pozwala zastosowanie zarówno kwaśnych jak i zasadowych roztworów w trakcie syntezy.

Jako szablony mezoporowatych materiałów krzemionkowych można również z powodzeniem wykorzystywać obojętne dwublokowe kopolimery w fazie ciekłokrystalicznej (takie jak polistyren-polibutadien, polibutadien-poli(tlenek etylenu)), a także kationowe i anionowe kopolimery dwublokowe w środowisku kwaśnym [15]. W ten sposób syntetyzowane są materiały z kanalikowatymi porami o rozmiarze do około 80 Å, materiały o dużych kulistych porach (o średnicy 100–500 Å), o cylindrycznych heksagonalnie uporządkowanych porach o lamelarnej strukturze, stabilnej po kalcynacji. Dwublokowe kopolimery są łączone z polimerami lateksowymi w celu uzyskania mezoporowatych materiałów o bimodalnym rozkładzie wielkości porów. Ponadto, przygotowanie nanocząstek metalu wewnątrz rdzenia miceli utworzonej z kopolimerów pozwala na wprowadzenie tych nanocząstek do struktury materiału. Niejonowe kopolimery dwublokowe są używane do syntezy heksagonalnych struktur w rozcieńczonym środowisku kwaśnym [16].

Niektóre z pierwszych doniesień na temat stosowania szablonów polimerowych wykazały, że trójblokowe kopolimery, takie jak poli(tlenek etylenu)-poli(tlenek propylenu)-poli(tlenek etylenu) ((PEO)m(PPO)n(PEO)m) są odpowiednimi templatami do syntezy nieuporządkowanych mezoporowatych krzemionek. Użycie tych szablonów w środowisku kwaśnym otwiera nowe możliwości w syntezie porowatych tlenków, torując drogę do być może najbardziej niezwykłego postępu na polu syntezy i zastosowania polimerowych templatów. (PEO)m(PPO)n(PEO)m i inne kopolimery trójblokowe mają zdolność do samodzielnego gromadzenia się ze związkami krzemu w roztworach kwaśnych, tworząc mezoporowate materiały o periodycznej strukturze, wliczając w to strukturę heksagonalną (SBA-15) z uporządkowanymi porami, o rozmiarach nawet do 300 Å (Rys. 4), oraz strukturę sześcienną [17]. Metodologia ta wykorzystywana jest też przy syntezie mezoporowatych monolitów krzemionkowych o dużych regularnych porach, włókien, mezoporowatych filmów, heksagonalnych prętów, membran o charakterze gąbek i kulistych nanocząstek (Rys. 5) [18].

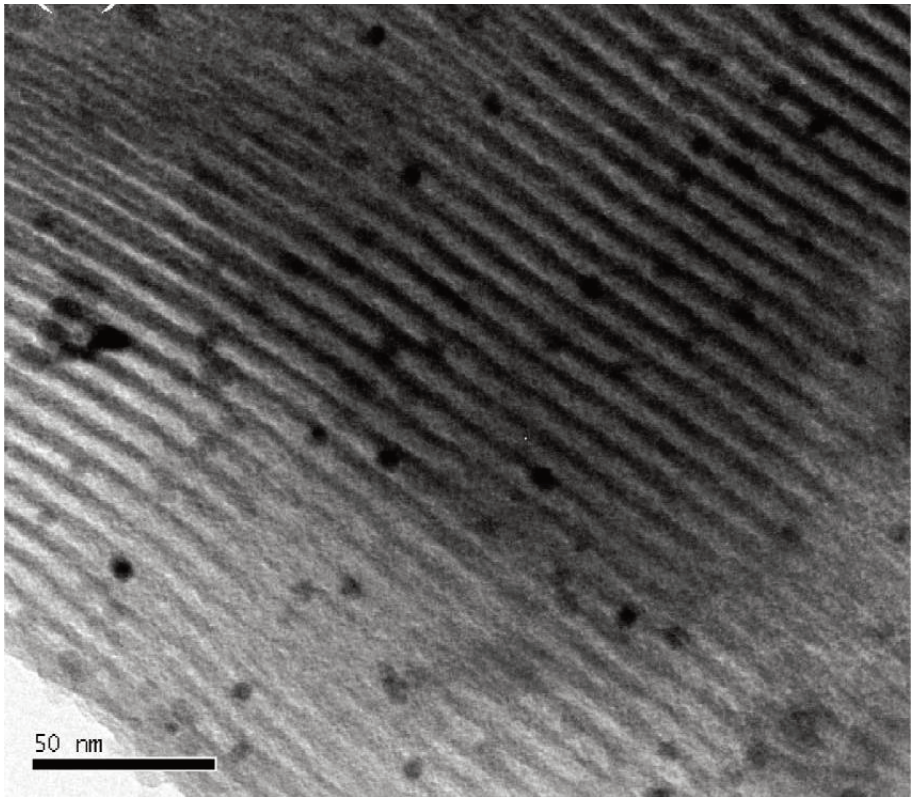


Rys. 4. Obraz TEM krzemionkowych materiałów mezoporowatych (heksagonalne SBA-15) o różnych średnicach porów: (A) 60Å, (B) 89Å, (C) 200Å, (D) 260Å [17].



Rys. 5. Zdjęcia FESEM monolitów krzemionkowych: (a) wydrążone kule z otwartymi oknami, (b) wydrążone kulebez otwartych okien, (c) wydrążone kuleczki z oddzielnymi komórkami [18].

Heksagonalne materiały SBA-15, które wykazują niezwykłą stabilność hydrotermalną i mogą być syntetyzowane w szerokim zakresie wielkości porów i morfologii cząstek, są testowane i stosowane w dziedzinie katalizy i rozdziału, oraz zaawansowanych materiałach optycznych. Funkcjonalizowane materiały SBA-15, poprzez włączenie w szkielet heteroatomów np. Al, Ti, Ni czy Pd (Rys. 6) [19], jak również przez chemiczne wiązania organosilanów, wykazują bardzo obiecujące zastosowanie katalityczne [20]. Modyfikowane organosilanami SBA-15 są przydatne w sekwestracji i uwalnianiu białek [21].

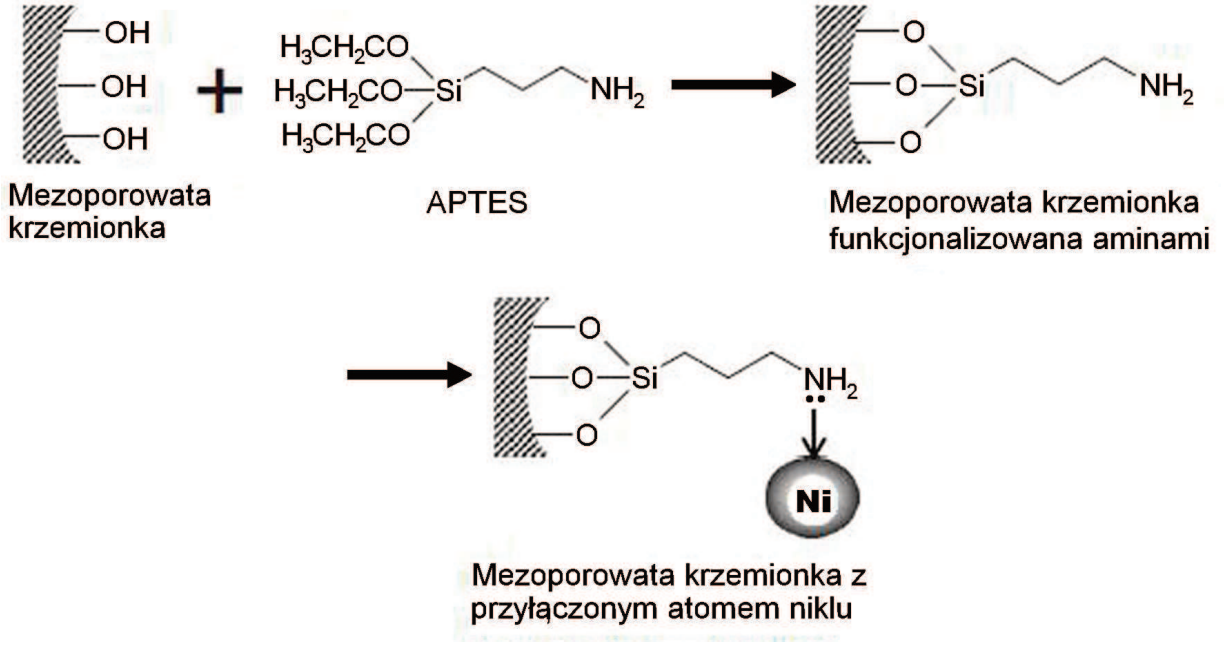


Rys. 6. Typowy obraz TEM kompozytów Pd/SBA-15 [19].

Jak już wspomniano, w celu polepszenia właściwości lub zwiększenia zastosowań porowatych materiałów krzemionkowych, oprócz wprowadzania atomów różnych metali do krzemionkowej struktury uporządkowanego materiału, stosuje się funkcjonalizację ich powierzchni. Grupy organiczne (tj. łańcuchy alkilowe, rodniki aromatyczne, grupy funkcyjne) mogą być przyłączane do tych materiałów zarówno na etapie ich syntezy przez współkondensację lub przez wszczepianie (*grafting*) do gotowych materiałów krzemionkowych. Częściej stosowaną metodą jest współkondensacja, ze względu na mniejszą liczbę etapów w trakcie preparatyki oraz bardziej równomierny rozkład grup funkcyjnych na powierzchni. Ponadto, ta jednoetapowa metoda umożliwia wprowadzenie większej ilości grup modyfikujących bez zamykania porów [22]. Głównymi zaletami wprowadzania substancji modyfikującej na etapie syntezy materiału krzemionkowego są [23]:

- możliwość przyłączenia do powierzchni materiału pożądanych ligandów,
- ekstrakcyjne usunięcie cząsteczek związku powierzchniowo czynnego, który może być zastosowany ponownie w kolejnej syntezie (obniżenie kosztów syntezy, korzyści dla środowiska),
- wyeliminowanie kłopotliwych i energochłonnych procesów kalcynacji materiałów krzemionkowych,
- stosunkowo krótki czas procesu modyfikacji (8-10 godz.).

Z kolei metoda post–syntezowa (*post synthesis*) polega na traktowaniu kalcynowanych mezoporowatych krzemionek organosilanami zawierającymi pożądane grupy funkcyjne, które są kowalencyjnie przyłączane do grup silanolowych obecnych na powierzchni porów (Rys. 7) [24].



Rys. 7. Typowy obraz TEM kompozytów Pd/SBA-15 [19].

Funkcjonalizowane aminami mezoporowate materiały krzemionkowe znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach: w katalizie [24, 25], usuwaniu metali ciężkich z wody pitnej [26, 27], dostarczaniu leków [28], adsorpcji CO_2 [29, 30], usuwaniu As(V) z roztworów wodnych [31], chemodetekcji [32].

3. Sposoby usuwania matrycy organicznej z materiałów krzemionkowych

Nanostrukturalne porowate materiały krzemionkowe są na ogół syntetyzowane w obecności matryc, którymi są organiczne środki powierzchniowo czynne (surfaktanty), wokół których tworzą się nieorganiczne formy krzemionkowe. W celu uzyskania porowatej struktury krzemionki organiczne templaty zamknięte w porach muszą być usunięte.

Najbardziej rozpowszechnioną metodą usuwania organicznych matryc jest kalcynacja w powietrzu lub tlenie w temperaturze ok. 550°C. Ta metoda jednakże nie zawsze jest skuteczna, ponadto może powodować kurczenie się struktury lub jej zniszczenie, gdy nieorganiczna forma jest wrażliwa na temperaturę. Usuwanie organicznego szablonu za pomocą kalcynacji może być również prowadzone w obecności ozonu i tlenków azotu [33].

Liczba alternatywnych metod, które zostały zbadane w celu usunięcia templatu jest bardzo duża. Są to np. metody ekstrakcyjne: ekstrakcja rozpuszczalnikiem [34] lub ekstrakcja płynami w stanie superkrytycznym [35], które w sposób niedestrukcyjny usuwają organiczne szablony. Pozwala to na ich odzyskanie i ponowne użycie. Metody ekstrakcyjne nie usuwają jednak templatu w całości i etap kalcynacji po ekstrakcji jest konieczny. Całkowite usunięcie matrycy w ciągu kilku minut jest możliwe przy wykorzystaniu mikrofal [36], ale warunki w których przeprowadzany jest proces mogą być zbyt trudne dla niektórych materiałów mezoporowatych.

Matrycę organiczną można usunąć również w sposób stopniowy [37]. Najpierw usuwa się materiał z mezoporów za pomocą 30-60% kwasu siarkowego, a następnie templat zamknięty w mikroporach usuwa się poprzez obróbkę termiczną w temperaturze 200°C. Taki sposób pozwala na funkcjonalizowanie mezoporów i mikroporów niezależnie. Wykorzystuje się również obróbkę za pomocą promieniowania UV i ozonu w celu usunięcia matryc z MCM-41 [38], z cienkich mezoporowatych filmów [39], membran zeolitowych [40] i materiałów mikroporowatych [41]. Usunięcie szablonów w stosunkowo niskiej temperaturze (w porównaniu do termicznej kalcynacji) jest możliwe, ale za każdym razem obróbce może być poddawana niewielka ilość sproszkowanej próbki, a czas obróbki jest długi (30-60 godz. na porcję proszku). Pojawiły się również próby wykorzystania H_2O_2 do usunięcia organicznego szablonu. W procesie tym wymagane stężenie H_2O_2 jest jednak dosyć wysokie (30%), co generuje wysokie koszty, a proces obróbki i tak jest bardzo długi (16-24 godz.) [42].

3.1. Usuwanie matryc organicznych metodami temperaturowymi

Całkowite usunięcie matryc organicznych z próbki wymaga wysokotemperaturowej obróbki w długim czasie, w obecności tlenu. Badania przedstawiające usuwanie matrycy z materiałów porowatych pokazują, że niszczenie środka powierzchniowo czynnego w wyższej temperaturze następuje poprzez mechanizm stopniowy [43]. Zdecydowanie większa część organicznego szablonu jest rozkładana w czasie obróbki termicznej w temperaturze 200-300°C. Jednakże śladowe ilości materii organicznej są widoczne na widmach ^{13}C NMR nawet powyżej 700°C. Również obróbka termiczna w obojętnej atmosferze argonu w temperaturze 580°C jest skuteczna tylko do usuwania głównej części organicznej matrycy [44].

Opróżnienie porów odbywa się zwykle przez kalcynację w temperaturze 550°C. W tak wysokiej temperaturze powierzchniowe grupy hydroksylowe obecne w amorficznej krzemionce ulegają zniszczeniu. Pewna ilość silanoli kondensując tworzy mostki siloksanowe. Stąd powierzchnia krzemionki staje się bardziej hydrofobowa w porównaniu do powierzchni żelu krzemionkowego otrzymanego klasyczną metodą zol–żel. Na przykład liczba grup silanolowych w temperaturze 550°C dla amorficznego żelu krzemionkowego Si–40 wynosi 1,4 OH nm^{-2}, a dla MCM–41 jest równa 0,84 OH nm^{-2} [45]. Ponadto, po kalcynacji pewne ślady węgla pozostają na powierzchni krzemionki.

Zjawiska mające miejsce w czasie kalcynacji materiałów krzemionkowych typu MCM–41 w celu usunięcia matrycy w atmosferze gazów utleniających lub obojętnych, w obszarze niskich temperatur (<250°C) są podobne [46]. Ogrzewanie materiałów w podwyższonych temperaturach powoduje degradację cząsteczek organicznych. Obecność tlenu sprzyja różnym procesom degradacji, głównie utlenianiu do H_2O, CO_2 i NO_x. Obróbka cieplna w atmosferze gazu obojętnego sprzyja procesom rozpadu węglowodorów (stopniowe odwodornienie). Możliwe jest, że w przypadku niewłaściwego doboru parametrów procesu (np. zbyt szybkie zmiany temperatury) nastąpi silne odkładanie się resztek koksu. Zastosowanie czystego tlenu prowadzi do bardziej skutecznego usuwania związków organicznych. Małe pozostałości koksu, usuwalne powyżej 600°C, mogą modyfikować właściwości powierzchni materiałów krzemionkowych, co ma wpływ na ich właściwości sorpcyjne i katalityczne.

Kleitz i współpracownicy dowiedli za pomocą TG–DTA/MS, że usuwanie trójblokowego kopolimeru z materiałów SBA-15 w powietrzu również zachodzi w sposób stopniowy [47]. Wykazali, że pierwszy etap rozkładu w temperaturze 150-200°C jest odpowiedzialny za przekształcenie głównej części tlenku polialkenu w węglany. Utlenianie kopolimeru blokowego w temperaturze od 200 do 250°C powoduje powstawanie CO_2 i H_2O. Ponadto, biorąc pod uwagę stosunkowo niskotemperaturowy rozkład kopolimeru trójblokowego (150-180°C) w porówna-

niu z kationowymi środkami powierzchniowo czynnymi zasugerowali również, że utlenianie kopolimeru blokowego jest katalizowane przez nieorganiczny szkielet.

TGA i analiza produktów gazowych za pomocą spektrometrii mas (MS) pozwala na identyfikację poszczególnych etapów usuwania matrycy organicznej [48]. Ponadto, połączenie sorpcji N_2 w temperaturze ciekłego azotu (-196°C), ^{13}C MAS NMR i FT-IR pozwala monitorować ewolucje fizykochemicznych właściwości syntetyzowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych SBA-15 w czasie kalcynacji lub rozkładu termicznego. Techniki te razem dostarczają informacji na temat charakterystyki pozostałości templatu pod względem składu chemicznego i lokalizacji w porach w funkcji temperatury, w trakcie obu procesów termicznych. W utleniającej atmosferze fragmentacja kopolimeru znajdującego się w mezoporach zachodzi w temperaturze poniżej 200°C, z uwolnieniem kilku lotnych związków organicznych. Okazało się, że powyżej tej temperatury pozostała część matrycy nie jest dalej związana z hydrofobową częścią kopolimeru, co oznacza, że reakcja utleniania w mezoporach zakończyła się. Sorpcja N_2 w temperaturze ciekłego azotu (-196°C) na próbkach kalcynowanych w temperaturach wyższych niż 175°C pokazuje również, że produkcja CO_2 w tej temperaturze jest związana z utlenianiem łańcuchów PEO z mikroporów (<20 Å). W atmosferze helu, degradacja matrycy z mezoporów zaczyna się dopiero od około 360°C. W porównaniu do kalcynacji w atmosferze powietrza, zarówno produkcja propenu do 500°C i grupy chemiczne związane z łańcuchami PPO w próbkach obrabianych w 450°C wskazują, że usuwanie szablonu z mezoporów jest wolniejsze i odbywa się równocześnie z degradacją łańcuchów PEO z mikroporów. Charakterystyka materiałów mezoporowatych przez te procesy pozwala stwierdzić, że degradacja w obojętnej atmosferze i kalcynacja w atmosferze powietrza materiałów SBA-15 prowadzi do otrzymania materiałów o zauważalnie podobnych właściwościach strukturalnych. Dlatego też w sytuacjach, w których ślady pozostałych związków węgla mogą być tolerowane, możliwe jest uzyskanie powierzchni BET powyżej 1120 m^2/g, po kalcynacji w dość niskiej temperaturze 270°C. W istocie możliwa jest kalcynacja matrycy w wyższej temperaturze i otrzymanie pozbawionych węgla SBA-15, ale powoduje to kurczenie materiału, a zatem zmniejszenie powierzchni BET i średnicy porów. Maksymalna powierzchnia BET i objętości mikroporów osiągana jest tylko po degradacji termicznej w helu w temperaturze 550°C.

Wybór odpowiednich warunków usunięcia szablonu, odpowiednia temperatura kalcynacji, szybkości ogrzewania, przepływ gazu, stężenie środka utleniającego, masa próbki, a także odpowiednia konstrukcja urządzenia do kalcynacji są kluczowymi warunkami, mającymi wpływ na ostateczne właściwości (chemiczne i teksturalne) krzemionkowych materiałów mezoporowatych.

3.2. Usuwanie matryc organicznych metodami ekstrakcyjnymi

Alternatywną metodą usuwania związków powierzchniowo czynnych jest niskotemperaturowa ekstrakcja. Ekstrakcja rozpuszczalnikiem surowych materiałów SBA-15 pozwala usunąć kopolimer bez jego rozkładu. Co istotne, pozwala również na jego odzysk i ponowne użycie, co jest tym bardziej ważne, że do skutecznego usunięcia templatu konieczna jest ogromna ilość ciekłego rozpuszczalnika. Ekstrakcja jest dobrą alternatywą dla kalcynacji, ponieważ jest przyjazna dla środowiska i ekonomiczna właśnie ze względu na recykling templatu. Badania wykazują, że jest to również metoda skuteczna [49, 50].

Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika jest niezbędna dla uzyskania hybrydowych mezoporowatych krzemionek, które są syntetyzowane za pomocą mostków siloksanowych, ponieważ kalcynacja prowadzi do całkowitego usunięcia grup organicznych znajdujących się w matrycy ze związków powierzchniowo czynnych. W literaturze

dostępnych jest wiele prac na temat syntez hybrydowych mezoporowatych krzemionek z różnymi grupami organicznymi [51], oraz prac dotyczących niekrzemionkowych materiałów mezoporowatych o zmiennym składzie, ponieważ materiały niekrzemionkowe są równie atrakcyjne i dają równie duże możliwości wykorzystania jak materiały krzemionkowe [52].

Inną metodą usuwania i odzyskiwania szablonu z syntetycznych materiałów, jest ekstrakcja za pomocą płynów w stanie nadkrytycznym (*supercritical fluid extraction* - SCFE) [53]. Płyny w stanie nadkrytycznym (*supercritical fluid* SCF) są akceptowalną alternatywą dla zwykłych ciekłych rozpuszczalników do szybkiej ekstrakcji ze względu na ich właściwości fizykochemiczne, takie jak mała lepkość i gęstość oraz większa szybkość dyfuzji. Współczynniki dyfuzji substancji rozpuszczonych w SCF-ach są wyższe niż w zwykłych płynach i przepływ masy jest zazwyczaj bardziej korzystny. Dwutlenek węgla w stanie nadkrytycznym jest powszechnie preferowanym płynem ze względu na krytyczne własności (temperatura krytyczna T_C=31,1°C, ciśnienie krytyczne p_C=72 bar), odpowiednie dla większości procesów ekstrakcji, niską toksyczność i koszt. Dodatek niewielkiej ilości metanolu do nadkrytycznego CO_2 poprawia właściwości rozpuszczalne czystego CO_2. W konsekwencji, bardziej korzystne dobieranie składu cieczy w stanie nadkrytycznym powinno umożliwić usunięcie organicznych szablonów przy znacznie niższych temperaturach, unikając niszczenia struktury mezoporów.

4. Metody preparatyki oraz zastosowanie katalizatorów niklowych opartych na nośnikach krzemionkowych

Zrozumienie związku między strukturą powierzchni, wielkością cząstek i właściwościami chemicznymi odgrywa kluczową rolę w projektowaniu katalizatorów. Zazwyczaj w modelowych badaniach używa się pojedynczych kryształów w celu zbadania wpływu ich morfologii na reaktywność i/lub selektywność reakcji katalitycznych. Badania nad właściwościami powierzchni, w ściśle określonych warunkach, dostarczają informacji na temat mechanizmów katalizy, miejsc aktywnych i rodzajów zachodzących reakcji heterogenicznych na poziomie molekularnym. Są jednak znaczące różnice pomiędzy dobrze zdefiniowanym pojedynczym kryształem, a metalem osadzonym na nośniku w postaci tlenku o dużej powierzchni właściwej. Oddziaływania pomiędzy zdyspergowanym metalem, a jego nośnikiem mogą modyfikować działanie i aktywność katalizatora w zależności od reakcji i warunków w jakich ta reakcja przebiega [54].

Katalizatory niklowe osadzone na nośniku są powszechnie wykorzystywane w wielu ważnych w przemyśle w procesach uwodornienia i hydrogenolizy, takich jak np. reforming parowy metanu czy metanizacja gazu syntezowego, ze względu na łatwość ich przygotowania, wysoką aktywność i aspekty ekonomiczne [55-58]. Katalizatory niklowe są preferowane przy uwodornianiu olejów roślinnych, olejów jadalnych i przemyśle tłuszczowym [59].

Naukowcy w USA stworzyli katalizator oparty na niklu pozwalający na wytwarzanie wodoru z wydajnością 10 razy większą niż naturalne enzymy [60]. Tani katalizator niklowy może stanowić ważny krok do przemysłowej produkcji wodoru i odnawialnej technologii energetycznej opartej na wodorze. Początkowo wykorzystywano układy zawierające platynę, która jest droga i niewystarczająca. W kolejnych latach stosowano biokatalizatory (enzymy), które charakteryzują się wysoką wydajnością, ale jednocześnie są nietrwałe i drogie. Du Bois i współpracownicy zaprojektowali kompleks niklu, który jest otoczony ligandami aminowymi, które tak jak w przypadku enzymów umożliwiają sprawne przenoszenie protonów do atomów niklu. Katalizator ten jest stabilny i bardzo wydajny [60].

Katalizatory niklowe na krzemionce otrzymuje się zazwyczaj za pomocą jednej z trzech technik:

- impregnacji,
- wymiany jonowej,
- strącania osadów przy użyciu różnych czynników strącających.

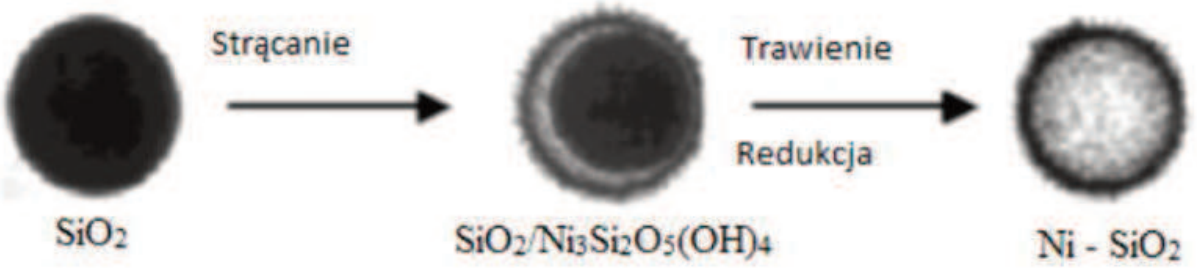
Charakterystyka i rozkład związków powierzchniowych niklu na krzemionce zależy od procedury przygotowawczej, a aktywność katalityczna od różnych prekursorów. Skutkuje to różnym stopniem oddziaływań pomiędzy niklem a nośnikiem, i wpływa na ogólną wydajność katalizatora. Impregnacja jest najprostszą metodą przygotowania takich katalizatorów, ale bardziej wydajne są metody wymiany jonowej i strącania. Wymiana jonowa jest ograniczona do przygotowania katalizatorów o bardzo małej zawartości metalu, które nie są odpowiednie do procesów uwodornienia olejów roślinnych.

Najczęściej stosowaną metodą jest impregnacja tlenkowego nośnika o dużej powierzchni prekursorami soli metalu, a następnie suszenie i aktywacja przez kalcynację i redukcję. W impregnowanych niklem katalizatorach krzemionkowych prekursorem może być azotan (V) niklu, który jest słabo związany z nośnikiem i dlatego łatwo można go wymyć. Według Houalla i współpracowników [61] migracja i tworzenie agregatów może mieć miejsce w czasie suszenia i aktywacji. Kalcynacja nośnika niklowego przed redukcją nie sprzyja otrzymaniu dużej powierzchni metalu, czyli małych cząstek niklu.

Znacznie drobniejsze cząstki niklu o zawartości w układzie większej niż 15% można uzyskać za pomocą wytrącania osadu wodorotlenku niklu w wodnej zawiesinie krzemionki. Jeżeli podczas impregnacji oddziaływania między niklem a nośnikiem są słabe to wytrącanie osadu prowadzi do powstawania nanocząsteczkowego niklu w fazie objętościowej lamelarnej krzemionki, który trudno ulega redukcji [62]. Nie jest on całkowicie redukowany przez wodór nawet w wysokich temperaturach, co wyjaśnia małe rozmiary krystalitów niklu. Standardowe katalizatory Ni/SiO_2 przygotowywane tą metodą zawierają około 50% niklu. Krystality niklu pozostają silnie związane z powierzchnią nośnika w temperaturze redukcji poniżej 500°C, średni rozmiar krystalitów wynosi 37 Å, a stopień redukcji wynosi 85%. Większy stopień redukcji (do 96%) można uzyskać poprzez wygrzewanie w wodorze w temperaturze 630-650°C, a cząstki niklu występują wtedy w postaci sfer o średnim rozmiarze około 60 Å. Do syntezy katalizatorów metodą zol-żel o niewielkiej ilości metalu używane są głównie alkoksysilany [63]. Jako prekursory metali stosuje się wodno-alkoholowe roztwory soli odpowiednich metali.

Wspólnym punktem każdej z tych metod jest to, że dodanie roztworu soli metalu do tetraetoksysilanu następuje po jego hydrolizie i kondensacji. W związku z tym powyższe metody otrzymywania układów metal–krzemionka można traktować jako homogeniczne syntezy zol–żel. Dyspersja metalu maleje wraz ze wzrostem jego zawartości w preparowanym tą metodą układzie. Dzieje się tak ponieważ homogeniczna synteza zol–żel jest właściwa do przygotowywania układów zawierających metale szlachetne. Mokra impregnacja jest bardziej odpowiednia dla układów z innymi metalami. Katalizatory otrzymywane metodą zol–żel z małą zawartością metalu nie mogą konkurować z tymi otrzymanymi przez impregnację, ponieważ nośniki krzemionkowe otrzymywane z alkoksysilanów są znacznie droższe niż komercyjna krzemionka. Próby otrzymania układów o dużej zawartości zdyspergowanego metalu na krzemionce (do 64%) nie przyniosły rezultatów ponieważ cząstki metalu nie tworzą mniejszych niż 200–400 Å produktów. Problem ten pozwala rozwiązać heterofazowa metoda zol–żel [64]. Polega ona na hydrolizie tetraetoksysilanu w środowisku kwaśnym z małą ilością wody, w celu otrzymania krótkich oligomerów. Impregnacja porowatego nośnika me-

talu (tlenku lub wodorotlenku) z tego roztworu następuje przez suchą kondensację hydrolizatu (tworzą się polisiloksanowe filmy bezpośrednio na powierzchni nośnika), a tym samym mogą również pojawić się międzyfazowe związki krzemionkowe. Następnie po kalcynacji i redukcji tworzy się matryca krzemionkowa z nanocząsteczkami metalu zamkniętymi w jej porach.



Rys. 8. Schemat przedstawiający preparatykę pustych nanosfer niklu na krzemionce [65].

Stosunkowo niedawno monodyspersyjne nanosfery, nanostruktury *core–shell* i puste (*hollow*) nanosfery o jednolitych właściwościach fizykochemicznych wzbudziły duże zainteresowanie związane z ich potencjalnym wykorzystaniem, np. jako materiały fotoniczne i reaktory mikroprocesów (Rys. 8) [65]. Prostą metodą do otrzymania pustych nanosfer jest pokrycie nanokryształami sferycznego templatu, a następnie usunięcie go przez wytrawianie bądź kalcynację.

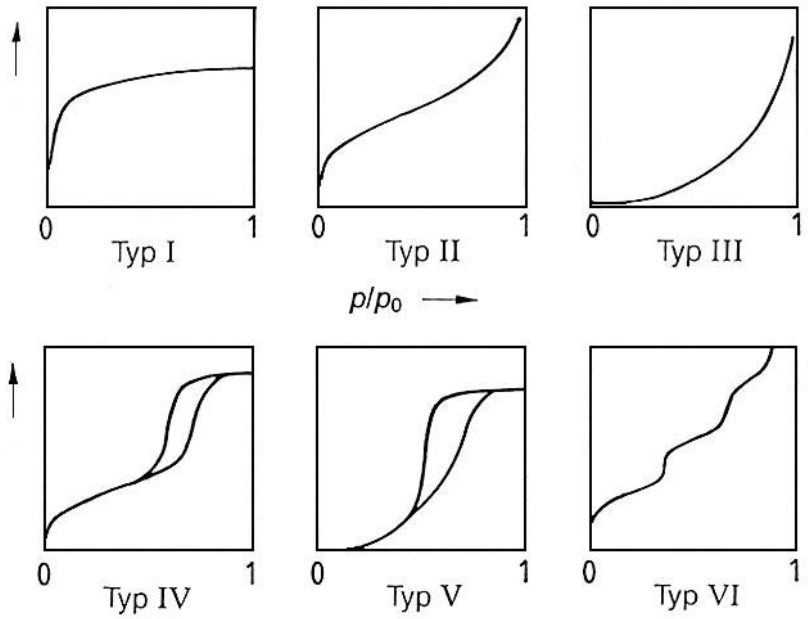
5. Metody charakterystyki materiałów krzemionkowych

W celu zaprojektowania materiału krzemionkowego o pożądanych właściwościach adsorpcyjnych czy katalitycznych niezbędne jest zbadanie wpływu syntezy oraz modyfikacji na jego właściwości fizykochemiczne. Istotna jest m.in. znajomość struktury porowatej oraz ilość, rodzaj i rozkład porów. Niezwykle przydatna okazuje się również spektroskopia IR, która pozwala określić charakter chemiczny powierzchni materiałów krzemionkowych.

5.1. Izotermy adsorpcji – desorpcji, krzywe rozkładu porów

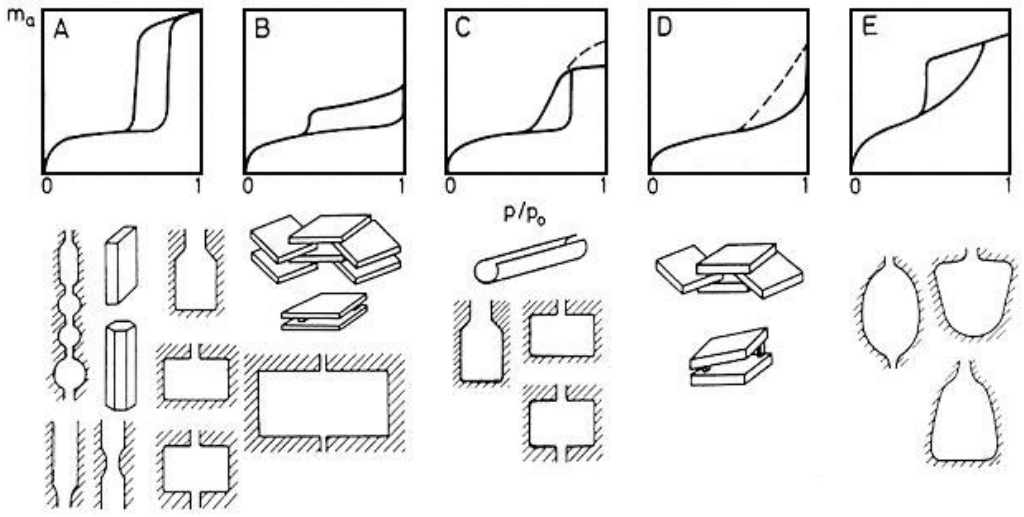
Zmiany w strukturze porowatej badanych adsorbentów są odzwierciedlane za pomocą przebiegu krzywych izoterm adsorpcji – desorpcji azotu. Zmierzone izotermy można zakwalifikować do ogólnie przyjętej i obecnie stosowanej klasyfikacji wg IUPAC obejmującej VI typów izoterm adsorpcji [66] (Rys. 9):

- Typ I – charakterystyczny dla adsorbentów mikroporowatych, nazywany izotermą Langmuira;
- Typ II – charakterystyczny dla adsorbentów mikroporowatych (najczęściej spotykany);
- Typ III – charakterystyczny dla adsorbentów mikroporowatych (bardzo rzadko występujący);
- Typ IV – charakterystyczny dla adsorbentów mezoporowatych (rozpowszechniony);
- Typ V – charakterystyczny dla adsorbentów mezoporowatych (rzadko występujący);
- Typ VI – adsorpcja wielowarstwowa na powierzchni jednorodnej.



Rys. 9. Klasyfikacja izoterm adsorpcji wg IUPAC [66].

Istotne znaczenie dla adsorpcji gazów na ciałach stałych ma tzw. *kondensacja kapilarna*. Mechanizm tego zjawiska zbliżony jest do mechanizmu skraplania. Przyczyną jest fakt różnej prężności par nad krzywizną powierzchni adsorpcji. Nad cieczą o powierzchni wypukłej prężność pary nasyconej jest większa niż odpowiednia prężność pary nad powierzchnią płaską. Odwrotnie jest, gdy powierzchnia cieczy jest wklęsła. Wtedy prężność pary jest mniejsza niż nad powierzchnią płaską, a tym bardziej wypukłą. W zależności od charakteru porów przy obniżaniu ciśnienia adsorbatu jego desorpcja z porów może nastąpić przy niższym ciśnieniu niż kondensacja. Zjawisko to nazywane jest histerezą kapilarną. Obserwuje się go, gdy w procesie desorpcji kształt menisku adsorbatu jest inny niż przy adsorpcji. Kształty histerez adsorpcji uzależnione są od charakteru porów obecnych w adsorbencie. Porównując kształty pętli histerezy badanych adsorbentów z wzorcowymi zaproponowanymi przez de Boera w 1958 roku można określić teksturę adsorbentów. Dla odpowiedniego typu pętli histerezy odpowiada poszczególny kształt porów (Rys. 10) [66].



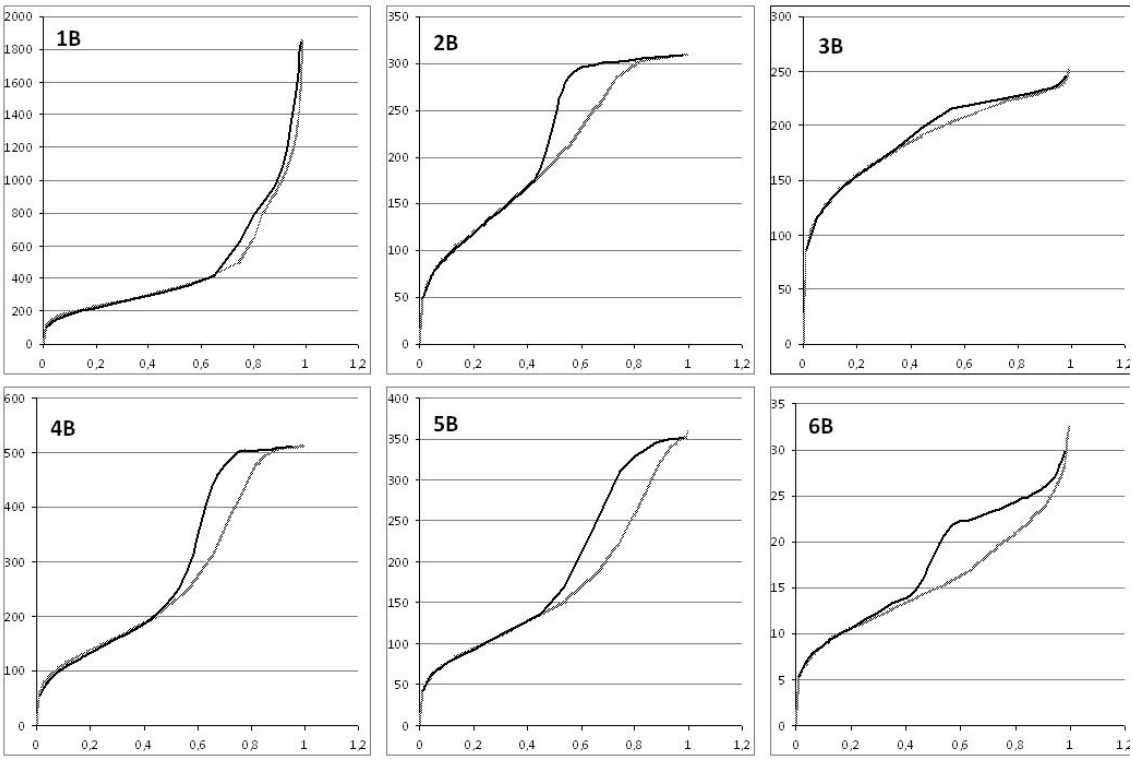
Rys. 10. Pętle histerezy izoterm adsorpcji i przypisywane im kształty porów [66].

- *Typ A* – charakterystyczny dla porów o kształcie cylindrycznym o różnej formie przekroju poprzecznego (okrągły, trójkątny, wielokątny), ale o zbliżonym promieniu;
- *Typ B* – charakterystyczny dla porów o kształcie butelkowym (wąskie wejście do szerokiego wnętrza); również dla porów powstałych między dwoma płaszczyznami o różnym wzajemnym nachyleniu;
- *Typ C, D*– rzadziej spotykane, pochodne odpowiednio typów A i B; *Typ C*– kształt porów stożkowy; *Typ D*– kształt porów powstałych z dwóch nierównoległych płaszczyzn;
- *Typ E*– kształt porów sferyczny z licznymi przewężeniami i otwartymi końcami oraz różne formy „kałamarza". *Typ E* jest najczęściej spotykany.

Przykładowe pętle histerezy otrzymane dla próbek materiałów typu SBA-15, w których powierzchnię zmodyfikowano grupami aminowymi przedstawiono na Rys. 11. Źródłem grup aminowych był APTES (3-aminopropyltrietoksysilan) oraz TMPED (N-(2-aminoetyl)-3-aminopropyltrietoksysilan). Informacje o stosunku wagowym TEOS:modyfikator umieszczono w Tab. 1 [67].

Tabela 1. Parametry charakteryzujące badane materiały krzemionkowe (próbki 1B-6B) [67].

Symbol próbki	Składnik modyfikujący powierzchnię	Stosunek wagowy TEOS:modyfikator	Powierzchnia właściwa SBET [m^2/g]	Średni rozmiar porów [Å]3
1B	APTES	19:1	830,5	115,0
2B	APTES	18:2	436,1	43,7
3B	APTES	17:3	550,1	27,5
4B	TMPED	19:1	498,8	63,4
5B	TMPED	18:2	340,2	63,8
6B	TMPED	17:3	38,5	47,8

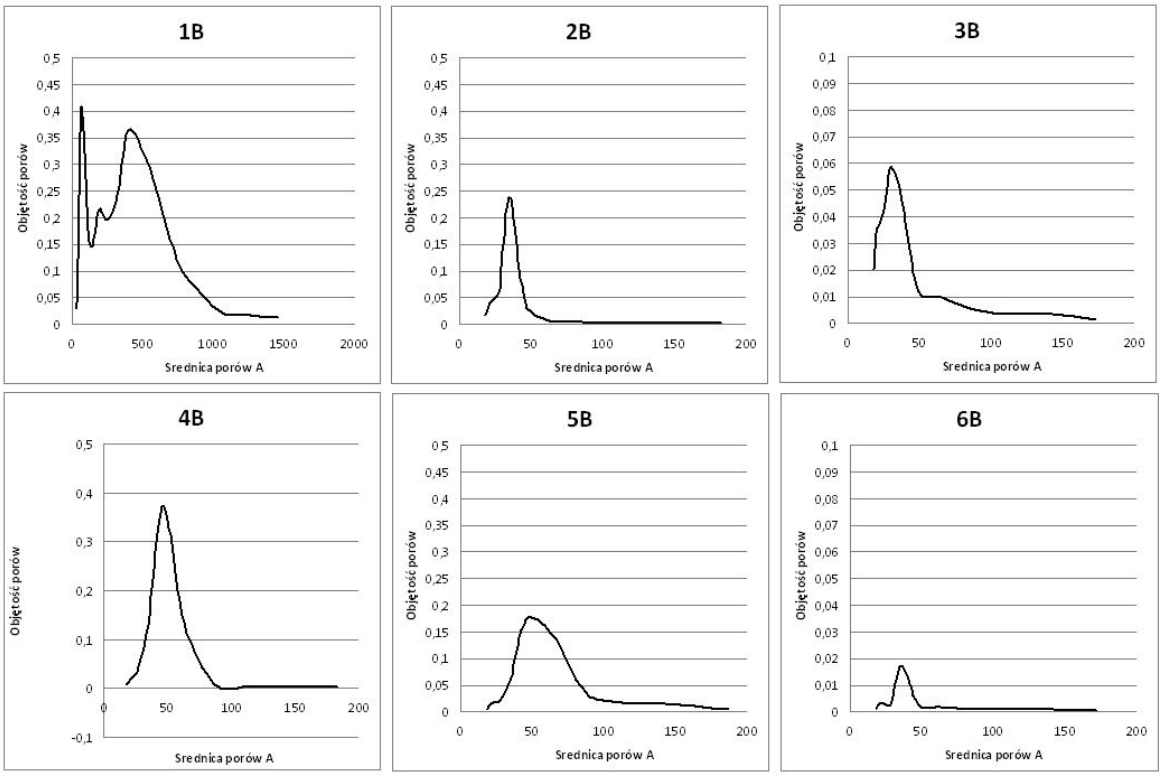


Rys. 11. Izotermy adsorpcji – desorpcji azotu dla próbek materiałów typu SBA-15, w których powierzchnię zmodyfikowano grupami aminowymi (próbki 1B-6B) [67].

Kształt izotermy 1B odpowiada izotermie *typu A*, izotermy 3B, 5B i 6B odpowiadają izotermie *typu B*, natomiast izotermy 2B i 4B odpowiadają *typowi E.* W związku z bardzo dużą wartością adsorpcji próbki 1B i bardzo małą adsorpcją próbki 6B skala dla tych dwóch krzywych jest inna niż na pozostałych. Zdecydowanie większa adsorpcja w próbce 1B świadczy o dużej powierzchni właściwej tego adsorbentu (Tab. 1). Odwrotnie jest w przypadku próbki 6B, gdzie wielkość adsorpcji jest nieporównywalnie mała w odniesieniu do pozostałych próbek, co wskazuje na niewielką objętość porów tego adsorbentu (bardzo niska powierzchnia właściwa – Tab. 1). W zakresie ciśnień względnych p/p_o od 0 do 0.5 krzywe adsorpcji i desorpcji dla próbek 2B-6B pokrywają się. W przypadku próbki 1B zakres ten jest szerszy i sięga do $p/p_o \approx 0.7$. Powyżej tych zakresów pojawiają się pętle histerezy, charakterystyczne dla nieregularnych mezoporów. Niewielka pętla histerezy dla próbki 3B przekłada się na niewielki średni rozmiar porów (Tab. 1).

Pełniejszą informację o teksturze badanych materiałów adsorpcyjnych można uzyskać w oparciu o analizę krzywej rozkładu objętości porów. Na jej podstawie można wnioskować o strukturze adsorbentu. Jeżeli na wykresie widnieje jedno maksimum wtedy adsorbent jest jednorodny. Im węższy jest pik, tym więcej porów o zbliżonych wielkościach. Adsorbent będzie niejednorodny, gdy na wykresie krzywej rozkładu pojawi się więcej niż jedno maksimum, a im szerszy pik tym więcej porów różniących się wartościami promieni [66].

Na Rys. 12 przedstawiono krzywe rozkładu średnicy porów dla próbek 1B-6B.



Rys. 12. Krzywe rozkładu średnicy porów dla próbek 1B-6B [67].

Wszystkie krzywe z wyjątkiem 3B i 6B przedstawiono w jednej skali. Rozkład średnicy porów dla próbek 2B-6B mieści się w zakresie od 30 do 90 Å, co świadczy o dużym udziale mezoporów w strukturze adsorbentów. Natomiast rozkład rozmiaru porów w próbce 1B jest heterogeniczny, gdzie jedno maksimum jest w zakresie mezoporów, a kolejne w zakresie makroporów. Ma to wpływ na bardzo dużą powierzchnię właściwą tego adsorbentu. Przyczyną takiego rozkładu średnicy porów może być duży udział makroporów, do których prowadzi wąska

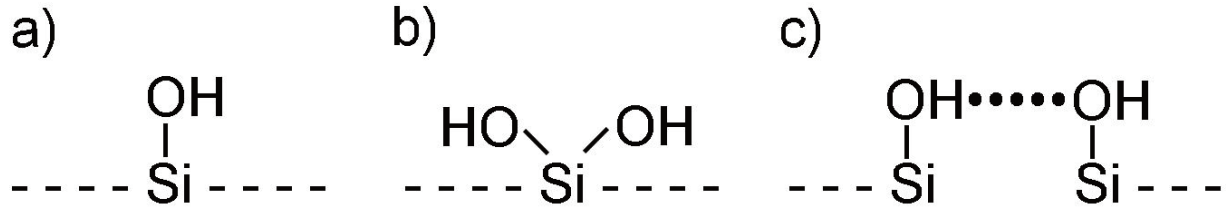
szyjka o średnicy w zakresie mezo, tzw. *ink bottle.* Wąski rozmiar porów w próbkach 2B, 3B, 4B i 6B wskazuje na dużą jednorodność ich rozmiarów. Szerszy zakres rozmiarów porów w próbce 5B jest wynikiem obecności porów o zróżnicowanych średnicach.

5.2. Spektroskopia FT-IR

W celu określenia pełnego charakteru chemicznego powierzchni materiałów krzemionkowych konieczne jest omówienie grup silanolowych na niej obecnych. Bardzo przydatną metodą w tego typu badaniach jest spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera, a w szczególności spektroskopia IR z detekcją fotoakustyczną FT-IR/PAS (*Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy*).

W porównaniu z innymi stosowanymi technikami spektroskopowymi w zakresie podczerwieni spektroskopia fotoakustyczna jest wyjątkową techniką badawczą. Można za jej pomocą badać próbki optycznie nieprzezroczyste, rozpraszające promieniowanie podczerwone, o nieregularnym kształcie i różnej morfologii. Jest to technika nieniszcząca, można ją stosować w analizie materiałów warstwowych oraz trudnych do zhomogenizowania, których struktura bądź skład chemiczny zmieniają się podczas rozdrabniania, a tym samym nie jest możliwe zanalizowanie ich innymi metodami spektroskopii IR [68]. Technika ta nie wymaga długich przygotowań materiału poddawanego analizie. FT-IR/PAS pozwala uzyskać widmo próbki z pominięciem etapu jej przygotowania. Wszystkie te cechy decydują o jej dużej atrakcyjności do badania materiałów krzemionkowych [68].

Silanole mogą istnieć na powierzchni krzemionki w formie pojedynczej (izolowanej), geminalnej (podwójnej) albo wicynalnej (zaasocjowanej) (Rys. 13). Pary wicynalnych silanoli mogą łączyć się wiązaniami wodorowymi. W strukturze krzemionki występują też tzw. silanole wewnętrzne (schowane w matrycy krzemionki i niedostępne dla substancji zewnętrznych).



Rys. 13. Rodzaje grup silanolowych obecnych na powierzchni krzemionki: a- izolowane, b- geminalne, c- wicynalne.

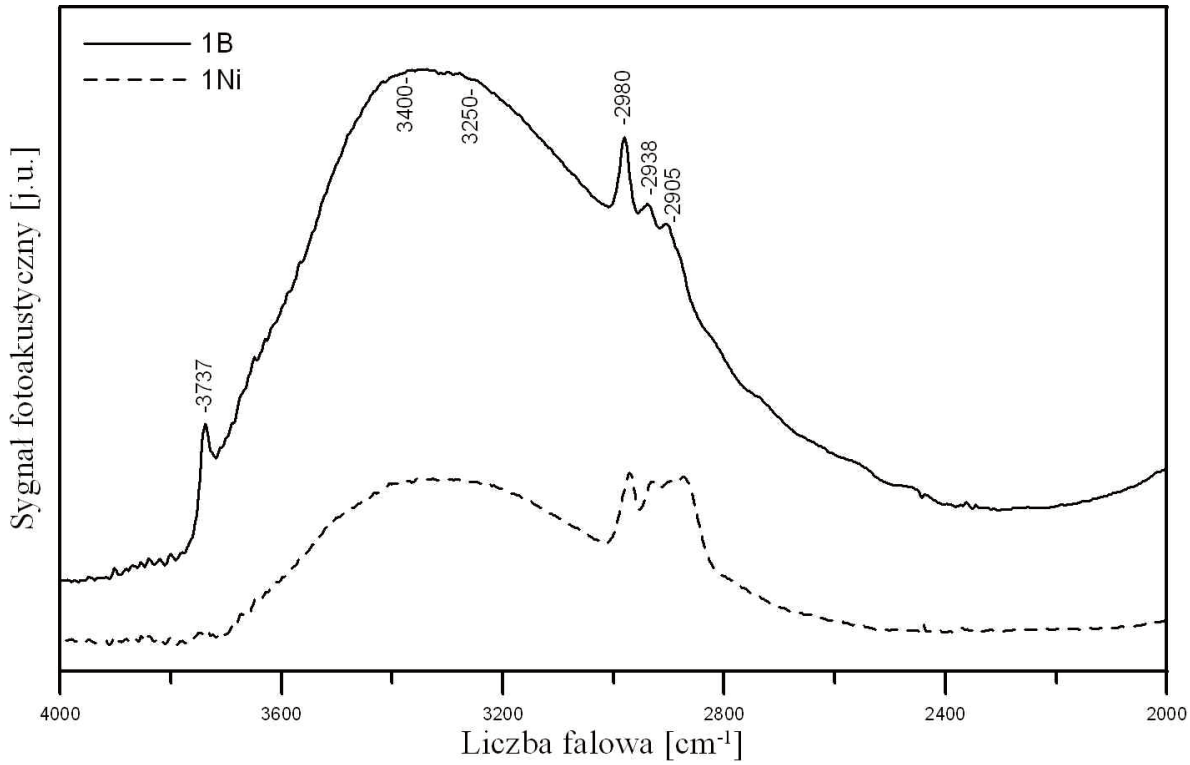
Pasma izolowanych, wewnętrznych i połączonych silanoli często się pokrywają, więc trudno jest używać widm IR do analizy ilościowej poszczególnych typów grup. Geminalne silanole absorbują przy prawie takiej samej liczbie falowej jak izolowane.

Silanole absorbują promieniowanie podczerwone w szerokim zakresie od 3800 do 3000 cm^{-1}. Zazwyczaj ostremu pasmu przy około 3730-3750 cm^{-1} towarzyszy szerokie pasmo absorpcji w zakresie 3600-3000 cm^{-1}. Pasmo 3730-3750 cm^{-1} odpowiada pojedynczym silanolom. Zakres 3580-3540 cm^{-1} jest przypisywany obecności silanoli wicynalnych i zanika po ogrzewaniu. Kolejne pasmo absorpcyjne przy 3680 cm^{-1}, często przykrywane przez ostre pasmo pochodzące od izolowanych i szerokie od wicynalnych silanoli, jest przypisywane wewnętrznym grupom hydroksylowym. Pasma absorpcyjne wewnętrznych grup hydroksylowych widoczne są przy liczbie falowej 3660 cm^{-1} lub 3650 cm^{-1} [70]. 1040-1020 cm^{-1} to zakres drgań deformacyjnych Si–OH, a pasma przy 966 cm^{-1} i 810 cm^{-1} to charakterystyczne drgania rozciągające niemostkowanych atomów tlenu ($Si–O^-$) w wiązaniach Si–O–H i symetryczne rozciągające $(Si–O–Si)_{sym}$ w tetraedrach SiO^{4-} dla materiałów mezoporowatych typu SBA-15 [71].

Na widmach IR materiałów krzemionkowych mogą być obecne również pasma związane z grupami siloksanowymi –$(SiO)_n$– przy liczbie falowej 1100-1000 cm^{-1}. Drgania rozciągające w łańcuchach siloksanowych widoczne są w postaci dwóch pasm o podobnej intensywności, przy ok. 1085 cm^{-1} i 1020 cm^{-1}, a ich intensywność wzrasta ze wzrostem długości łańcucha. Drgania symetryczne rozciągające Si–O–Si widoczne są w postaci charakterystycznego pasma w zakresie 625-480 cm^{-1} [72].

W przypadku widm wykonanych dla mezoporowatych materiałów krzemionkowych, oprócz opisanych wyżej pasm charakterystycznych dla samej krzemionki występują też pasma przy liczbach falowych 2956, 2924 i 2853 cm^{-1} i odpowiadają drganiom –CH_2– i –CH_3 pochodzącym z fragmentów porotwórczej matrycy. Pasma pochodzące od templatu widoczne są również w zakresie 1465-1440 cm^{-1} (drganie asymetryczne –CH_3), 1390-1370 cm^{-1} (drganie symetryczne –CH_3), 1410-1350 cm^{-1} (drganie zginające –CH_3) [72]. Ewentualne pasma C-O w zakresie 1150-1075 cm^{-1} mogą pochodzić od grup glikolowych pluroniku (templat), ale zwykle są przykrywane przez pasma absorpcyjne grup silanolowych.

Przykładowe widmo mezoporowatego materiału krzemionkowego przedstawia Rys. 14 [67].

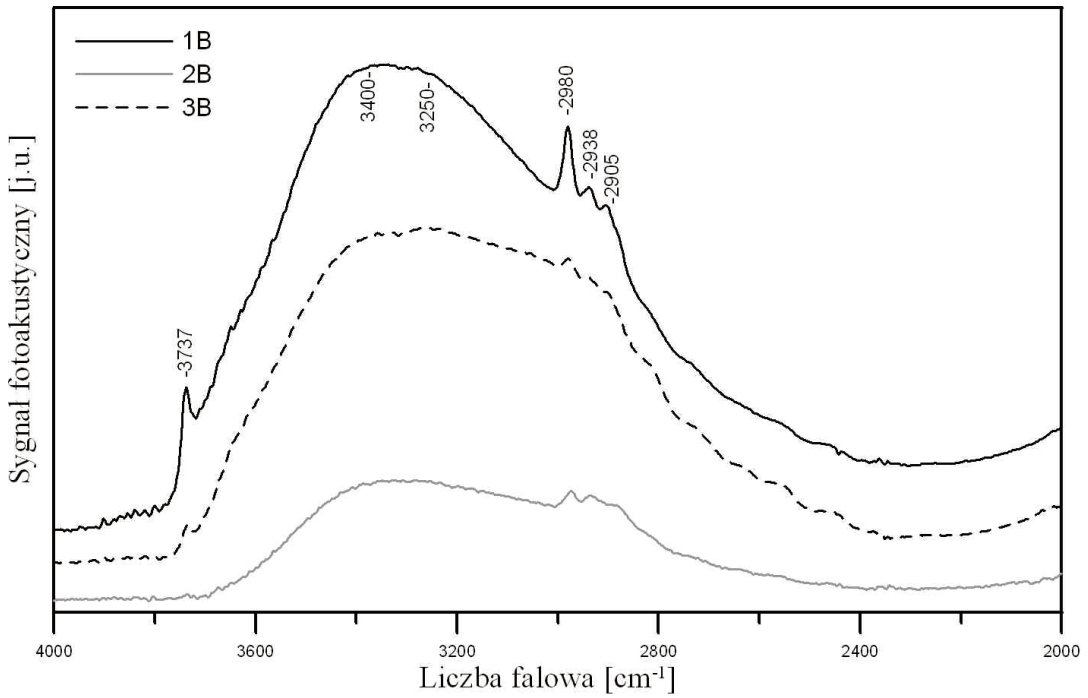


Rys. 14. Widmo FT-IR/PAS próbki 1B po kalcynacji, zakres liczb falowych 4000-400 cm^{-1} [67].

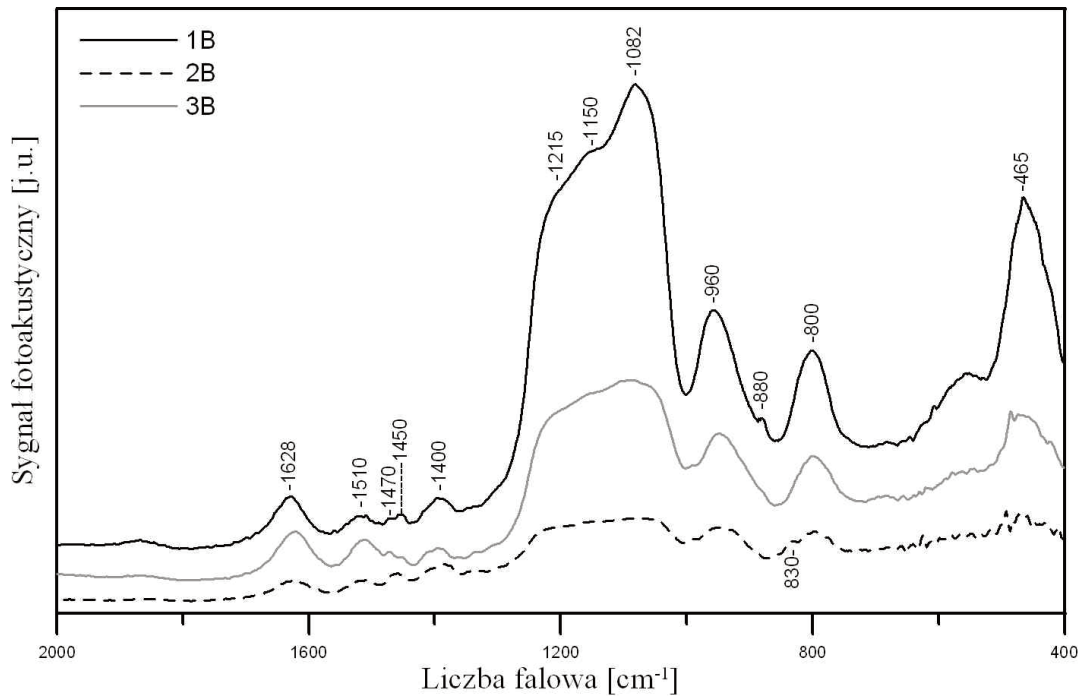
Większość pasm absorpcyjnych grup aminowych na widmach IR posiada stosunkowo niską intensywność, a dodatkowo może być przykryta przez silniejsze pasma innych grup funkcyjnych (np. C-H) [72], co utrudnia ich interpretację. Na widmach IR drgania pochodzące od amin pierwszorzędowych –NH_2 widoczne są w postaci pasm w zakresie 3450-3160 cm^{-1}. Jest to zarazem obszar drgań grup hydroksylowych i C-H. Dwa pasma absorpcyjne pochodzące od drgań rozciągających symetrycznych i asymetrycznych grup aminowych są obserwowane w zakresie 3450-3150 cm^{-1}. Aminy drugorzędowe mają tylko jedno pasmo drgań rozciągających =N-H, które zazwyczaj jest słabe, przy liczbie falowej 3450-3300 cm^{-1}. Drgania deformacyjne dla amin pierwszorzędowych obserwowane są w zakresie 1650-1580cm^{-1}, a dla drugorzędowych – 1580-1490 cm^{-1}. Dodatkowo –NH_2 mogą absorbować promieniowanie podczerwone w zakresie 895-650 cm^{-1}, gdzie pozycja pasma zależy od ilości wiązań wodorowych, a =N-H pomiędzy

750 a 700 cm^{-1}. Drgania rozciągające C-N dla amin pierwszorzędowych widoczne są w postaci pasm w obszarze 1090-1020 cm^{-1}, natomiast aminy drugorzędowe posiadają dwa pasma o średniej intensywności w zakresie 1190-1170 cm^{-1} i 1145-1130 cm^{-1} [72].

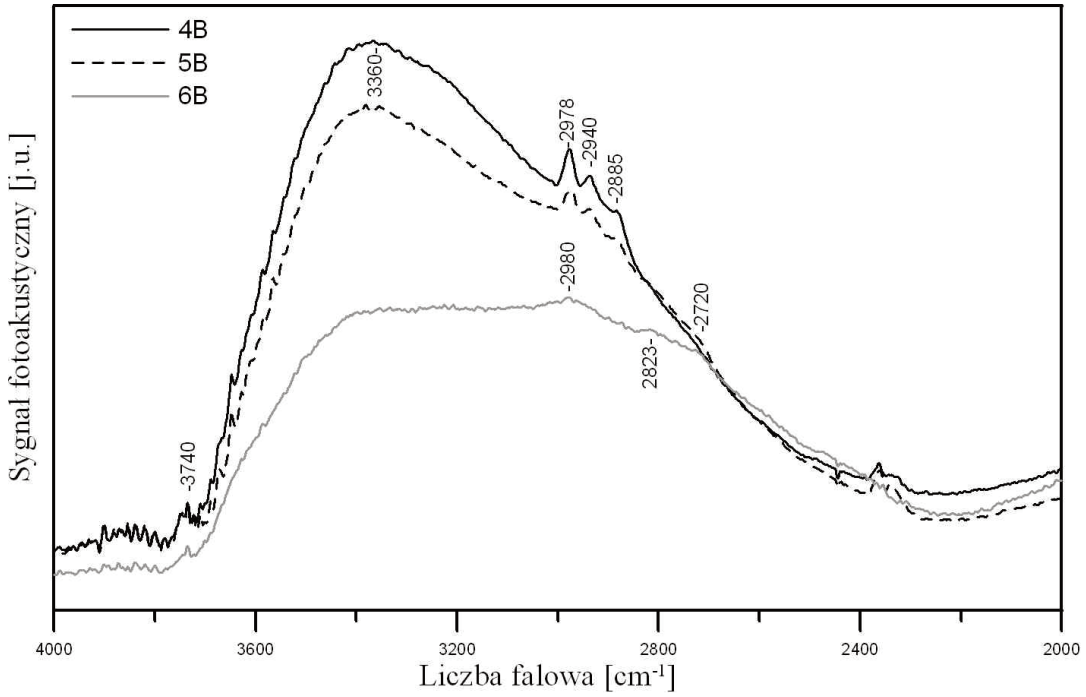
Na Rys. 15-18 przedstawiono widma FT-IR/PAS materiałów krzemionkowych modyfikowanych grupami aminowymi po usunięciu templatu za pomocą mieszaniny etanolu i kwasu solnego. Dla poprawienia czytelności widm podzielono je na dwa zakresy: 4000-2000 cm^{-1} (Rys. 15 i 17) oraz 2000-400 cm^{-1} (Rys. 16 i 18) [67].



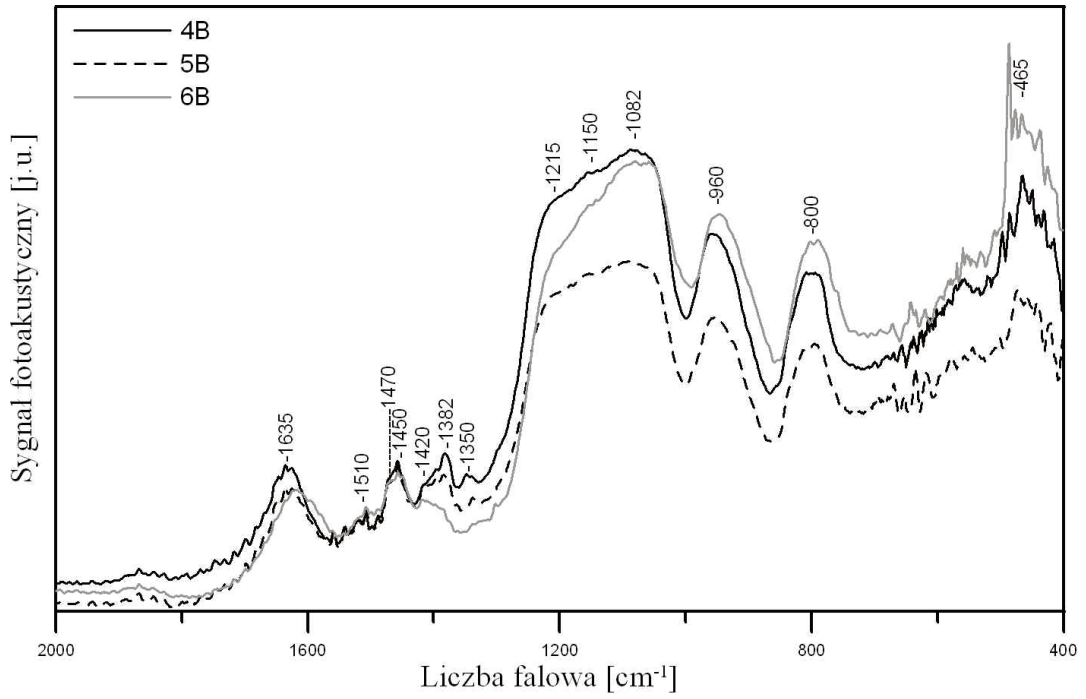
Rys. 15. Widma FT-IR/PAS próbek materiałów krzemionkowych zawierających APTES (próbki 1B-3B), zakres 4000-2000 cm^{-1}.



Rys. 16. Widma FT-IR/PAS próbek materiałów krzemionkowych zawierających APTES (próbki 1B-3B), zakres 2000-400 cm^{-1}.



Rys. 17. Widma FT-IR/PAS próbek materiałów krzemionkowych zawierających TMPED (próbki 4B-6B), zakres 4000-2000 cm^{-1}.



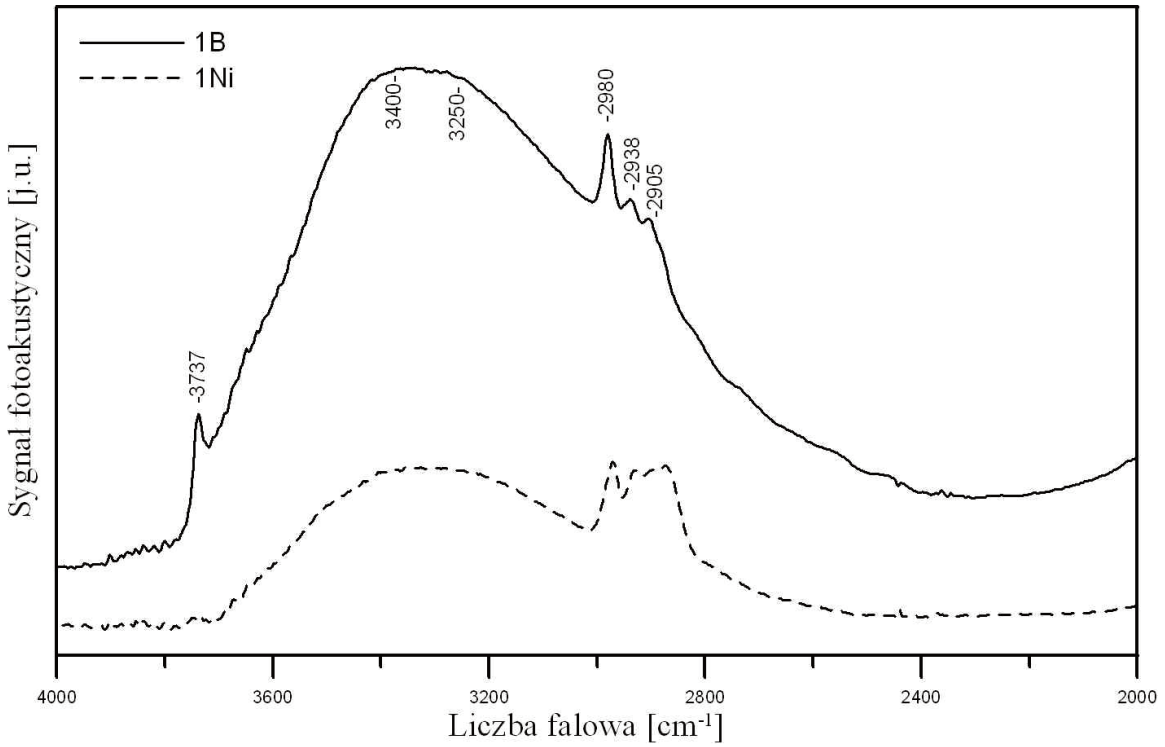
Rys. 18. Widma FT-IR/PAS próbek materiałów krzemionkowych zawierających TMPED (próbki 4B-6B), zakres 2000-400 cm^{-1}.

Na widmach FT-IR/PAS próbek 1B-6B (Rys. 15 i 17) widoczne są pasma grup –OH przy ok. 3740 cm^{-1} (izolowane grupy hydroksylowe), w zakresie 3600-3000 cm^{-1} (szerokie pasmo grup hydroksylowych połączonych wiązaniami wodorowymi) oraz pasma drgań grup –CH pochodzących od niewyekstrahowanego templatu, TEOSu, APTESu i TMPED (ok. 2980, 2940, 2885 cm^{-1}). Pasma drgań tych grup na widmach próbek 3B (Rys. 15) i 6B (Rys. 17) są rozmyte, co może być spowodowane nakładaniem się w tym zakresie pasm pochodzących od grup aminowych – pasmo przy 2823, 2720 cm^{-1} mogą wskazywać na obecność grup =N-CH_2- [72].

Pasma grup aminowych (aminy pierwszorzędowe) przy 1510 cm^{-1} są najintensywniejsze dla próbki 3B (Rys. 16), a najniższą intensywność można zaobserwować dla próbki 1B (najmniejsza zawartość APTES). W przypadku próbek 4B-6B intensywności tego pasma są zbliżone (Rys. 18). Pozostałe pasma, wskazujące na obecność grup –CH (1470, 1382 cm^{-1}) mają podobną intensywność na widmach wszystkich próbek, za wyjątkiem próbki 4B, gdzie intensywność ta jest znacznie wyższa.

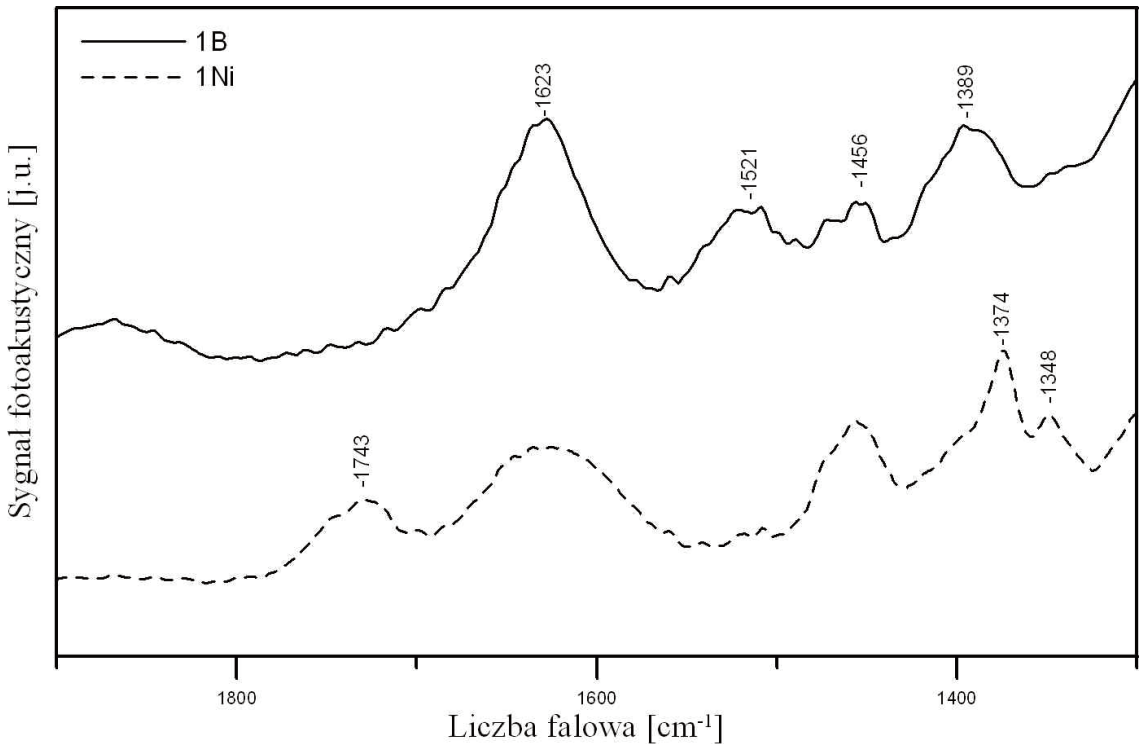
Pasma przy 1450 cm^{-1} oraz przy 1410 cm^{-1} wskazują na odpowiednio obecność grup $H_3C\text{-}N^+$ i C-N [46]. Pozostałe pasma są pasmami charakterystycznymi dla materiałów krzemionkowych o uporządkowanej strukturze. Pasma odpowiedzialne za drgania Si–O–Si (SiO_4) w strukturze krzemionki są obecne przy liczbach falowych ok. 1082, 800 i 465 cm^{-1}. Pasmo przy ok. 465 cm^{-1} odpowiada zarówno symetrycznym drganiom rozciągającym Si-O-Si, jak i drganiom zginającym O–Si–O [73]. Pasma te są obecne na widmach wszystkich próbek. Pojawiające się pasmo ok. 560 cm^{-1} jest wstępnym kryterium tworzenia uporządkowanej sieci krystalicznej [74]. Najwyraźniejsze jest ono na widmie próbki 1B (Rys. 16).

Na Rys. 19 i 20 zamieszczono widma FT-IR/PAS materiałów krzemionkowych bez (próbka 1B) i z wprowadzonymi w trakcie syntezy jonami niklu (próbka 1Ni) [67]. Na widmie próbki 1Ni widać zanik pasm izolowanych grup hydroksylowych przy 3737 cm^{-1}, które obecne było na widmie próbki 1B (bez jonów niklowych). Wynika to prawdopodobnie z faktu, że grupy te biorą udział w wiązaniu jonów Ni^{2+} z roztworu w trakcie syntezy.



Rys. 19. Widmo FT-IR/PAS próbek 1Ni i 1B, zakres 4000-2000 cm^{-1}.

Najciekawsze informacje można uzyskać interpretując zakres 1900-1300 cm^{-1} (Rys. 20). Na widmach próbek krzemionki z jonami niklowymi widoczne są pasma pochodzące od azotanów (ok. 1740, 1457, 1350 cm^{-1}), wprowadzanych w trakcie syntezy (prekursorem jonów niklowych był azotan(V) niklu). Jedynym faktem wskazującym na udział grup aminowych w koordynacji jonów niklowych jest zanik pasma przy 1521 cm^{-1}. Trudności w dalszej interpretacji wynikają z faktu, że pasma drgań grup azotanowych przykrywają pasma drgań zarówno grup aminowych, jak i –CH.



Rys. 20. Widmo FT-IR/PAS próbek 1Ni i 1B, zakres 1900-1300 cm^{-1}.

Jak wykazano, spektroskopia FT-IR/PAS jest znakomitym narzędziem do obserwacji grup aminowych wprowadzanych w trakcie syntezy (im więcej modyfikatora tym pasma drgań grup aminowych są intensywniejsze) oraz łączenia się jonów metalu z grupami funkcyjnymi modyfikatora (zanik na widmach pasm pochodzących od grup aminowych oraz izolowanych grup –OH).

6. Podsumowanie

Modyfikowane mezoporowate materiały krzemionkowe stwarzają niezwykłe możliwości otrzymywania wydajnych, aktywnych substancji o właściwościach adsorpcyjnych i katalitycznych. Aby usprawnić i ułatwić syntezę materiałów o pożądanych właściwościach ważne jest określanie składu oraz właściwości fizykochemicznych tych materiałów na praktycznie każdym etapie ich syntezy.

Literatura

[1] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartulli, J.S. Beck, *Nature,* **359** (1992) 710
[2] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.,* **114** (1992) 10834
[3] C. Jiménez-Sanchidrián, J. R. Ruiz, *Tetrahedron,* **64** (2008) 2011
[4] C.Y. Chen, S. Burkett, H.X. Li, M.E. Davis, *Microporous Mater.,* **2** (1995) 15
[5] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth, G.D. Stucky, *Chem Mater.,* **6** (1994) 1176
[6] N. Melosh, P. Davidson, B.F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 823
[7] Q. Huo, R. Leon, P.M. Petroff, G.D. Stucky, *Science*, **268** (1995) 1334
[8] Q. Huo, D.I. Margolese G.D. Stucky, *Chem. Mater.,* **8** (1996) 1147
[9] M.J. Kim, R. Ryoo, *Chem. Mater.,* **11** (1999) 487

[10] C.J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Adv. Mater.,* **11** (1999) 579
[11] R. Richer, L. Mercier, *Chem. Commun.,* (1998) 1775
[12] G.S. Attard, J.C. Glyde, C.G. Goltner, *Nature,* **378** (1995) 366
[13] S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, *Science,* **269** (1995) 1242
[14] W. Zhang, B. Glomski, T.R. Pauly, T.J. Pinnavaia, *Chem. Commun.,* (1999) 1803
[15] L. Bronstein, E. Kramer, B. Berton, C. Burger, S. Forster, M. Antonietti, *Chem. Mater.,* **11** (1999) 1402
[16] P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Chem. Mater.,* **11** (1999) 2813
[17] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science,* **279** (1998) 548
[18] X.S. Zhao, S. Fabing, Y. Qingfeng, G. Wanping, Y.B. Xiao, L. Lu, Z. Zuocheng, *J. Mater. Chem.,* **16** (2006) 637
[19] Z.J. Wang, Y. Xie, C.J. Liu, *J. Phys. Chem.,* **112** (2008) 19818
[20] Z. Luan, M. Hartmann, D. Zhao, W. Zhou, L. Kevan, *Chem. Mater.,* **11** (1999) 1621
[21] Y.J. Han, G.D. Stucky, A. Butler, *J. Am. Chem. Soc.,* **121** (1999) 9897
[22] S. Cheng, X. Wang, S. Chen, *Top Catal.*, **52** (2009) 681
[23] J. Choma, H. Grajek, W. Burakiewicz-Mortka, M. Kloske, *Ochrona Środowiska,* **2** (2006) 4
[24] J.A. Bae, K.C. Song, J.K. Jeon, Y.S. Ko, Y.K. Park, J.H. Jim, *Micropor. Mesopor. Mater.,* **123** (2009) 289
[25] R.J. Kalbasi, A.R. Massah, F. Zamani, A.D. Bain, B. Berno, *J. Porous Mater.,* **18** (2011) 475
[26] K. Xia, R.Z. Ferguson, M. Losierb, N. Tchoukanova, R. Bruningc, Y. Djaoued, *J. Hazard. Mater.,* **183** (2010) 554
[27] J. Aguado, J.M. Arsuaga, A. Arencibia, M. Lindo, V. Gascón, *J. Hazard. Mater.,* **163** (2009) 213
[28] A. Szegedi, M.Popova, I.Goshev, J.Mihaly, *J. Solid State Chem.,* **184** (2011) 1201
[29] F.Y. Chang, K.J. Chao, H.H. Cheng, C.S. Tan, *Sep. Purif. Technol.*, **70** (2009) 87
[30] S.N. Kim, W.J. Son, J.S. Choi, W.S. Ahn, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **115** (2008) 497
[31] H.T. Fan, X. Fan, J. Li, M. Guo, D. Zhang, F. Yan, T. Sun, *Ind. Eng. Chem. Res.,* **51** (2012) 5216
[32] Y. Zhu, H. Li, Q. Zheng, J. Xu, X. Li, *Langmuir*, **28** (2012) 7843
[33] E. Meretei, D. Mehn, J. Halasz, I. Kiricsi, *Solid State Phenom.,* **90–91** (2003) 79
[34] S. Hitz, R. Prints, *J. Catal.*, **168** (1997) 194
[35] S. Kawi, M.W. Lai, *Chem. Commun.*, (1998) 1407
[36] B. Tian, X. Liu, C. Yu, F. Gao, Q. Luo, S. Xie, B. Tu, D. Zhao, *Chem. Commun.,* (2002) 1186
[37] C.M. Yang, B. Zibrowius, W. Schmidt, F. Schüth, *Chem. Mater*., **16** (2004) 2918
[38] G. Büchel, R. Denoyel, P.L. Llewellyn, J. Rouquerol, *J. Mater. Chem.,* **11** (2001) 589
[39] T. Clark, J.D. Ruiz, H. Fan, C.J. Brinker, B.I. Swanson, A.N. Parikh, *Chem. Mater.,* **12** (2000) 3879
[40] S. Heng, P.P.S. Lau, K.L. Yeung, M. Djafer, J.C. Schrotter, *J. Membr. Sci.,* **23** (2004) 69
[41] A.N. Parikh, A. Navrotsky, Q. Li, C.K. Yee, M. Amweg, A. Corma, *Micropor. Mesopor. Mater.,* **76** (2004) 17
[42] I. Melian, F. Kapteijn, J.A. Moulijin, *Chem. Commun.,* (2005) 2744
[43] F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schuth, *Micropor. Mesopor. Mater.,* **65** (2003) 1
[44] R. Zalewski, J. Wawryszczuk, J. Goworek, A. Borówka, T. Goworek, *J. Colloid Interf. Sci.,* **262** (2003) 466
[45] S. Ek, A. Root, M. Peussa, L. Niinisto, *Thermochim. Acta,* **379** (2001) 201.
[46] J. Ryczkowski, J. Goworek, W. Gac, S. Pasieczna, T. Borowiecki, *Thermochim. Acta,* **434** (2005) 2
[47] F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.,* **65** (2003) 1
[48] F. Berube, S. Kaliaguine, *Micropor. Mesopor. Mater.,* **115** (2008) 469
[49] M. Benjelloun, P. Van Der Voort, P. Cool, O. Collart, E.F. Vansant, *Phys. Chem. Chem. Phys.,* **3** (2001) 127
[50] Z.L. Hua, J.L. Shi, L. Wang, W.H. Zhang, *J. Non-Cryst. Solids,* **292** (2001) 177
[51] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **45** (2006) 3216
[52] T. Kimura, *J. Mater. Chem.,* **13** (2003) 3072
[53] W.A. Gomes Jr., L.A.M. Cardoso, A.R.E. Gonzaga, L.G. Aguiar, H.M.C. Andrade, *Mater. Chem. Phys.,* **93** (2005) 133
[54] K. Coulter, X. Xu, D.W. Goodman, *J. Phys. Chem.,* **98** (1994) 1245
[55] W.F. Taylor, J.H. Sinfelt, D.J.C. Yates, *J. Phys. Chem.,* **69** (1965) 3857
[56] M. Iwamoto, Y. Kosugi, *J. Phys. Chem.,* **111** (2007) 13
[57] X. Liu, J. Chen, J. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.,* **47** (2008) 5362
[58] K.Coulter, X. Xu, D.W. Goodman, *J. Phys. Chem.,* **98** (1994) 1245
[59] M.P. Gonzalez-Marcos, J.I. Gutierrez-Ortiz, C. Gonzalez-Ortiz de Elguea, J.R. Gonzalez-Velasco, *J. Mol. Catal. A,* **120** (1997) 185

[60] http://www.rsc.org/chemistryworld/News/2011/August/11081103.asp (stan na 10.09.12).
[61] M. Houalla, F. Delannay, I. Matsuura, B.J. Delmon, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.,* **76** (1980) 128
[62] P. Burattin, M. Che, C. Louis, *J. Phys. Chem.,* **104** (2000) 10482
[63] R.D. Gonzalez, T. Lopez, R. Gomez, *Catal. Today,* **35** (1997) 293
[64] M.A. Ermakova, D.Yu. Ermakov, G.G. Kuvshinov, L.M Plyasova, *Kinet. Katal.,* **5** (1998) 791
[65] P. Jin, Q. Chen, L. Hao, R. Tian, L. Zhang, L. Wang, *J. Phys. Chem. B,* **108** (2004) 6311
[66] Zakład Technologii Chemcznej UJ, *Procesy sorpcyjne. Skrypt do ćwiczeń,* Kraków 2010, str. 26-35 [publikacja przygotowana w ramach PO KL, w celu realizacji projektu „Zwiększenie liczby wysoko wykwalifikowanych absolwentów kierunków ścisłych Uniwersytetu Jagiellońskiego"]
[67] informacja własna
[68] A. Krztoń, *Technika fotoakustyczna w spektroskopii FT-IR*, w: *Metody i techniki pomiarowe w spektroskopii oscylacyjnej* (red.: M. Handke, Cz. Paluszkiewicz), Wydawnictwo Akapit, Kraków, 1998, pp 14-22
[69] S. Pasieczna, praca doktorska, UMCS, Lublin, 2006
[70] J. Nawrocki, *J. Chromatogr. A,* **779** (1997) 29
[71] L. Hu, S. Ji, Z. Jiang, H. Song, P. Wu, Q. Liu, *J. Phys. Chem. C,* **111** (2007) 15173
[72] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts,* Third Edition, John Wiley & Sons, LTD, 2001, pp 241-246
[73] A.P. Legrand (Ed.), *The Surface Properties of Silicas*, Wiley, New York, 1998
[74] T. Gavrilko, I. Ignatiuk, G. Puchkovska, Yu. Goltsov, L. Matkovskaya, J. Baran, M. Drozd, H. Ratajczak, *Vib. Spectrosc.,* **23** (2000) 199

PAULA NIEBRZYDOWSKA, PIOTR KUŚTROWSKI

**Zakład Technologii Chemicznej,
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński,
ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków
e-mail: kustrows@chemia.uj.edu.pl**

Rozdział 5

MEZOPOROWATE MATERIAŁY WĘGLOWE UZYSKIWANE NA BAZIE KRZEMIONEK

Opracowanie skoncentrowano na omówieniu nowej klasy porowatych materiałów węglowych uzyskiwanych w oparciu o zastosowanie krzemionkowych szablonów strukturotwórczych. Przedstawiono podstawowe typy struktur replik węglowych wraz z ich krótką charakterystyką fizykochemiczną. Uwagę skierowano na przybliżenie strategii syntezy omawianych materiałów. Zademonstrowano podstawowe kierunki badań w poszukiwaniu aplikacji replik węglowych w procesach technologicznych opartych na adsorpcji i katalizie.

1. Wprowadzenie

Porowate materiały węglowe o uporządkowanej strukturze porów zwracają uwagę badaczy ze względu na szerokie możliwości aplikacyjne w adsorpcji, katalizie, magazynowaniu energii, elektrochemii oraz oczyszczaniu powietrza i wody [1-4]. Zgodnie z klasyfikacją Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC), ze względu na średnicę porów (d) materiały porowate dzieli się na trzy grupy:

a) mikroporowate $d < 2$ nm
b) mezoporowate $2 < d < 50$ nm
c) makroporowate $d > 50$ nm

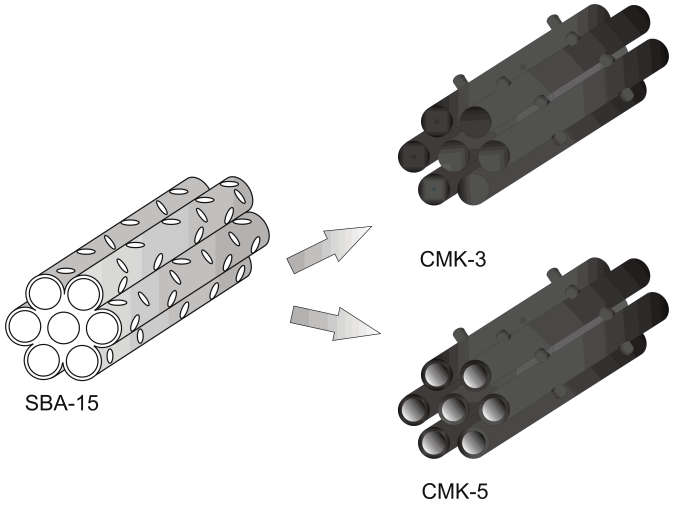
Właściwa struktura węglowa jest zazwyczaj otrzymywana na drodze karbonizacji odpowiedniego prekursora pochodzenia naturalnego lub syntetycznego połączonej z następczą aktywacją [2,5]. Utworzenie uporządkowanej mezostruktury, w której występują znacznie szersze pory niż w mikroporowatych węglach aktywnych, pozwala oczekiwać, że materiały te będą wykazywać atrakcyjne właściwości m.in. w adsorpcji dużych hydrofobowych cząsteczek (tj. witamin, barwników), w procesach transformacji węglowodorów (ograniczenie problemów dyfuzyjnych w wewnątrz-ziarnowym transporcie większych molekuł), rozdzielaniu chromatograficznym. Innym obiecującym zastosowaniem replik jest ich wykorzystanie jako materiałów elektrodowych w bateriach litowych-jonowych [2,6].

W 1986 roku Knox i współpracownicy [7] opisali pierwszą syntezę mezoporowatych struktur węglowych przy użyciu metody negatywowego odwzorowania sferycznych cząstek żelu krzemionkowego. Zainteresowanie uporządkowanymi materiałami węglowymi wzrosło w 1999 r., kiedy Ryoo i współpracownicy [8] zaprezentowali udaną syntezę sita węglowego z wykorzystaniem templatu w postaci mezostrukturalnej krzemionki. Stanowiło to impuls do podjęcia zaawansowanych badań nad możliwościami otrzymywania oraz zastosowania szerokiej grupy replik węglowych. Poszukiwania zostały skierowane na wykorzystanie różnorodnych matryc krzemionkowych (tzw. twardych templatów) oraz prekursorów węglowych, które odpowiednio dobrane w optymalnych warunkach syntezy prowadzą do uzyskania wysublimowanych materiałów węglowych (grafitopodobnych) o wysoko rozwiniętej powierzchni właściwej oraz jednorodnym rozkładzie kształtów i wielkości porów. Wysoki stopień uporządkowania strukturalnego tej klasy materiałów znajduje potwierdzenie w obrazach dyfrakcyjnych wykazujących obecność charakterystycznych refleksów przypisywanych równomiernie rozmieszczonym kanałom. Syntetyzowane repliki węglowe zaliczane są do klasy materiałów opisywanych symbolem CMK-n będącym akronimem ***C****arbon* ***M****esostructured by* ***K****AIST* (Korea Advanced Institute of Science and Technology, w którym po raz pierwszy otrzymano tego typu materiały) [9]. Wartość *n* określa typ otrzymanej struktury repliki węglowej na bazie użytego twardego templatu. Zarówno sita krzemionkowe, jak i repliki węglowe z uwagi na wysoko uporządkowaną strukturę porów określane są mianem materiałów krystalicznych. W Tabeli 1 zebrano informacje o strukturze oraz typie matryc krzemionkowych używanych do syntezy dotychczas opisanych materiałów CMK-n.

Tabela 1. Symetria materiałów CMK-n oraz templaty krzemionkowe używane do ich syntezy [9].

Materiał CMK-n	Twardy templat stosowany w syntezie	Symetria repliki węglowej
Materiały otrzymywane przez całkowite wypełnienie porów templatu		
CMK-1	MCM-48	regularna, $I4_132$
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 templatu		
CMK-5	SBA-15	heksagonalna 2D, p6mm
CMK-7	SBA-16	regularna, Im3m
CMK-9	KIT-6	regularna, Ia3d

Pierwszym szablonem krzemionkowym, na bazie którego Ryoo i współpracownicy [8] zsyntetyzowali replikę węglową CMK-1, było sito molekularne MCM-48. Rok później Jun i współpracownicy [10] zaprezentowali syntezę materiału CMK-3, będącego negatywem sita krzemionkowego SBA-15.

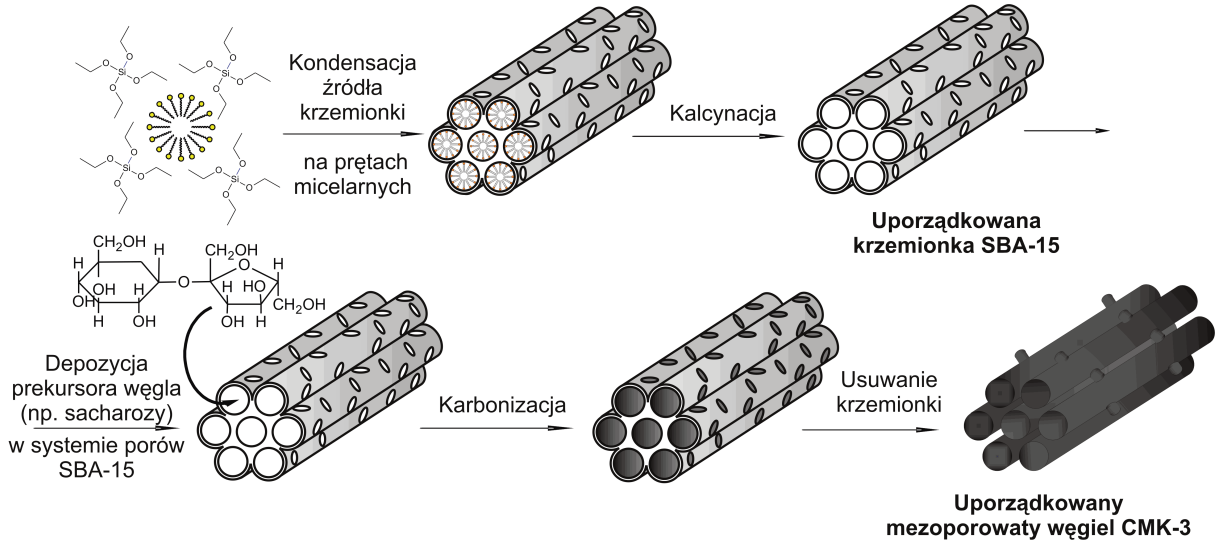


Rys. 1. Struktura replik typu CMK-3 oraz CMK-5.

Materiały CMK-n mogą tworzyć nanopręty przez całkowite wypełnienie porów templatów (np. CMK-2 otrzymywany z SBA-1, CMK-3 z SBA-15 czy CMK-4 z MCM-48) lub nanoruruki węglowe przez depozycję mniejszych ilości materiału węglowego w postaci filmów na wewnętrznych powierzchniach systemu porów SiO_2 (np. CMK-5 z SBA-15) [1,11]. Strukturę replik węglowych (nanoprętów oraz nanorurek) otrzymywanych z użyciem krzemionki typu SBA-15 zademonstrowano na Rys. 1.

2. Synteza replik węglowych

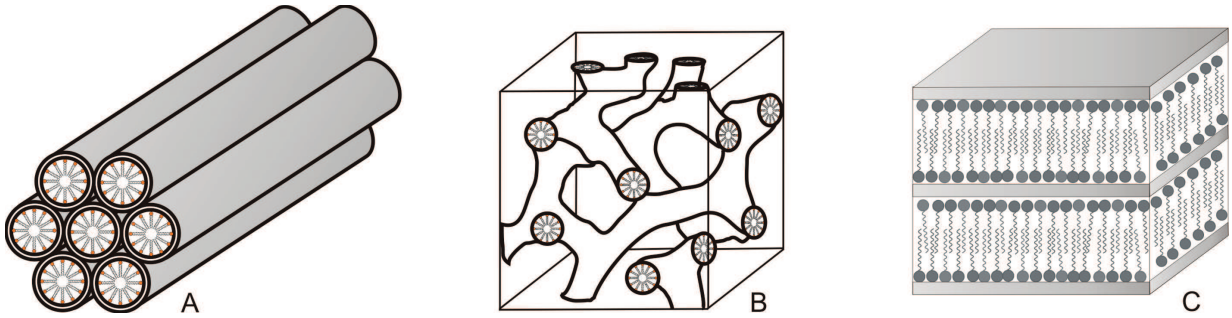
Synteza replik węglowych opiera się na czterech zasadniczych etapach: (a) przygotowanie mezoporowatej krzemionki wykorzystywanej następnie jako twardy templat, (b) depozycja źródła węgla w porach sita krzemionkowego (najczęściej na drodze mokrej impregnacji lub naparowywania metodą CVD), (c) karbonizacja otrzymanego kompozytu organiczno-nieorganicznego w gazie obojętnym w celu transformacji prekursora węglowego w postać grafitopodobną oraz (d) usunięcie matrycy krzemionkowej za pomocą kwasu fluorowodorowego lub alkaliów [11]. Uproszczony schemat syntezy uporządkowanego węgla mezoporowatego na przykładzie CMK-3 przedstawiono na Rys. 2.



Rys. 2. Schemat syntezy repliki węglowej CMK-3.

(a) Preparatyka matryc krzemionkowych

W 1992 roku pracownicy Mobil R&D Corporation [12-13] opublikowali po raz pierwszy metodę syntezy mezoporowatych sit molekularnych typu M41S. Od tego czasu rozpoczął się szybki rozwój badań nad uporządkowanymi materiałami krzemionkowymi ze względu na ich interesujące właściwości strukturalne i teksturalne tj. układ jednorodnych mezokanałów, dużą odporność termiczną i chemiczną, znaczną objętość porów oraz rozwiniętą powierzchnię właściwą [3,13-15]. Do rodziny krzemionek M41S należą materiały MCM (Mobil Crystalline Materials) syntezowane przy użyciu długołańcuchowych surfaktantów amoniowych jako miękkich templatów (Rys. 3). Strukturę o heksagonalnym uporządkowaniu z cylindrycznymi porami (p6mm) przypisuje się materiałowi MCM-41 [16-17]. MCM-48 wykazuje obecność trójwymiarowego systemu kanałów o strukturze regularnej (Ia3d) [17-18]. Z kolei MCM-50 zalicza się do grupy materiałów o budowie lamelarnej (p2) [17,19]. W 1998 roku Zhao i współpracownicy [20] opisali pierwszą syntezę nowej klasy grubościennych krzemionek, oznaczonych akronimem SBA-n (Santa Barbara Amorphous), gdzie n oznacza liczbę odpowiadającą określonej strukturze porów oraz zastosowanemu surfaktantowi [21]. Do najbardziej znanych reprezentantów tej rodziny należą: SBA-1 (struktura regularna) [22], SBA-11 (struktura regularna) [20], SBA-14 (struktura lamelarna) [20], SBA-15 (struktura heksagonalna) [20-21] oraz SBA-16 (struktura regularna) [20,22]. Innymi, szeroko badanymi grupami mezoporowatych sit krzemionkowych są: MSU (Michigan State University) [24], FDU (Fudan University Material) [25], HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) [26] oraz KIT [27].

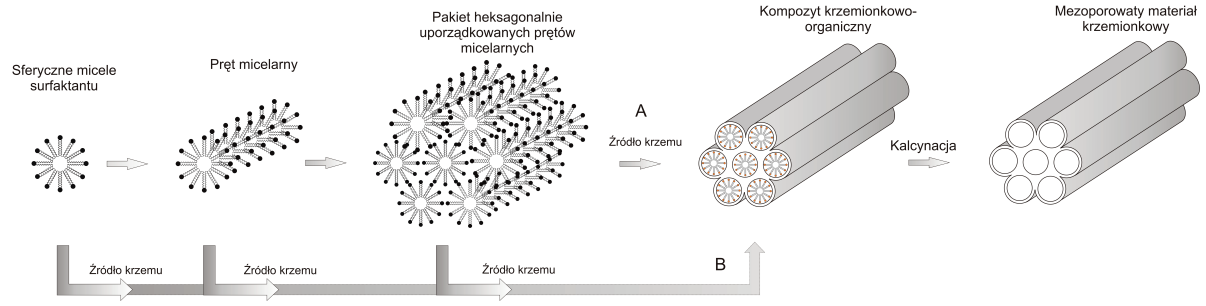


Rys. 3. Struktura wybranych mezoporowatych materiałów krzemionkowych z rodziny M41S (A – MCM-41, B – MCM-48, C – MCM-50).

Synteza uporządkowanych materiałów krzemionkowych bazuje na wykorzystaniu miękkich templatów, którymi mogą być kationowe, anionowe bądź niejonowe środki powierzchniowo czynne (surfaktanty). O uporządkowaniu surfaktantu z wytworzeniem określonej mezostruktury decyduje dobór odpowiednich warunków syntezy (m.in. temperatury, czasu reakcji, pH żelu, rodzaju i stężenia surfaktantu oraz stosunku molowego surfaktantu do krzemu [28-29]. Na uformowanych micelach deponują się ulegające kondensacji różne prekursory krzemionki np. ortokrzemian tetraetylu (TEOS), ortokrzemian tetrametylu (TMOS) czy krzemionka typu Cab-O-Sil.

Istota mechanizmu oddziaływania pomiędzy organicznym surfaktantem a nieorganicznym prekursorem nie jest wciąż jednoznacznie określona [13-14,30]. Istnieje wiele teorii na temat ścieżki powstawania określonych struktur mezoporowatych materiałów krzemionkowych. Jedną z najczęściej przyjmowanych teorii jest mechanizm LCT (ang. *Liquid Crystal Templating*), w myśl którego mezostruktura wykształcona przez cząsteczki surfaktantu służy jako matryca dla polimeryzującego prekursora krzemionki (Rys. 4A). W innym mechanizmie (ang. *cooperative self-assembly*) zakłada się równoczesne formowanie mezostruktury hybrydowej z udziałem surfaktanta oraz prekursora krzemionki (Rys. 4B). W obu modelach przyjmuje się jednak wystę-

powanie oddziaływań elektrostatycznych (w przypadku templatów jonowych) bądź tworzenie wiązań wodorowych (dla templatów niejonowych) odpowiedzialnych za połączenie części organicznej z nieorganiczną.



Rys. 4. Formowanie mezostruktury materiału krzemionkowego na drodze mechanizmu (A) LCT, (B) cooperative self-assembly.

W celu usunięcia miękkiego templatu z utworzonego kompozytu organiczno-krzemionkowego poddaje się go ekstrakcji bądź znacznie efektywniejszej kalcynacji. Jako media ekstrakcyjne używa się z reguły:

- mieszaniny heptan/metanol lub heptan/etanol zakwaszonych HCl lub HNO_3 [29,31];
- mieszaniny etanolu z kwasem octowym lub siarkowym (VI) [29,32];
- mieszaniny etanolu z NH_4NO_3, $NaNO_3$ i KNO_3 [29,32];
- ozonu w temperaturze 250ºC [29,33];
- mieszaniny MeOH i nadkrytycznego CO_2 w warunkach nadkrytycznych [29,34].

Ekstrakcja nie gwarantuje ilościowego usuwania templatu, dlatego często stosuje się dodatkowo proces kalcynacji. Rodzaj użytego surfaktatu determinuje metodę jego usuwania z kompozytu krzemionko-organicznego. Najprościej usuwane są templaty na bazie niejonowych surfaktantów, które charakteryzują się słabymi oddziaływaniami cząsteczek matrycy z grupami silanolowymi [29].

Mezoporowate krzemionki ze względu na wysoki stopień uporządkowania umożliwiają otrzymywanie uporządkowanych materiałów węglowych będących ich replikami. Warunkiem syntezy stabilnej struktury węglowej jest jednak zastosowanie szablonu z przestrzennym układem porów.

(b) Depozycja źródła węgla w porach sita krzemionkowego

Kolejnym etapem syntezy repliki węglowej po uzyskaniu twardego templatu jest wprowadzenie źródła węgla do kanałów sita krzemionkowego. Jako prekursory materiału węglowego stosowane są najczęściej disacharydy (np. sacharoza [10]), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (np. naftalen, antracen, acenaften [11]), węglowodory alifatyczne i ich pochodne ulegające kondensacji bądź polimeryzacji z utworzeniem makrocząsteczek skłonnych do grafityzacji (np. propylen [35], akrylonitryl [4], alkohol furfurylowy [36-37]). Użycie tak różnorodnych źródeł węgla wymaga zastosowania odpowiednich metod ich depozycji w porach twardego templatu. Najszerzej stosowanym prekursorem węgla pozostaje jednak sacharoza [10, 38-40].

Najczęściej wykorzystywaną i zarazem najprostszą metodą depozycji jest impregnacja mezoporowatego templatu krzemionkowego przy użyciu odpowiedniego roztworu prekursora węgla. Przykład typowej syntezy został przedstawiony przez Jun i współpracowników [10], którzy otrzymali replikę CMK-3 na drodze podwójnej impregnacji sita krzemionkowego SBA-15 wodnym roztworem sacharozy zawierającym kwas siarkowy(VI), który pełni rolę katalizatora karbonizacji. Wstępną obróbkę termiczną uzyskanego prekursora prowadzono kolejno w tem-

peraturze 100 i 160ºC po 6 h uzyskując częściowo spolimeryzowaną i skarbonizowaną formę prekursora węglowego.

Bardziej złożoną techniką depozycji prekursora węglowego w kanałach mezoporowatego SiO_2 jest naparowywanie metodą CVD (ang. *Chemical Vapor Deposition*) [35]. Podstawą tej metody jest wprowadzenie związku organicznego do porów templatu bezpośrednio z fazy gazowej. Jako prekursory węgla stosuje się w tym przypadku m.in. propylen [41], acetylen [42], etylen [43], styren [44], alkohol furfurylowy [45]. Enterría i współpracownicy [35] zaproponowali otrzymywanie repliki węglowej poprzez kondensację propenu w porach SBA-15. Syntezę poprzedzono wstępnym etapem odgazowania krzemionki w przepływie gazu obojętnego w 750ºC. Osadzanie prekursora węglowego prowadzono w tej samej temperaturze przez 7 godzin wykorzystując mieszaninę propenowo-argonową (stosunek 5.5% v/v).

Powszechnie stosuje się również wprowadzanie ciekłych substancji monomerycznych (tj. alkoholu furfurylowego [45-47], akrylonitrylu [4,48-49], chlorku winylu [50]) do systemu porów matrycy krzemionkowej połączone z ich wewnątrz-kanałową polimeryzacją. W celu zainicjowania reakcji polimeryzacji prekursorów węglowych, tj. alkoholu furfurylowego lub żywicy fenolowej tworzonej z fenolu i formaldehydu, na powierzchni templatu krzemionkowego generuje się kwasowe centra aktywne [4]. Do wstępnej obróbki matrycy krzemionkowej wykorzystuje się np. kwas *p*-toluenosulfonowy, $AlCl_3$ lub kwas szczawiowy. Zhai i współpracownicy [11] otrzymali CMK-3 z użyciem alkoholu furfurylowego jako prekursora węgla i kwasu szczawiowego będącego katalizatorem polikondensacji. Synteza polegała na impregnacji sita SBA-15 mieszaniną monomeru wraz z kwasem szczawiowym i etanolem, następczej polikondensacji alkoholu i karbonizacji. Innym przykładem jest odmiana metody CVD, czyli naparowywanie techniką VDP (ang. *Vapor Deposition Polymerisation*), opisana przez Fuertes i Nevskaia [45]. Modyfikacja powierzchni przy użyciu tej metody jest prowadzona w łagodniejszych warunkach w porównaniu do wysokotemperaturowej CVD, dzięki czemu eliminuje się depozycję sadzy w porach templatu. Etapem poprzedzającym właściwą syntezę jest impregnacja matrycy krzemionkowej roztworem kwasu *p*-toluenosulfonowego w etanolu. Metoda opiera się na naparowywaniu twardego templatu w temperaturze pokojowej azotem nasyconym parami alkoholu furfurylowego oraz następczej polikondensacji i karbonizacji materiału w temperaturze 800°C w przepływie azotu. W przypadku otrzymywania replik węglowych na bazie akrylonitrylu jako prekursora węgla zaproponowano bardziej złożoną ścieżkę syntezy. Kruk i współpracownicy [4] opisali otrzymywanie repliki CMK-3 przez wprowadzenie na powierzchnię modyfikowanego SBA-15 akrylonitrylu jako prekursora węgla metodą ATRP (polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu, ang. *Atom Transfer Radical Polymerization*). Przed przystąpieniem do polimeryzacji powierzchnię templatu krzemionkowego modyfikowano poprzez szczepienie związków organosilanowych, które w procesie polimeryzacji pełnią rolę inicjatora. Metoda ta umożliwia zapobieganie tworzeniu się polimeru na zewnątrz ziaren templatu krzemionkowego.

(c) Karbonizacja

Kompozyt organiczno-krzemionkowy po depozycji źródła węgla w kanałach sita krzemionkowego poddawany jest karbonizacji w przepływie gazu obojętnego (najczęściej azotu lub argonu) w temperaturze powyżej 800°C. Karbonizacja w wysokich temperaturach ma na celu transformację prekursora w stabilną postać grafitopodobną węgla.

(d) Usuwanie fazy nieorganicznej

Ostateczna forma repliki węglowej otrzymywana jest w wyniku roztworzenia matrycy krzemionkowej za pomocą kwasu fluorowodorowego lub alkaliów. Najczęściej stosowaną metodą

jest usuwanie fazy nieorganicznej za pomocą kwasu fluorowodorowego w zakresie stężeń od 5 do 48% w temperaturze pokojowej [51-55]. W przypadku stosowania alkaliów do roztwarzania krzemionki wykorzystuje się z reguły gorący, wodny bądź wodno-etanolowy 1-2 M roztwór NaOH [37, 56, 57]. Zawartość krzemionki w gotowej replice węglowej na ogół nie przekracza 3% mas.

3. Charakterystyka strukturalna i teksturalna replik węglowych

Uporządkowane mezoporowate materiały węglowe badane są pod względem właściwości strukturalnych, teksturalnych i powierzchniowych z wykorzystaniem wielu technik. Do najważniejszych metod eksperymentalnych zaliczamy proszkową dyfrakcję rentgenowską (XRD), niskotemperaturową sorpcję azotu, analizę termograwimetryczną (TG) oraz mikroskopię elektronową - skaningową (SEM) i transmisyjną (TEM).

Niskotemperaturowa sorpcja azotu w temperaturze -196°C jest ważną metodą charakterystyki teksturalnej materiałów porowatych. Jako wynik przeprowadzonego pomiaru uzyskiwana jest izoterma adsorpcji, na podstawie której przy użyciu odpowiednich modeli można wyznaczyć dystrybucję rozmiarów porów, objętość porów oraz powierzchnię właściwą. Dane teksturalne dla wszystkich uporządkowanych replik węglowych typu CMK-n zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Charakterystyka teksturalna stosowanych templatów krzemionkowych i ich replik węglowych.

Templat krzemionkowy					Replika węglowa				
Nazwa	Powierzchnia właściwa [m^2/g]14,5	Całkowita objętość porów [cm^3/g]	Średnica porów [nm]	Źródło lit.	Nazwa	Powierzchnia właściwa [m^2/g]14,5	Całkowita objętość porów [cm^3/g]	Średnica porów [nm]	Źródło lit.
MCM-48	1290	1,15	2,6	[77]	**CMK-1**	1380	1,1	3,0	[8]
					CMK-4	brak danych źródłowych dotyczących tekstury			[42]
SBA-1	1039-1280[1]	0,59-0,88[1]	3,4-4,0[1]	[78-79]	**CMK-2**	1934	1,17	2,0	[64]
SBA-15	690	0,56	4,7	[20]	**CMK-3**	1520	1,3	3,5	[10,59]
					CMK-5	942-2418[2]	2,40-2,68[2]	2,7 - 2,9, 4,4 - 4,7[2,3]	[80]
SBA-16	740	0,45	4-8, <4[4]	[20,68]	**CMK-6**	994	0,72	4,59	[66]
					CMK-7	brak danych źródłowych dotyczących tekstury			[9]
KIT-6	800	1,05	8,5	[70]	**CMK-8**	960	0,7	3	[70]
					CMK-9	2200	2,1	3, 5-6[3]	

[1] w zależności od temperatury kalcynacji i użytego surfaktantu

[2] w zależności od temperatury karbonizacji

[3] odpowiednio: średnica porów między sąsiadującymi nanorurkami oraz wewnętrzna średnica nanorurek

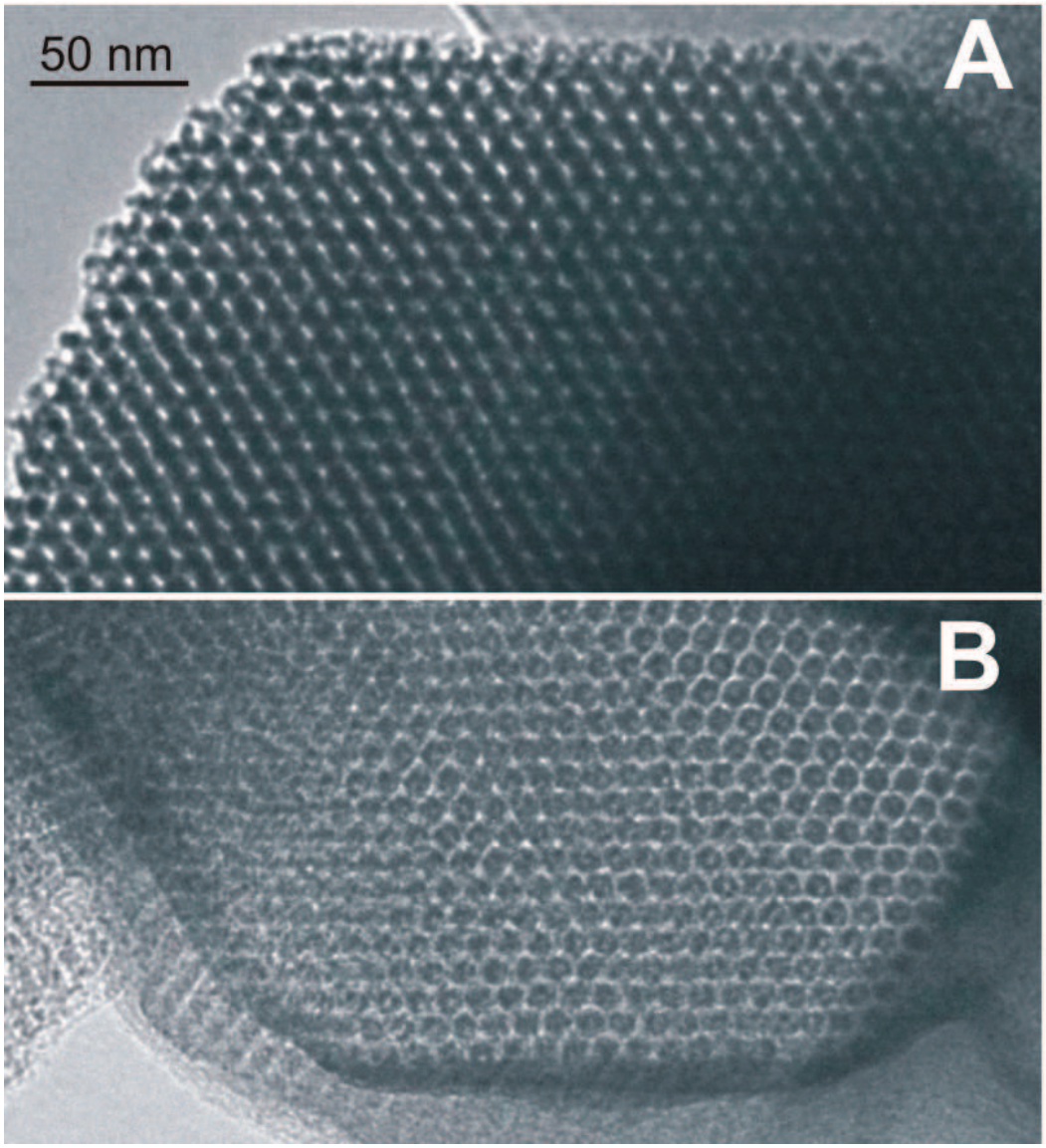
[4] odpowiednio: średnica klatki, średnica porów łączących klatki

Pomimo, iż ściany replik węglowych i ich twardych templatów są amorficzne, możliwe jest wykonywanie badań dyfrakcyjnych ze względu na uporządkowanie dalekiego zasięgu systemów porów. Niskokątowe dyfraktogramy potwierdzają otrzymanie danej struktury. W celu określenia mechanizmu rozkładu różnorodnych prekursorów węglowych, warunków ich karbonizacji oraz stopnia roztworzenia templatu krzemionkowego za pomocą HF lub alkaliów wykonywane są badania termograwimetryczne. Interesującymi metodami pozwalającymi na obserwację charakterystycznie uporządkowanych mikrostruktur jest obrazowanie technikami elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM) i transmisyjnej (TEM).

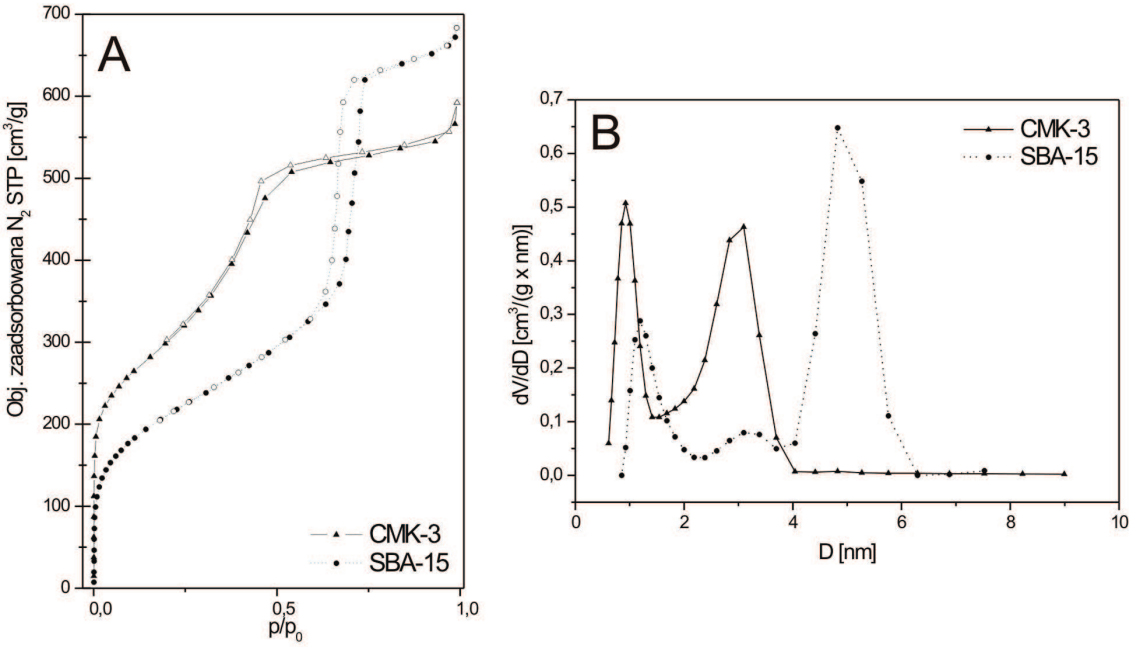
(a) Materiały otrzymywane przez całkowite wypełnienie porów templatu

CMK-3 [10,58-60]

Repliki węglowe typu CMK-3 otrzymywane są metodą replikacji strukturalnej sita molekularnego SBA-15 o uporządkowanej, heksagonalnej strukturze cylindrycznych mezoporów połączonych mikroporami (Rys. 5). Stąd materiał CMK-3, będący negatywem twardego templatu, wykazuje heksagonalną aranżację nanoprętów węglowych (symetria p6mm) połączonych mostkami węglowymi o mniejszych średnicach.



Rys. 5. Przykładowe mikrografie TEM templatu krzemionkowego i repliki węglowej: (A) SBA-15, (B) CMK-3.



Rys. 6. Izotermy adsorpcji-desorpcji azotu (A) oraz krzywe dystrybucji rozmiarów porów (B) dla materiałów SBA-15 i CMK-3.

Izotermy adsorpcji-desorpcji N_2 dla repliki węglowej typu CMK-3, podobnie jak dla wyjściowego templatu krzemionkowego, klasyfikuje się jako izotermy typu IV wg nomenklatury IUPAC, charakterystyczne dla materiałów mezoporowatych. Powierzchnia właściwa BET materiałów węglowych CMK-3 osiąga wartość około 1500 m^2/g przy jednorodnym rozkładzie rozmiarów porów (ok. 3.5 nm) i całkowitej objętości porów około 1.3 cm^3/g. Izotermy oraz dystrybucję rozmiarów porów dla templatu SBA-15 i repliki węglowej CMK-3 przedstawiono na Rys. 6.

CMK-1, CMK-4 [8,42,61-63]

Replika węglowa CMK-1 była pierwszym zsyntetyzowanym materiałem z rodziny CMK-n. Ryoo i współpracownicy [8] zasugerowali, że karbonizacja prekursora węgla tj. sacharozy, alkoholu furfurylowego bądź acetylenu wewnętrz systemu porów MCM-48 pozwala na uzyskanie w kontrolowany sposób uporządkowanych materiałów węglowych. Na bazie twardego templatu MCM-48 o trójwymiarowym systemie kanałów z regularną strukturą I*a*3*d* otrzymywane są dwie, różnego rodzaju repliki węglowe: CMK-1 oraz CMK-4. Materiał węglowy CMK-1 nie jest dokładnym odwzorowaniem twardego templatu, ale charakteryzuje się nową, regularną strukturą $I4_132$, wykazującą trójwymiarowe uporządkowanie jednorodnych mezoporów o średnicy ok. 3 nm. CMK-4 jest natomiast wierną repliką zachowującą regularną strukturę (I*a*3*d*) templatu krzemionkowego MCM-48. Otrzymanie dwóch rodzajów replik węglowych o innej symetrii na tej samej matrycy krzemionkowej jest konsekwencją zastosowania różnych ścieżek syntezy. Mezoporowaty materiał węglowy typu CMK-1 uzyskuje się na drodze impregnacji matrycy MCM-48 prekursorem węgla (sacharozą). W przypadku repliki węglowej CMK-4 konieczna jest zaś wstępna modyfikacja materiału krzemionkowego MCM-48 poprzez impregnację wodnym roztworem $AlCl_3$. Acetylen jako prekursor węgla jest wprowadzany do systemu kanałów Al/MCM-48 metodą CVD.

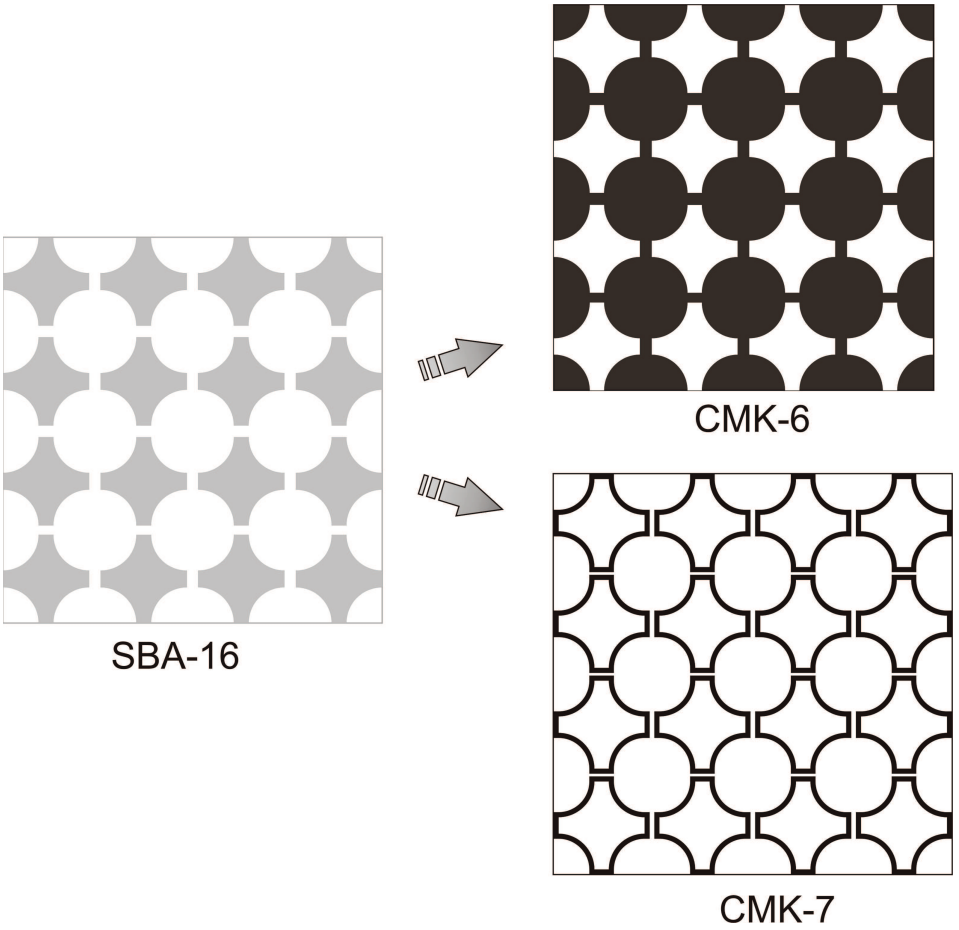
CMK-2 [58,64-65]

Materiał węglowy CMK-2 jest dokładnym odwzorowaniem matrycy krzemionkowej SBA-1 zawierającej w swojej strukturze klatki o dwóch różnych średnicach (4 nm i 3,3 nm)

połączone ze sobą wielokierunkowo. Replika węglowa CMK-2 charakteryzuje się względnie dużą mikroporowatością w porównaniu z innymi mezoporowatymi materiałami węglowymi. Wynika to z obecności wąskich połączeń między szerszymi porami w systemie templatu krzemionkowego SBA-1.

CMK-6 [9,20,66-68]

Materiał węglowy o regularnej symetrii I*m*3*m* typu CMK-6 jest syntetyzowany na bazie krzemionkowego templatu SBA-16, który charakteryzuje się regularną strukturą złożoną z porów o budowie klatek (4-8 nm) połączonych ze sobą za pośrednictwem mniejszych porów o średnicach <3 nm. Mezoporowaty węgiel typu CMK-6 jest wiernym odwzorowaniem matrycy krzemionkowej i powstaje poprzez całkowite wypełnienie materiałem węglowym klatkowych porów oraz komunikujących je węższych kanałów (Rys. 7). Materiał tego typu osiąga powierzchnię właściwą w granicach 1000 m^2/g oraz średnice porów rzędu 4,6 nm.



Rys. 7. Struktura replik węglowych typu CMK-6 i CMK-7.

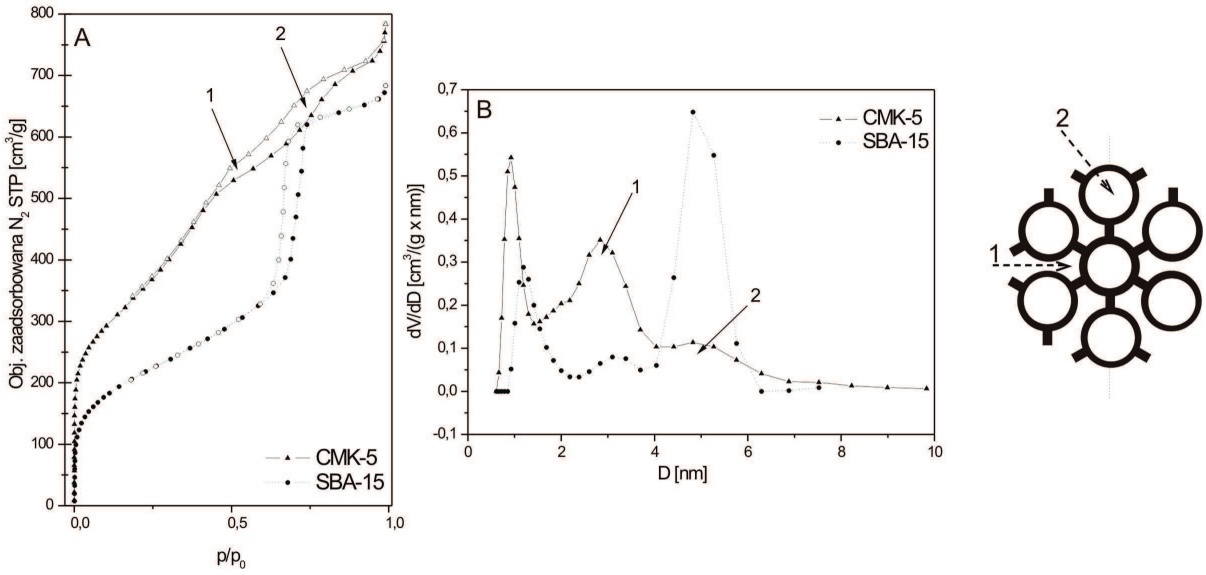
CMK-8 [9, 47, 69-71]

Replika węglowa typu CMK-8 o regularnej strukturze I*a*3*d*, otrzymywana na bazie twardego templatu KIT-6, charakteryzuje się układem rozgałęzionych i dodatkowo wzajemnie przeplatanych nanoprętów lub nanorurek. Zauważono ponadto, że tego typu struktura może organizować się w dwie formy enancjomeryczne. Karbonizacja materiału KIT-6 zaimpregnowanego sacharozą skutkuje otrzymaniem wiernej repliki węglowej CMK-8 o trójwymiarowej architekturze nanoprętów, podczas gdy zastosowanie alkoholu furfurylowego jako prekursora węgla umożliwia uzyskanie materiału o tej samej aranżacji systemu porów, lecz zbudowanego z nanorurek (CMK-9).

(b) Materiały otrzymywane przez depozycję filmu węglowego w porach templatu

CMK-5 [72-76]

Pierwsza synteza repliki węglowej o strukturze nanorurek (ang. *tube-type carbon*) na bazie SBA-15 jako twardego templatu została opisana w 2001 roku przez Ryoo i współpracowników. Wstępnym etapem syntezy materiału o symbolu CMK-5 było wprowadzenie $AlCl_3$ do mezoporów sita SBA-15 w celu otrzymania kwasowych centrów katalitycznych na powierzchni ścian porów krzemionki. Opisany zabieg umożliwił depozycję cienkiego filmu węglowego we wnętrzu porów SBA-15. Grubość ściany nanorurki węglowej jest kontrolowana przez ilość wprowadzanego prekursora węgla. Struktura repliki węglowej typu CMK-5 wykazuje, podobnie jak w przypadku CMK-3, heksagonalną aranżację cylindrycznych nanorurek węglowych (p6*mm*) połączonych mostkami węglowymi. Charakterystyczny dla repliki typu CMK-5 jest bimodalny rozkład porów, wynikający z obecności porów między sąsiadującymi nanorurkami oraz wewnątrz nanorurek węglowych (Rys. 8). Całkowita objętość porów dla CMK-5 wynosi około 2,5 cm^3/g. Ze względu na bimodalny rozkład porów tego typu repliki węglowe wykazują powierzchnie właściwe (około 2000 m^2/g) bardziej rozwinięte w porównaniu do materiałów typu CMK-3.



Rys. 8. Izotermy adsorpcji-desorpcji azotu (A) oraz krzywe dystrybucji rozmiarów porów (B) dla materiałów SBA-15 i CMK-5.

CMK-7 [9, 20, 66-68]*, CMK-9* [9, 47, 69-71]

Podobnymi replikami węglowymi, otrzymywanymi przez depozycję filmu węglowego na wewnętrznych powierzchniach systemu porów SiO_2 są CMK-7 oraz CMK-9. Repliki tego typu zawsze charakteryzują się bimodalnym rozkładem porów, wysoko rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz dużą objętością porów.

Materiał węglowy typu CMK-7 wykazuje regularną symetrię I*m*3*m*. Stanowi dokładną replikę materiału krzemionkowego SBA-16, w którym klatkowe pory templatu są pokryte filmem węglowym oraz wielokierunkowo połączone nanorurkami węglowymi. Replika węglowa typu CMK-9 wykazuje regularną symetrię I*a*3*d* otrzymywaną na bazie twardego templatu KIT-6. Zastosowanie alkoholu furfurylowego jako prekursora węgla umożliwia uzyskanie wiernej repliki matyrycy krzemionkowej o trójwymiarowej aranżacji systemu rozgałęzionych i wzajemnie przeplatanych nanorurek.

4. Zastosowania replik węglowych

Opracowane materiały typu CMK-n stały się obiektem intensywnych badań naukowych w kierunku ich wdrożenia w różnych technologiach z zakresu katalizy, adsorpcji, elektrochemii, jak również medycyny [81-84]. Repliki węglowe wykazują właściwości powierzchniowe typowe dla węgli aktywnych oraz wysoki stopień uporządkowania systemu porów wewnątrz-ziarnowych. Ich właściwości strukturalne i teksturalne tj. mezoporowatość, wysoko rozwinięta powierzchnia właściwa i duży stopień uporządkowania architektury systemu porów umożliwiają ograniczenie problemów dyfuzyjnych przy transporcie większych molekuł oraz ekspozycję maksymalnej liczby powierzchniowych centrów aktywnych katalitycznie lub adsorpcyjnie [3,6].

4.1. Adsorpcja

Zanieczyszczenie powietrza jest obecnie istotnym problemem globalnym. Jedną z ważniejszych grup zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery są lotne związki organiczne (VOCs, ang. *Volatile Organic Compounds*), które charakteryzują się wysoką prężnością pary, niską rozpuszczalnością w wodzie oraz temperaturą wrzenia w zakresie 50-250ºC [85]. Lotne związki organiczne są jednym z najbardziej powszechnych rodzajów zanieczyszczeń emitowanych przez przemysł chemiczny, petrochemiczny oraz ich gałęzie pokrewne. Konieczne jest ograniczanie i kontrola emisji lotnych związków organicznych, ponieważ wpływają one na zmiany klimatyczne, zdrowie ludzi oraz zwierzęta i rośliny. Jedną z metod unieszkodliwiana VOCs jest adsorpcja polegająca na zatrzymywaniu ich na powierzchni adsorbentu. Repliki węglowe wykazują wysoki potencjał aplikacyjny w procesach adsorpcyjnych lotnych związków organicznych. Saini i współpracownicy [86] badali procesy adsorpcji związków organicznych o różnych rozmiarach cząsteczek i polarnościach (etanol, n-heksan i toluen) na węglach typu CMK-3. Wyniki potwierdziły wysoką selektywność i obiecujące pojemności sorpcyjne materiału CMK-3 w usuwaniu VOCs. Russo i współautorzy [87] opublikowali wyniki adsorpcji i desorpcji aromatycznych (mezytylen, toluen) i alifatycznych (metylocykloheksan, neopentan, n-pentan) węglowodorów na replice węglowej CMK-3. Badania wykazały, że materiał adsorbuje wspomniane związki przy niskich wartościach ciśnienia względnego, co przypisywane jest znacznemu udziałowi mikroporowatości i wysokiemu powinowactwu adsorbatów do powierzchni węgla. Kondensacja w mezoporach występuje w stosunkowo szerokim zakresie p/p_o. Powyższe wyniki wskazują, że repliki węglowe mogą znaleźć zastosowanie jako adsorbenty lotnych związków organicznych.

Inną grupą zanieczyszczeń są odpady z fabryk produkujących barwniki uwalniane do naturalnych cieków wodnych, które utrudniając dostęp światła słonecznego mogą naruszać równowagę procesów biologicznych. Ponadto, wiele barwników zaliczanych jest do związków toksycznych dla niektórych organizmów, co może powodować bezpośrednie szkody w ekosystemie zbiorników wodnych. Asouhidou i współpracownicy [88] zaproponowali replikę węglową CMK-3 jako adsorbent do eliminacji szeroko stosowanego w przemyśle tekstylnym barwnika z grupy azo-barwników – Remazolu Red 3BS. Replika węglowa charakteryzuje się nawet 75-krotnie wyższą pojemnością adsorpcyjną w porównaniu do tradycyjnych węgli aktywnych. Pojemność sorpcyjna obliczona według modelu izotermy Langmuira dla CMK-3 wynosiła 0.531 mmol/g.

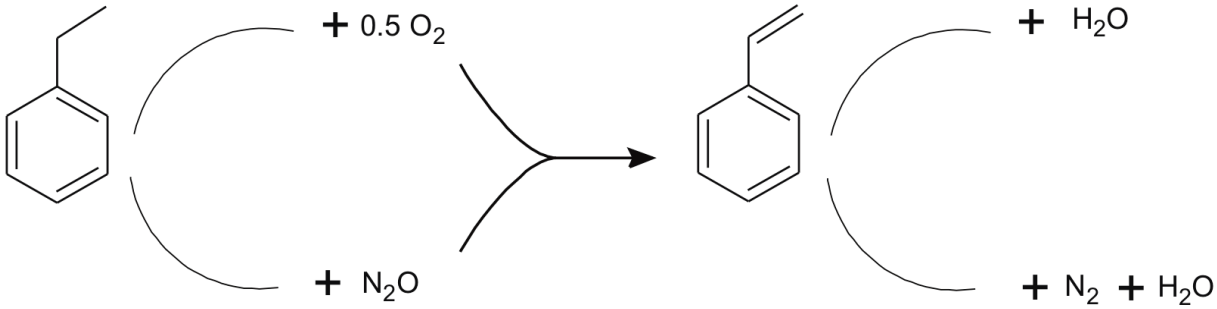
Repliki węglowe są także obiecującymi materiałami do sekwestracji gazów, czyli ich adsorpcyjnego wiązania, transportu, unieszkodliwiania lub deponowania i izolowania. Repliki węglowe typu CMK-3 i CMK-8 aktywowane w roztworze KOH służą jako sorbenty do wychwytywania ditlenku węgla. Badania przeprowadzone przez Sevilla i współpracowników [89]

wykazały, iż repliki węglowe w temperaturze 25ºC osiągają pojemności adsorpcyjne około 3.2 mmol/g i dobrą selektywność w separacji ditlenku węgla od azotu. Zhou i współpracownicy [90] przebadali również adsorpcję CO_2 na powierzchni CMK-3. W temperaturze 25ºC przy ciśnieniu 2.5 MPa pojemność adsorpcyjna dla ditlenku węgla (10 mmol/g) była znacząco wyższa niż dla azotu, tlenu i metanu (odpowiednio 2, 2 i 4 mmol/g). Stąd należy przypuszczać, że replika CMK-3 może w przyszłości znaleźć zastosowanie w wydzielaniu CO_2 z mieszanin gazów.

4.2. Kataliza

W ciągu ostatnich lat zintensyfikowały się badania poświęcone zastosowaniu replik węglowych w obszarze katalizy heterogenicznej. Mezoporowate materiały węglowe mogą pełnić rolę katalizatora lub nośnika katalitycznego do depozycji fazy aktywnej w postaci metali szlachetnych lub przejściowych. Korzystne właściwości teksturalne i strukturalne replik węglowych wskazują na ich potencjalne zastosowanie w wielu procesach m.in. reakcjach transformacji węglowodorów, hydrolizie celulozy, katalitycznym sprzęganiu węgiel-węgiel, elektrolitycznym utlenianiu alkoholi i aldehydów, epoksydacji olefin [91-96].

Jedną z intensywnie rozwijanych technologii katalitycznych jest uzyskiwanie węglowodorów nienasyconych z alkanów na drodze dehydrogenacji, np. metodą utleniającego odwodornienia (ODH, Rys. 9).

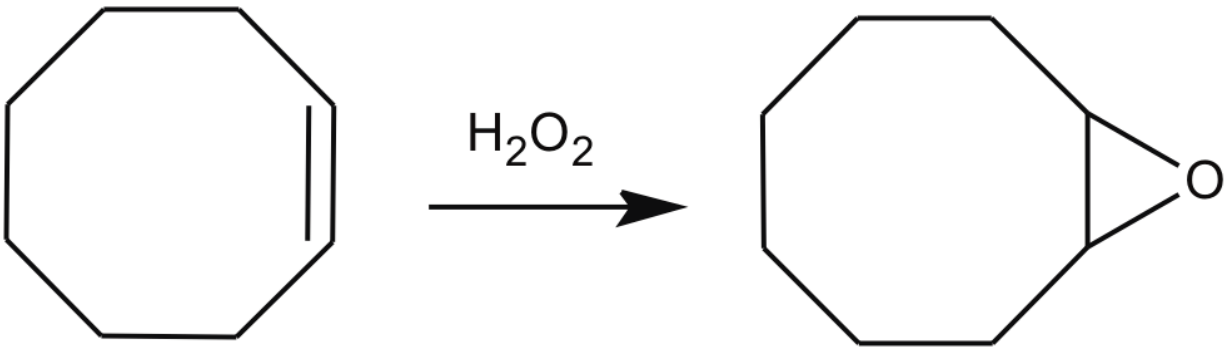


Rys. 9. Utleniająca dehydrogenacja etylobenzenu do styrenu z użyciem wybranych czynników utleniających.

W latach 70-tych XX wieku stwierdzono, iż depozyt węglowy formujący się na powierzchni katalizatorów kwasowych w pierwszych godzinach reakcji utleniającej dehydrogenacji węglowodorów wpływa promująco na ich aktywność katalityczną [97]. Odkrycie to zainspirowało badaczy do podjęcia prób wyjaśnienia wpływu depozytu węglowego na mechanizm reakcji ODH. W tym celu przeprowadzono szereg testów katalitycznych, zastępując klasyczne układy tlenkowe węglem aktywnym i ostatecznie potwierdzając udział powierzchniowych ugrupowań tlenowych w procesie ODH (tzw. mechanizm aktywnego koksu). Opracowanie syntezy wysokopowierzchniowych, uporządkowanych materiałów węglowych pozwoliło maksymalnie wyeksponować centra aktywne dla procesu ODH. Otworzyło to perspektywę zastosowania replik węglowych typu CMK-3 w procesach transformacji węglowodorów. Su i współautorzy [98] przebadali uporządkowany mezoporowaty węgiel typu CMK-3 jako katalizator utleniającego odwodornienia etylobenzenu do styrenu (ODH). Izotermiczne testy katalityczne przeprowadzone w różnych temperaturach przy stosunku molowym O_2:etylobenzen = 5:1 wykazały wzrost konwersji etylobenzenu z 36% do 69% wraz ze wzrostem temperatury reakcji od 350 do 400°C. Selektywność do styrenu w całym zakresie temperatur wynosiła ok. 76%. Autorzy wykazali, iż w początkowej fazie reakcji na powierzchni katalizatora formują się grupy tlenowe, które odgrywają znaczącą rolę w przebiegu procesu katalitycznego.

W wielu procesach repliki węglowe mogą odgrywać rolę nośnika katalitycznego dla fazy aktywnej opartej na metalach szlachetnych (np. Pt, Rh, Ru, Ag). Opracowaniem katalizatorów stosowanych w ogniwach paliwowych zajmowali się Calvillo i współpracownicy [99]. W typowym ogniwie porowaty węgiel pełni funkcję nośnika dla fazy aktywnej katalitycznie (zwykle metal szlachetny) w procesie utleniania dostarczanego paliwa. Katalizator Pt/CMK-3 został zsyntetyzowany metodą impregnacji repliki roztworem kwasu heksachloroplatynowego w ilości zapewniającej zawartość 20% mas. metalu w finalnym produkcie. Zaimpregnowany materiał został poddany redukcji w przepływie wodoru w temperaturze 300ºC. Porównano parametry teksturalne, skład powierzchniowy i morfologię platynowych katalizatorów nośnikowych osadzonych na komercyjnym węglu XC-72R oraz replice węglowej CMK-3. Wyniki eksperymentów potwierdzają, iż materiał CMK-3 może w przyszłości stanowić poważną alternatywę dla nośnika komercyjnego. Wysoki stopień uporządkowania repliki węglowej powoduje formowanie mniejszych nanocząstek platyny, zwiększając tym samym liczbę eksponowanych centrów katalitycznych. Osadzanie platyny na replice sprzyja ponadto homogenicznej dystrybucji metalu w systemie porów. Salgado i współpracownicy [100] przygotowali replikę węglową CMK-3 jako nośnik dla elektrokatalizatora Pt-Ru. Katalizator został przetestowany w ogniwie paliwowym zasilanym bezpośrednio metanolem (DMFC). DMFC wzbudza wielkie zainteresowanie ze względu na szerokie możliwości aplikacyjne jako czyste oraz mobilne źródło energii pochodzącej bezpośrednio z zachodzących reakcji chemicznych. Elektrokatalizator Pt-Ru/CMK-3 wykazał ujemny potencjał utleniania CO, a także wyższą wydajność katalityczną utleniania metanolu w porównaniu do katalizatorów opartych na komercyjnych nośnikach. Wysoka aktywność elektrokatalityczna w kierunku utleniania CO na materiałach Pt-Ru/CMK-3 jest dobrą perspektywą w zastosowaniu ich w procesie DMFC. Song i współautorzy [101] analizowali również replikę węglową CMK-3 jako nośnik dla rozproszonych nanocząstek Pt dla reakcji biegnących w ogniwach paliwowych. Badania wykazały, iż depozycja Pt na powierzchni CMK-3 zapewnia zwiększenie liczby platynowych centrów aktywnych, a tym samym rozwija powierzchnię aktywną elektrochemicznie.

Obok metali półszlachetnych i szlachetnych, repliki węglowe są również modyfikowane w celach katalitycznych przez depozycję tlenków metali bloku *d*. Tak preparowane materiały okazały się być selektywnymi katalizatorami reakcji epoksydacji olefin – jednej z ważniejszych grup procesów w przemyśle chemicznym. Lin i współpracownicy [102] prowadzili badania nad zastosowaniem tlenku tantalu wysoko zdyspergowanego w systemach porów replik CMK-1 i CMK-3 w reakcji epoksydacji cyklooktenu w obecności nadtlenku wodoru (Rys. 10).



Rys. 10. Epoksydacja cyklooktenu w obecności nadtlenku wodoru.

Tlenek tantalu wprowadzono na powierzchnię nośników na drodze impregnacji etanolowym roztworem $Ta(OEt)_5$, następczą ewakuację rozpuszczalnika i kalcynację materiału w temperaturze 900ºC w atmosferze gazu obojętnego. Katalizator Ta/CMK-1 o zawartości 1% mas. tantalu zapewniał 29% konwersję i 88% selektywność, podczas gdy zwiększenie zawartości metalu do 5% mas. umożliwiło uzyskanie 62% konwersji. W przypadku osadzenia platyny na nośniku CMK-3 autorzy odnotowali 57% konwersji przy selektywności 93% do tlenku cyklooktenu.

5. Podsumowanie

Repliki węglowe typu CMK-n stanowią obiekt zainteresowania naukowców od lat 90-tych XX wieku. Jak wskazuje ich nazwa, są negatywowymi strukturami tzw. twardych templatów krzemionkowych. Materiały tego typu wykazują potencjalnie wysoką wartość aplikacyjną w procesach adsorpcyjnych, katalitycznych, elektrochemicznych, jak również w dziedzinie mikrobiologii i medycyny. Wynika to z korzystnych właściwości strukturalnych i teksturalnych tj. mezoporowatości, wysoko rozwiniętej powierzchni właściwej i dużego stopnia uporządkowania architektury systemu porów, umożliwiających ograniczenie problemów dyfuzyjnych oraz ekspozycję maksymalnej liczby powierzchniowych centrów aktywnych katalitycznie i adsorpcyjnie. W niniejszym opracowaniu zarysowano problematykę metod syntezy, podstawowej charakterystyki strukturalnej i teksturalnej oraz podano przykłady zastosowań głównych typów replik węglowych.

Literatura

[1] J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, *Adv. Mater.*, **18** (2006) 2073.
[2] R. Ryoo, S.H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.*, **13** (2001) 677.
[3] A. Taguchi. F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.*, **77** (2005) 1.
[4] M. Kruk, B. Dufour, E.B. Celer, T. Kowalewski, M. Jaroniec, K. Matyjaszewski, *J. Phys.Chem. B*, **109** (2005) 9216.
[5] C.R. Banasa, J.B. Donnet, F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York 1988.
[6] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, *Catal. Today*, **150** (2010) 2.
[7] J.H. Knox, B. Kaur, G.R. Millward, *J. Chromatogr.*, **352** (1986) 3.
[8] R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, **37** (1999) 7743.
[9] R. Ryoo, S.H. Joo, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **148** (2004) 241.
[10] S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 10712.
[11] Y. Zhai, Y. Wan, Y. Cheng, Y. Shi, F. Zhang, B. Tu, D. Zhao, *J. Porous Mater.*, **15** (2008) 601.
[12] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, **359** (1992) 710.
[13] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 10834.
[14] V. Meyen, P. Cool, E.F. Vansant, *Microporous Mesoporous Mater.*, **125** (2009) 170.
[15] L. Zhao, H. Qin, R. Wu, H. Zou, *J. Chromatogr. A*, **1228** (2012) 193.
[16] A. Corma, *Chem. Rev.*, **97** (1997) 2373.
[17] Q. Huo, D.I. Margolese, G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, **8** (1996) 1147.
[18] V. Alfredsson, M.W. Anderson, *Chem. Mater.*, **8** (1996) 1141.
[19] H. Saputra, R. Othman, A.G.E. Sutjipto, R. Muhida, M.H. Ani, *Mater. Res. Bull.*, **47** (2012) 732.
[20] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) 6024.
[21] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, **279** (1998) 548.
[22] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P.M. Petroff, F. Schüth, G.D. Stucky, *Nature*, **368** (1994) 317.
[23] J.M. Kim, G.D. Stucky, *Chem. Commun.*, (2000) 1159.
[24] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, *Science*, **269** (1995) 1242.

[25] C. Yu, B. Tian, J. Fan, G.D. Stucky, D. Zhao, *Chem. Commun.*, (2001) 2726.
[26] P.T. Tanev, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia, *Nature*, **368** (1994) 321.
[27] R. Ryoo, J.M. Kim, C.H. Ko, C.H. Shin, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 17718.
[28] N. Rahmat, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, *Am. J. Appl. Sci.*, **7** (2010) 1579.
[29] I. Nowak, M. Ziółek, *Wiadomości Chemiczne*, Biblioteka 2001, 5.
[30] G.J. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.*, **102** (2002) 4093.
[31] R. Schmidt, D. Akporiayea, M. Stöcker, O.H. Ellestad, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84** (1994) 61.
[32] S. Hitz, R. Prons, *J. Catal.*, **168** (1997) 194.
[33] M.T.J. Keene, R. Denoyel, P.L. Llewellyn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1998) 2203.
[34] S. Kawi, M.W. Lai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*., (1998) 1407.
[35] M. Enterria, F. Suares-Garcia, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **151** (2012) 390.
[36] A.B. Fuertes, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **67** (2004) 273.
[37] T. Yokoi, S. Seo, N. Chino, A. Shimojima, T. Okubo, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **124** (2009) 123.
[38] S. Zhu, H. Zhou, D. Yan, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **100** (2000) 227.
[39] S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 4640.
[40] J. Roggenbuck, M. Tiemann, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005) 1096.
[41] C. Vix-Guterl, S. Boulard, J. Parmentier, J. Werckmann, Patarin, *J. Chem. Lett.*, (2002) 1062
[42] M. Kaneda, T. Tsubakiyama, A. Carlsson, Y. Sakamoto, T. Ohsuna, O. Teresaki, S.H. Joo, R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 1256.
[43] W.H. Zhang, C. Liang, H. Sun, Z. Shen, Y. Guan, P. Ying, C. Li., *Adv. Mater.*, **14** (2002) 1776.
[44] Y. Xia, R. Mokaya, *Adv. Mater.*, **16** (2004) 886.
[45] A.B. Fuertes, D.M. Nevskaia, *J. Mater. Chem.*, **13** (2003) 1843.
[46] A.-H. Lu, W. Schmidt, B. Spliethoff, F. Schueeth, *Adv. Mater.*, **15** (2003) 1602.
[47] S. Che, A.E. Garcia-Bennett, X. Liu, R.P. Hodgkins, P.A. Wright, D. Zhao, O. Terasaki, T. Tatsumi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42** (2003) 3930.
[48] A. Lu, A. Kiefer, W. Schmidt, F. Schueth, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 100.
[49] A.H. Lu, W. Schmidt, N. Matoussevitch, H. Bonnemann, B. Spliethoff, B. Tesche, E. Bill, W. Kiefer, F. Schüth, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43** (2004) 4303.
[50] A.B. Fuertes, S. Alvarez, *Carbon*, **42** (2004) 3049.
[51] A.G. Kong, H.W. Wang, J. Li, Y.K. Shan, *Mater Lett.*, **62** (2008) 943.
[52] J. Fan, J. Lei, C. Yu, B. Tu, D, Zhao, *Mater. Chem. Phys.*, **103** (2007) 489.
[53] J. Wang, X. Yu, Y. Li, Q. Liu, *J. Mater. Res.*, **22** (2007) 26.
[54] Y. Chi, W. Geng, L. Zhao, X. Yan, Q. Yuan, N. Li, *J. Coll. Interface Sci.*, **369** (2012) 366.
[55] P. Dibandjo, L. Bois, F.Chassagneux, J. M. Letoffe, B. Toury, F. Babonneau, P. Miele, *Adv. Mater.*, **17** (2005) 571.
[56] T. Wagner, T. Waitz, J.Roggenbuck, M. Fröba, C.D. Kohl, M. Tiemann, *Thin. Solid Films*, **515** (2007) 8360.
[57] L. Guo, S. Zeng, J. Li, F. Cui, X. Cui, W. Bu. J. Shi, *New J. Chem.*, **33** (2009) 1926.
[58] M.W. Anderson, T. Ohsuna, Y. Sakamoto, Z. Liu, A. Carlsson, O. Terasaki, *Chem. Commun.*, (2004) 907.
[59] B. Sakintuna, Y. Yürüm, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44** (2005) 2893.
[60] M. Kang, S.H. Yi, H.I. Lee, J.E. Yieb, J.M. Kim, *Chem. Commun.*, (2002) 1944.
[61] L.A. Solovyov, V.I. Zaikovskii, A.N. Shmakov, O.V. Belousov, R.Ryoo, *J. Phys. Chem. B*., **106** (2002) 12198.
[62] S.H. Joo, S. Jun, R. Ryoo, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **44-45** (2001) 153.
[63] T. Ohkubo, J. Miyawaki, K. Kaneko, R. Ryoo, N.A. Seaton, *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 6523.
[64] A. Vinu, M. Hartmann, *Catal. Today*, **102-103** (2005) 189.
[65] Y. Sokamoto, M. Kanedam O. Terasaki, D.Y. Zhao, J.M. Kim, G. Stucky, H.J. Shin, R. Ryoo, *Nature*, **408** (2000) 449.
[66] W. Guo, F. Su, X.S. Zhao, *Carbon*, **43** (2005) 2397.
[67] T.K. Kim, R. Ryoo, K.P. Gierszal, M. Jaroniec, L.A. Solovyov, Y. Sakamoto, O. Terasaki, *J. Mater. Chem.*, **15** (2005) 1560.
[68] H. Yang, L. Zhang, W. Su, Q. Yang, C. Li, *J. Catal.*, **248** (2007) 204.
[69] Y. Sakamoto, T.K. Kim, R. Ryoo, O. Teresaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43** (2004) 5231.
[70] F. Kleitz, S.H. Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun.*, (2003) 2136.

[71] N.D. Lysenko, M.V. Opanasenko, P.S. Yaremov, A.V. Shvets, V.G. Il'in, *Theor. Exp. Chem.*, **46** (2010) 51.
[72] S.H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature*, **412** (2001) 169.
[73] S. Che, K. Lund, T. Tatsumi, S. Iikima, S.H. Joo, R. Ryoo, O. Terasami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42** (2003) 2182.
[74] M. Kruk, M. Jaroniec, T.W. Kim, R. Ryoo, *Chem. Mater.*, **15** (2003) 2815.
[75] H. Darmstadt, C. Roy, S. Kaliaguine, T.W. Kim, R. Ryoo, *Chem. Mater.*, **15** (2003) 3300.
[76] L.A. Solovyov, T.W. Kim, F. Kleitz, O. Terasaki, R. Ryoo, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 2274.
[77] H.T. Jang, Y.K. Park, Y.S. Ko, J.Y. Lee, B. Margandan, *Int. J. Green. Gas Con.*, **3** (2009) 545.
[78] H.M. Kao, C.C. Ting, A.S.T. Chiang, C.C. Teng, C.H. Chen, *Chem. Commun.*, (2005), 1058.
[79] M.C. Chao, H.P. Lin, D.S. Wang, C.Y. Mou, *Chem. Lett.*, **33** (2004) 374.
[80] Z. Lei, S. Bai, Y. Xiao, L. Dang, L. An, G. Zhang, Q. Xu, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 722.
[81] T. Komanoya, H. Kobayashi, K. Hara, W.J. Chun, A. Fukuoka, *Appl. Catal. A*, **407** (2011) 188.
[82] N. Mohammadi, H. Khani, V.K. Gupta, E. Amereh, S.Agarwal, *J. Coll. Interface Sci.*, **362** (2011) 457.
[83] H. Zhang, H. Tao, Y. Jiang, Z. Jiao, M. Wu, B. Zhao, *J. Power Sources*, **195** (2010) 2950.
[84] S. Tan, W. Zou, F. Jiang, S. Tan, Y. Liu, D. Yuan, *Mater. Lett.*, **64** (2010) 2163.
[85] F.I. Khan, A.Kr. Ghoshal, *J. Loss Prev. Proc. Ind.*, **13** (2000) 527.
[86] K.V. Saini, M. Andrade, M.L. Pinto, A.P. Carvalho, J. Pires, *Sep. Purif. Technol.*, **75** (2010) 366.
[87] P.A. Russo, M.M.L.R Carrott, P.J.M. Carrott, *New J. Chem.*, **35** (2011) 407.
[88] D.D. Asouhidou, K.S. Triantafyllidis, N.K. Lazaridis, K.A. Matis, S.S. Kim, T.J. Pinnavaia, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **117** (2009) 257.
[89] M. Sevilla, A.B. Fuertes, *J. Coll. Interface Sci.*, **366** (2012) 147.
[90] L. Zhou, X. Liu, J. Li, N. Wang, Z. Wang, Y. Zhou, *Chem. Phys. Lett.*, **413** (2005) 6.
[91] P. Michorczyk, P. Kuśtrowski, P. Niebrzydowska, A. Wach, *Appl. Catal. A*, doi.org/10.1016/j.apcata.2012.08.044.
[92] J. Pang, A. Wang, M. Zheng, T. Zhang, *Chem. Commun.*, **46** (2010) 6935.
[93] D.P. Serrano, J.A. Botas, J.L.G. Fierro, R. Guil-López, P. Pizarro, G. Gómez, *Fuel*, **89** (2010) 1241.
[94] J. Ding, K.Y. Chan, J. Ren, F.S. Xiao, *Electrochim. Acta*, **50** (2005) 3131.
[95] L. Hu, S. Dang, X. Yang, J. Dai, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **147** (2012) 188.
[96] D. Yuan, X. Yuan, W. Zou, F. Zeng, X. Huang, S. Zhou, *J. Mater. Chem.*, **22** (2012) 17820.
[97] F. Cavani, F. Trifiro, *Appl. Catal. A*, **133** (1995) 219.
[98] D.S. Su., J.J., Delgado, X. Liu, D. Wang, R. Schlögl, L. Wang, Z. Zhang, Z. Shan, F.S. Xiao, *Chem. Asian J.*, **4** (2009) 1108.
[99] L. Calvillo, V. Celorrio, R. Moliner, M.J. Lázaro, *Mater. Chem. Phys.*, **127** (2011) 355.
[100] J.R.C. Salgado, F. Alcaide, G. Alvares, L. Calvillo, M.J. Lázaro, *J. Power Sources*, **195** (2010) 4022.
[101] S. Song, Y. Liang, Z. Li, Y. Wang, R. Fu, D. Wu, *Appl. Catal. B*, **98** (2010) 132.
[102] M.L. Lin, K. Hara, Y. Okubo, M. Yanagi, H. Nambu, A. Fukuoka, *Catal. Commun.*, **12** (2011) 1228.

Joanna GOŚCIAŃSKA, Marta PRZEWOŹNA, Robert PIETRZAK

Pracownia Chemii Stosowanej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań
asiagosc@amu.edu.pl, marta_przewozna@op.pl, pietrob@amu.edu.pl

Rozdział 6

OTRZYMYWANIE, CHARAKTERYSTYKA I ZASTOSOWANIE MEZOPOROWATYCH WĘGLI W PROCESACH ADSORPCYJNYCH

Streszczenie

Uporządkowane mezoporowate węgle, ze względu na unikatowe właściwości fizykochemiczne, elektryczne oraz chemiczne są przedmiotem intensywnych badań wielu naukowców. Dzięki dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej i dużej objętości porów są szeroko stosowane m.in. w katalizie, magazynowaniu i przetwarzaniu energii, nanotechnologii oraz jako adsorbenty w procesach oczyszczania powietrza, wody i gazów przemysłowych.

Niniejsza praca przedstawia przegląd metod syntezy mezoporowatych materiałów węglowych, ze szczególnym uwzględnieniem twardego i miękkiego odwzorowania. Ważnym elementem jest opis czynników, które wpływają na ich uporządkowanie oraz parametry teksturalne i strukturalne. Dodatkowo przedstawiono charakterystykę właściwości fizykochemicznych, a także potencjalne zastosowania mezoporowatych węgli w procesach adsorpcyjnych różnych związków (aminokwasów, witamin, barwników) z fazy ciekłej.

1. Wprowadzenie

Mezoporowate węgle cieszą się w ostatnich latach ogromnym zainteresowaniem wielu naukowców na całym świecie. W procesie syntezy tego typu materiałów istnieje możliwość precyzyjnej kontroli zarówno wymiaru powstających porów i ich objętości, jak również powierzchni właściwej. Do niedawna mezoporowate węgle były otrzymywane przede wszystkim za pomocą metod polegających na częściowej karbonizacji i aktywacji różnego rodzaju surowców pochodzenia organicznego. Ze względu na niską cenę oraz interesujące właściwości materiały te nadal są bardzo chętnie wykorzystywane w inżynierii środowiska, pomimo swojej niejednorodnej struktury, czy też szerokiej funkcji rozkładu objętości porów.

W ostatnich latach szczególnie popularne stało się otrzymywanie mezoporowatych węgli metodami twardego i miękkiego odwzorowania, dzięki którym uzyskuje się materiały o wysoce uporządkowanej strukturze. Pierwsza z metod polega na wypełnieniu porów krzemionek pełniących funkcję matryc stałych prekursorem węglowym, karbonizacji i ostatecznym rozpuszczeniu templatu. Oprócz mezoporów otrzymane materiały zawierają najczęściej w swojej

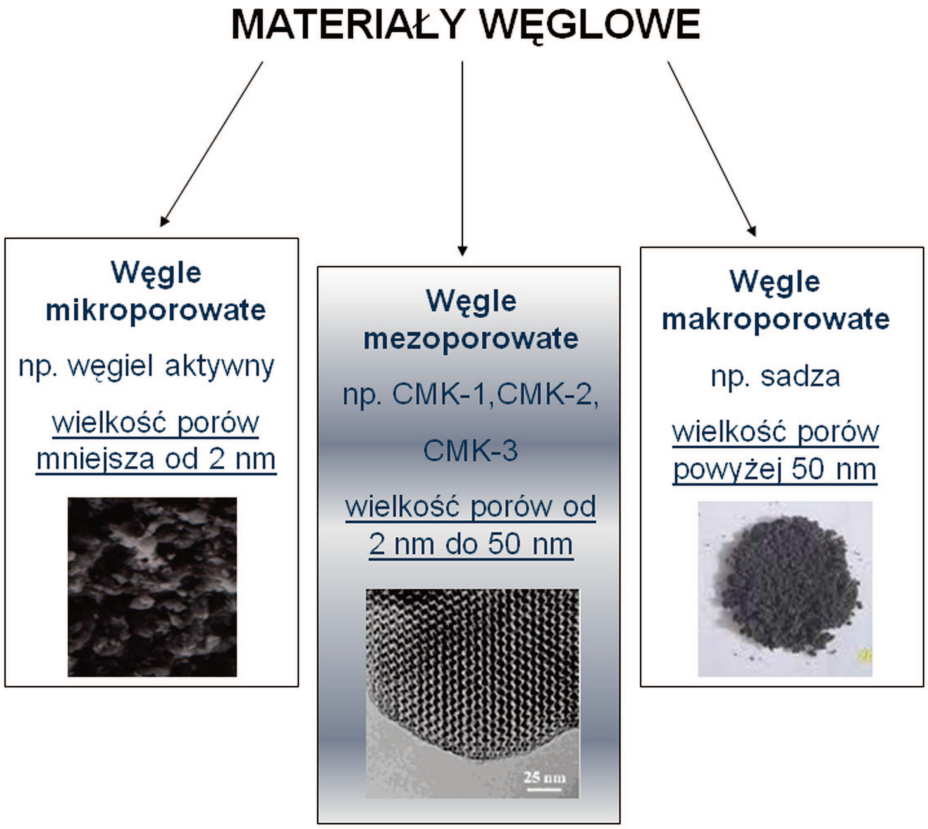
strukturze również mikropory zlokalizowane w ścianach. W bezpośredniej syntezie mezoporowatych materiałów węglowych inaczej nazywanej miękkim odwzorowaniem, nie stosuje się matryc stałych. W metodzie tej liczba etapów ulega redukcji, dzięki czemu jej koszt spada, a łatwość realizacji, również w warunkach przemysłowych, wzrasta.

Uporządkowane węgle o unikatowych właściwościach fizykochemicznych, elektrycznych oraz chemicznych wynikających m. in. z ich dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej, dużej całkowitej objętości porów oraz funkcji rozkładu objętości porów o małej dyspersji, znajdują wiele zastosowań w katalizie, magazynowaniu i przetwarzaniu energii, nanotechnologii oraz jako adsorbenty w procesach oczyszczania powietrza, wody i gazów przemysłowych. Ich zdolności sorpcyjne zależą nie tylko od matrycy krzemionkowej zastosowanej podczas syntezy, ale również od rodzaju oraz ilości prekursora węglowego.

Przedmiotem niniejszej pracy jest przegląd metod otrzymywania mezoporowatych uporządkowanych węgli, charakterystyka ich struktury oraz tekstury, a także przedstawienie potencjalnych zastosowań w procesach adsorpcyjnych.

2. Węglowe sita molekularne

W 1932 roku McBain zaproponował termin „sita molekularne" do opisania materiałów posiadających selektywne właściwości adsorpcyjne [1]. Obecnie zaliczane są do nich ciała stałe o ściśle zdefiniowanych rozmiarach porów. Przykładem mogą być zeolity, węgle, szkła oraz tlenki. Większość sit molekularnych posiada krystaliczną strukturę np. zeolity, inne są amorficzne np. węgle aktywne, a jeszcze inne pomimo obecności amorficznych ścian, zachowują się jak materiały posiadające krystaliczną strukturę (np. mezoporowate krzemionki typu MCM-41, SBA-15, SBA-16).



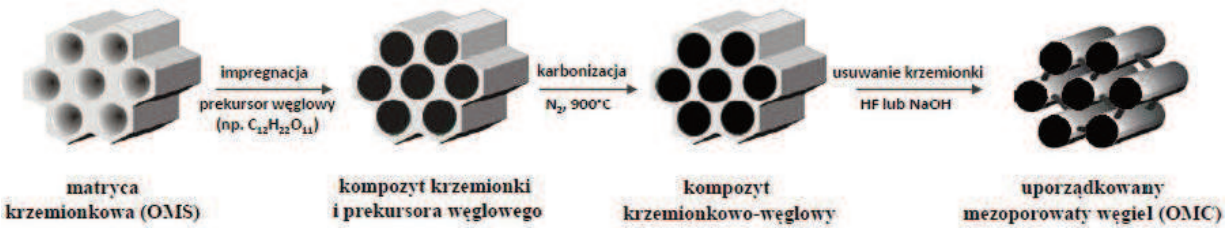
Rys. 1. Podział materiałów węglowych wg klasyfikacji IUPAC [2].

Zgodnie z klasyfikacją IUPAC, węglowe sita molekularne, będące przedmiotem niniejszej pracy, ze względu na średnicę porów można podzielić na mikroporowate, mezoporowate oraz makroporowate (rys. 1) [2]. Pierwsze z nich posiadają głównie mikropory o rozmiarze < 2 nm i charakteryzują się wysoką, dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą. Drugą grupę stanowią węgle mezoporowate o średnicach porów zawartych w granicach od 2 do 50 nm. Cieszą się one obecnie ogromnym zainteresowaniem wielu naukowców ze względu na specyficzne właściwości fizykochemiczne, elektryczne, mechaniczne oraz duże objętości porów. Należą do nich m. in. materiały CMK-1, CMK-2, CMK-3, CMK-4 wykazujące uporządkowaną strukturę mezoporowatą. Ostatnia grupa węglowych sit molekularnych – makroporowate materiały charakteryzują się obecnością porów o średnicy powyżej 50 nm. Przykładem jest sadza.

3. Metody syntezy mezoporowatych materiałów węglowch

3.1. Synteza tradycyjna z wykorzystaniem mezoporowatej krzemionki jako matrycy stałej

Mezoporowate węgle początkowo otrzymywano stosując jako matryce stałe różne nieorganiczne materiały porowate m. in. membrany z tlenku glinu, zeolity czy też koloidalne kryształy krzemionkowe. Jednakże w ostatnich latach w syntezie tradycyjnej zwanej powszechnie metodą twardego odwzorowania najczęściej wykorzystuje się uporządkowane mezoporowate krzemionki (z ang. *ordered mesoporous silica* - OMS). Synteza z ich udziałem przebiega wieloetapowo [3]. W pierwszej kolejności matryce poddaje się impregnacji prekursorem węglowym, który polimeryzuje na ich powierzchni. W kolejnym etapie syntezy przeprowadza się karbonizację otrzymanych kompozytów krzemionkowo-węglowych w atmosferze beztlenowej, po czym usuwa się matrycę poprzez wymywanie 5% roztworem kwasu fluorowodorowego lub 1 M roztworem wodorotlenku sodu (rys. 2). Zsyntetyzowane w ten sposób węgle (z ang. *ordered mesoporous carbon* - OMC) są odwrotną repliką wyjściowych sit molekularnych OMS.



Rys. 2. Schemat tradycyjnej syntezy uporządkowanych węgli (OMC) przy użyciu mezoporowatej krzemionki (OMS) jako matrycy stałej [3].

Tabela 1 przedstawia zestawienie mezoporowatych materiałów węglowych otrzymanych metodą twardego odwzorowania przy zastosowaniu różnych uporządkowanych krzemionek oraz prekursorów węglowych.

Tabela 1. Zestawienie wybranych mezoporowatych materiałów węglowych [4].

Matryca stała	Mezoporowaty węgiel	Prekursor węglowy	Grupa przestrzenna
MCM-41	węgiel o heksagonalnym ułożeniu kanałów	sacharoza alkohol furfurylowy	P6mm
MCM-48	CMK-1 CMK-4	sacharoza acetylen	$I4_132$ Ia3d
SBA-15	CMK-3 CMK-5	sacharoza alkohol furfurylowy	P6mm P6mm
SBA-16	mezoporowaty węgiel o cząstkach kulistych	sacharoza	Im3m
SBA-1	CMK-2	sacharoza	nieznana
SBA-3	uporządkowany węgiel o małej średnicy porów	sacharoza	P6mm
KIT-6	CMK-4	sacharoza	Ia3d

Dotychczas w metodzie tradycyjnej wykorzystywano matryce krzemionkowe o dwuwymiarowej strukturze heksagonalnej (grupa przestrzenna P6mm), trójwymiarowej strukturze sześciennej (regularnej - Ia3d, Im3m, Pm3n i Fm3m) lub trójwymiarowej heksagonalnej (P4/mmm i P42/mnm). Przy czym w przypadku 2-D OMS stosuje się tylko niektóre krzemionki, takie jak SBA-15, w których heksagonalnie uporządkowane mezopory są połączone nieregularnymi mikroporami, co daje mikro-mezoporowatą strukturę, pozwalającą na otrzymanie odwrotnej repliki [3].

Prekursorami węglowymi powszechnie używanymi w syntezie tradycyjnej są [5-10]:

- sacharoza,
- alkohol furfurylowy,
- acetylen,
- węglowodory naftenowe,
- poliakrylonitryl,
- syntetyczne smoły.

3.1.1. Czynniki wpływające na strukturę i uporządkowanie węgli otrzymywanych metodą twardego odwzorowania

Rodzaj użytej matrycy

Węgle zsyntetyzowane przy zastosowaniu mezoporowatych matryc z dwuwymiarową heksagonalną strukturą (SBA-15) i ściennie centrowaną jednorodną strukturą (FDU-1) mają wąskie rozkłady rozmiaru porów. Dodatkowo zdjęcia transmisyjnej mikroskopii elektronowej węgli otrzymanych z krzemionki SBA-15 wskazują, że składają się one z długich, prostych lub zakrzywionych nanoprętów, tworzących 2-D heksagonalne struktury. Z kolei repliki węglowe z materiału FDU-1 są uporządkowanymi strukturami połączonych kulek węglowych. Mezoporowate materiały węglowe zsyntetyzowane z wykorzystaniem nieuporządkowanego żelu krzemionkowego, jako stałej matrycy, charakteryzują się szerokimi rozkładami rozmiaru porów [11].

W ostatnich latach stwierdzono, że koloidalne krzemionki są bardzo dobrymi matrycami do otrzymywania mezoporowatych węgli w postaci monolitów. Jednorodność struktury mezoporowatej, z punktu widzenia rozmiaru porów, jest zapewniona dzięki zastosowaniu żywicy fenolowej, jako prekursora węglowego, która polimeryzuje na zewnętrznej powierzchni cząstek krzemionkowych tworzących mezoporowaty monolit. Taki przebieg reakcji umożliwia użyty w syntezie kwas szczawiowy, pełniący funkcję katalizatora [11].

Typ prekursora węglowego

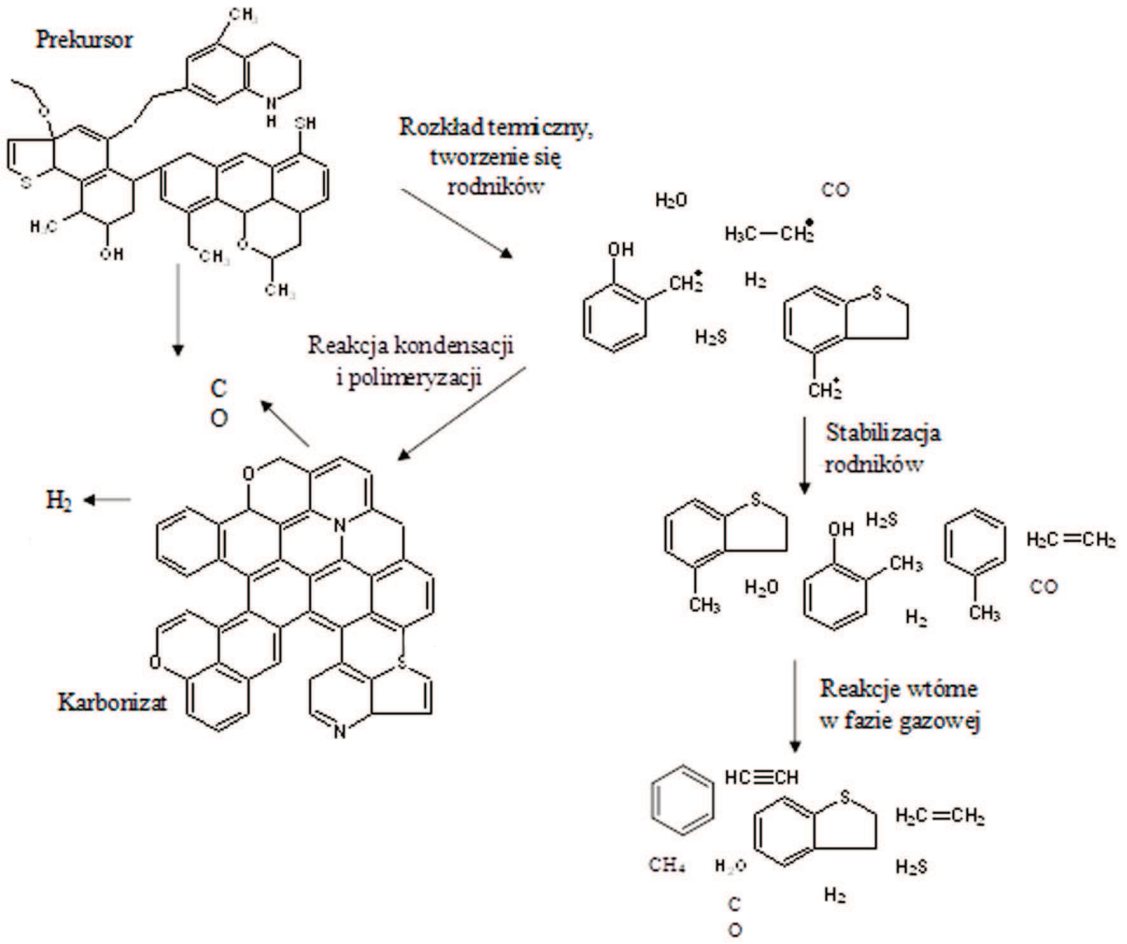
W przypadku syntezy tradycyjnej mezoporowatych materiałów węglowych bardzo ważny jest dobór odpowiedniego prekursora węglowego. Zastosowanie prekursorów węglowych, których cząsteczki są luźno związane, takich jak: sacharoza, glukoza, alkohol furfurylowy prowadzi do otrzymania materiałów, które oprócz mezoporów zawierają w swojej strukturze również mikropory zlokalizowane w ścianach. Obecność mikroporów powoduje, że węgle te charakteryzują się wysoką powierzchnią właściwą i dużą objętością porów. Repliki węglowe zsyntetyzowane z wykorzystaniem prekursorów zawierających połączone pierścienie aromatyczne np. ciekłokrystalicznej smoły węglowej, pirolu czy pirenu, wykazują znacznie większą wytrzymałość mechaniczną, ale mniejszą powierzchnię właściwą S_{BET} i objętość porów [2].

Rozmiar porów otrzymywanych węgli można modyfikować poprzez zmianę ilości dodanego prekursora węglowego. Całkowite wypełnienie systemu porów mezoporowatej krzemionki SBA-15 alkoholem furfurylowym nazywane templatowaniem objętościowym, prowadzi do utworzenia węgla CMK-3 o pręcikowej strukturze. Z kolei pokrycie powierzchni porów matrycy SBA-15 cienką warstwą prekursora zwane templatowaniem powierzchniowym pozwala na otrzymanie cylindrycznej struktury CMK-5. Również stężenie prekursora węglowego ma zasadniczy wpływ na uporządkowanie oraz rodzaj struktury mezoporowatych węgli. Badania wykazały, że w przypadku impregnacji krzemionki 20% roztworem alkoholu furfurylowego nie jest możliwe wytworzenie żadnej stałej, sztywnej mezostruktury, najprawdopodobniej ze względu na niedobór węgla. W związku z tym, aby otrzymać węgle CMK-5 konieczne jest zastosowanie roztworu alkoholu furfurylowego o stężeniu co najmniej 30%, natomiast gdy stężenie tego prekursora przekracza 80% powstają struktury węglowe CMK-3 [12].

Znane są również syntezy, w których naukowcy chcąc wprowadzić domieszkę innego pierwiastka do końcowego produktu stosują do impregnacji krzemionek związki (np. anilinę) będące źródłem zarówno węgla jak i azotu. Przykładem może być otrzymywanie mezoporowatego węgla modyfikowanego azotem przy użyciu krzemionki KIT-6. Zsyntetyzowana replika węglowa posiada sześcienną strukturę 3-D o enancjomerycznych parach niezależnych kanałów węglowych, które są przeplatane i rozdzielane przez ściany węglowe. Na podstawie licznych analiz stwierdzono, że azot jest związany z węglem w postaci grup iminowych i aminowych. Dzięki tej prostej metodzie można otrzymać materiały z azotem wbudowanym w strukturę, co pozwala na zastosowanie ich jako nośniki energii i urządzeniach elektronicznych [13].

Warunki karbonizacji

Karbonizacja (piroliza) polega na działaniu podwyższoną temperaturą w warunkach gazu obojętnego na materiały w celu rozłożenia prekursora. W wyniku energii cieplnej rozerwaniu ulegają najsłabsze wiązania chemiczne i generują się wolne rodniki. Cześć z tych rodników po połączeniu z wodorem obecnym w układzie, ulega stabilizacji. W trakcie trwania procesu zachodzi polimeryzacja i polikondensacja, w wyniku czego powstaje jednolita masa karbonizatu o wysokiej zawartości węgla pierwiastkowego (rys. 3) [14].



Rys. 3. Schemat przemian zachodzących podczas procesu karbonizacji [14].

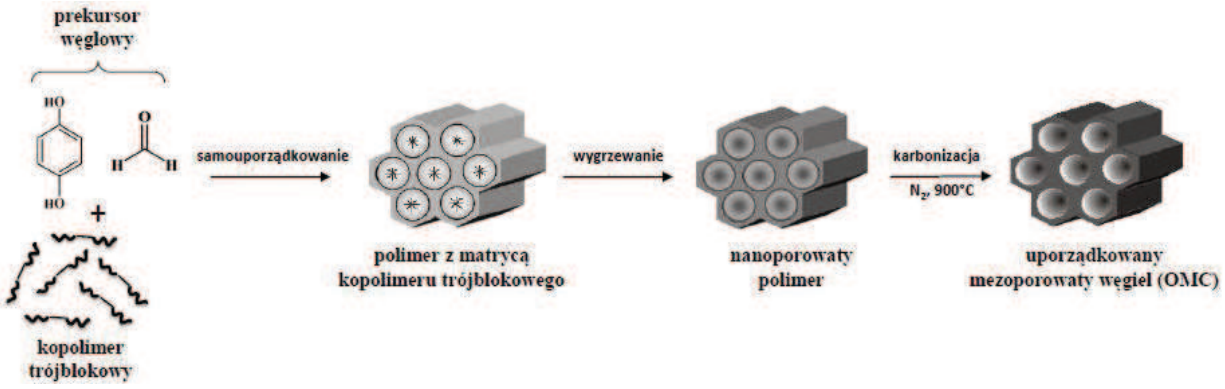
Najistotniejsze dla przebiegu procesu karbonizacji są [14]:

- rodzaj surowca wyjściowego,
- szybkość wzrostu temperatury - szybki narost temperatury powoduje intensywne wydzielanie się składników lotnych, w wyniku czego otrzymujemy karbonizat, charakteryzujący się małym uporządkowaniem, znacznym udziałem dużych mezoporów i makroporów, niską gęstością oraz małą wytrzymałością mechaniczną,
- temperatura końcowa procesu karbonizacji - prekursor musi zostać ogrzany do temperatury umożliwiającej zerwanie nietrwałych wiązań chemicznych oraz oddestylowanie lotnych produktów jego rozkładu,
- czas karbonizacji - proces powinien być tak długi, aby mogły zakończyć się podstawowe reakcje rozkładu termicznego prekursora węglowego,
- atmosfera i ciśnienie, w jakich prowadzony jest proces karbonizacji – mają one wpływ na rozkład termiczny materiału, który ma znaczenie, jeśli chodzi o właściwości teksturalne karbonizatu. Dzięki przepływowi gazu przez reaktor usuwane są wydzielające się produkty gazowe, co powoduje znaczny wzrost reaktywności karbonizatu. Proces karbonizacji prowadzi się zazwyczaj w atmosferze gazu obojętnego, ale można go również przeprowadzić w warunkach próżniowych lub pod zwiększonym ciśnieniem. Struktura porowata karbonizatu uzyskanego w próżni jest jednak znacznie słabiej rozwinięta, w porównaniu z karbonizatem uzyskanym pod ciśnieniem atmosferycznym.

3.2. Bezpośrednia synteza uporządkowanego materiału węglowego w obecności trójblokowego polimeru

W bezpośredniej syntezie mezoporowatych materiałów węglowych inaczej nazywanej metodą miękkiego odwzorowania, nie stosuje się matryc stałych. Synteza ta polega na tworzeniu termicznie usieciowanego polimeru (prekursora węglowego) w obecności samoorganizującego się polimeru blokowego (matrycy), który w wyższej temperaturze ulega rozkładowi. W wyniku tego procesu tworzy się uporządkowany nanokompozyt dwóch polimerów, z których jeden pod wpływem temperatury się rozkłada, natomiast drugi łatwo ulega karbonizacji w neutralnej atmosferze, co w rezultacie prowadzi do powstania uporządkowanego mezoporowatego węgla. W związku z brakiem konieczności użycia stałych matryc krzemionkowych w metodzie tej liczba etapów ulega redukcji, a co za tym idzie jej koszt spada, a łatwość jej realizacji, również w warunkach przemysłowych, wzrasta [3].

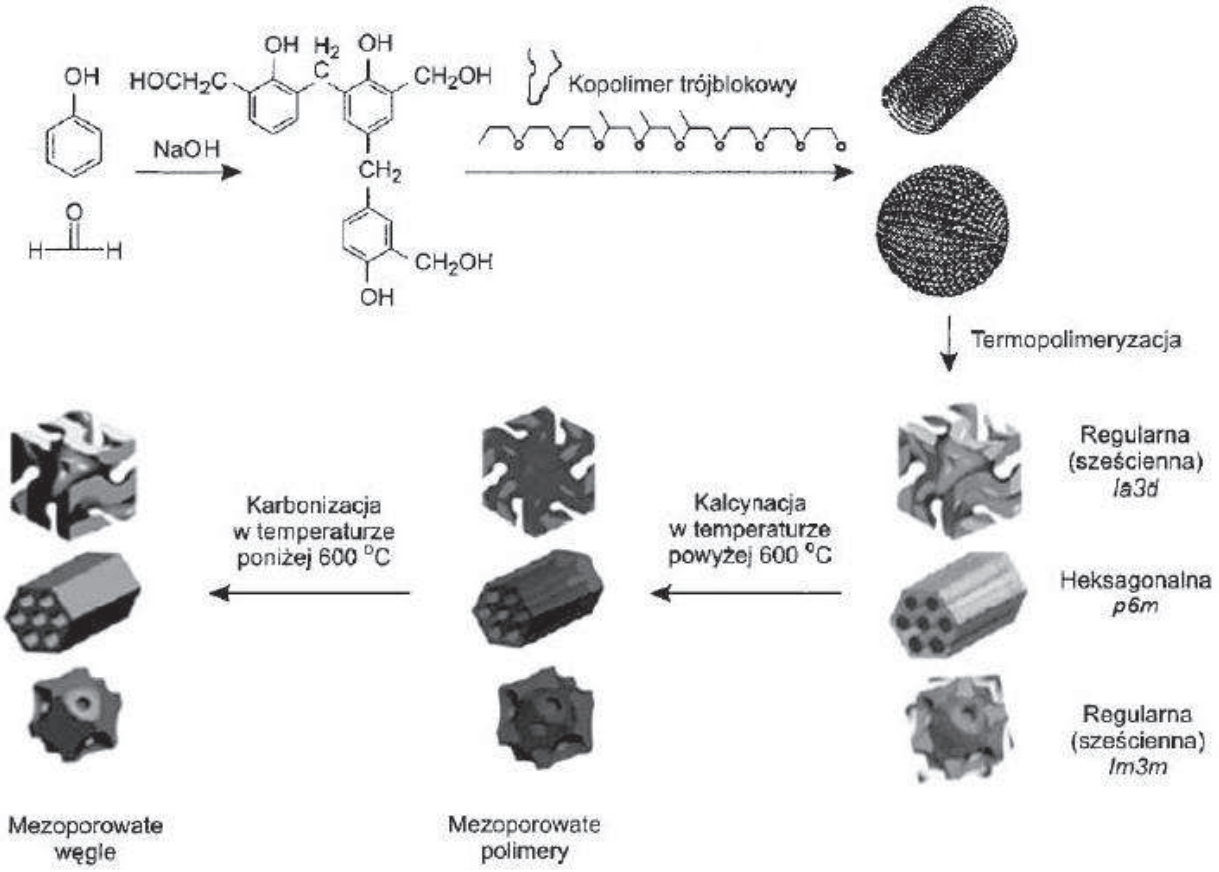
Rysunek 4 przedstawia schemat bezpośredniej syntezy węgli mezoporowatych, zaproponowanej przez Lianga i Dai [15]. Polega ona polimeryzacji floroglucyny i formaldehydu w obecności trójblokowego kopolimeru – Pluronicu P127 ($EO_{106}PO_{70}EO_{106}$) jako matrycy w środowisku kwasowym. Floroglucyna oddziałując z hydrofilowymi blokami kopolimeru zostaje wbudowana w jego uporządkowaną strukturę. W kolejnym etapie syntezy cząsteczki formaldehydu przenikają do hydrofilowej części kopolimeru i reagują z floroglucyną tworząc żywicę fenolową. Samouporządkowanie kopolimeru blokowego oraz polimeryzacja floroglucyny i formaldehydu prowadzi do utworzenia nanokompozytu polimerowego, który w wyniku kontrolowanego ogrzewania i karbonizacji przekształca się w uporządkowany mezoporowaty węgiel.



Rys. 4. Schemat bezpośredniej syntezy mezoporowatych węgli w obecności trójblokowego kopolimeru [15].

3.3. Otrzymywanie uporządkowanych mezoporowatych żywic polimerowych

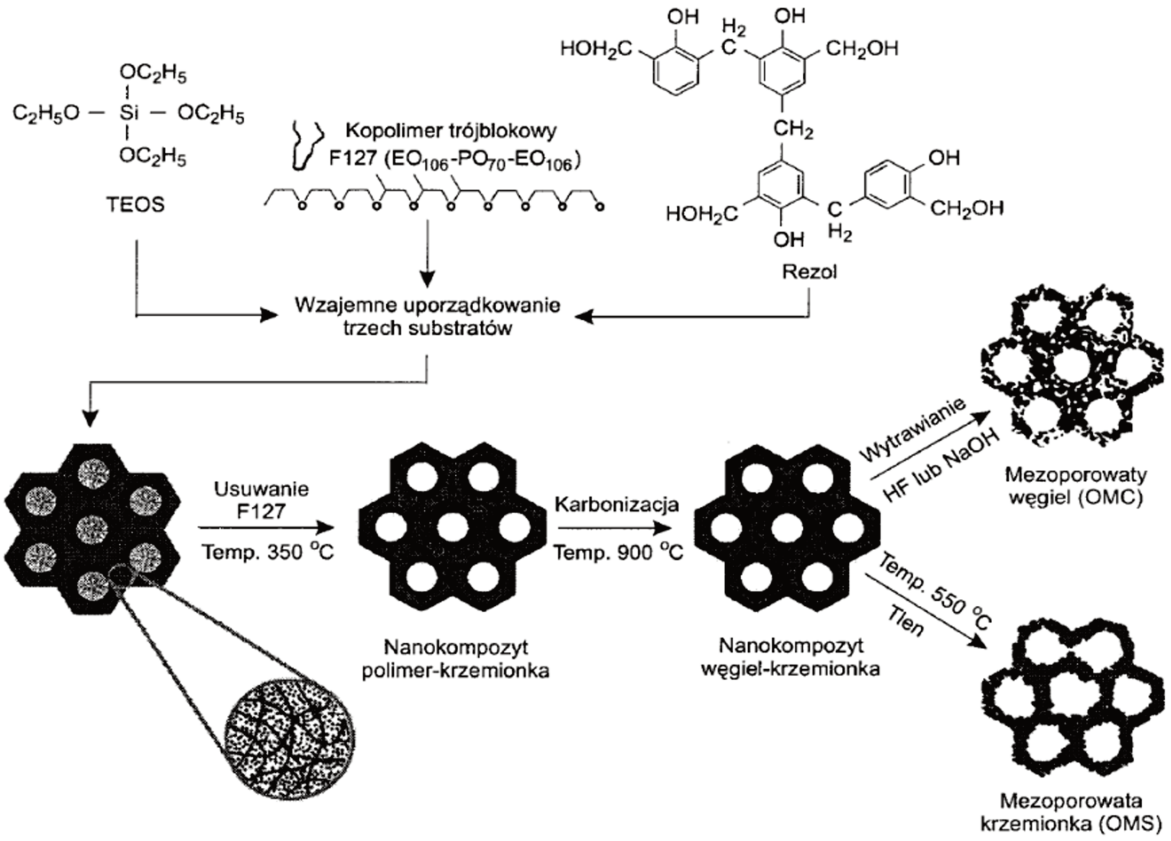
Mezoporowate żywice polimerowe otrzymuje się metodą zaproponowaną przez Zhao i wsp. [16], która polega na oddziaływaniu trójblokowego kopolimeru (zdolnego do tworzenia faz uporządkowanych) z cząsteczkami rozpuszczalnej żywicy fenolowej o małej masie cząsteczkowej (rezolem). Kontrolując ilość dodawanego fenolu w stosunku do ilości kopolimeru otrzymano próbki o dwuwymiarowej heksagonalnej (P6mm), trójwymiarowej ciągłej (Ia3d) i wewnętrznie scentrowanej sześciennej (regularnej) (Im3m) mezostrukturze materiałów węglowych. Schemat pięcioetapowej syntezy żywic polimerowych został przedstawiony na rysunku 5.



Rys. 5. Schemat syntezy uporządkowanych mezoporowatych żywic polimerowych [3,16].

3.4. Jednoczesna synteza uporządkowanych mezoporowatych materiałów węglowych i krzemionkowych

Metoda otrzymywania wysoce uporządkowanych mezoporowatych nanokompozytów polimerowo-krzemionkowych i węglowo-krzemionkowych z wewnętrznie przenikającą się siecią porów została zaproponowana przez grupę badawczą Zhao [17]. Synteza ta oparta jest na trójskładnikowej samoorganizacji reagentów, a następnie usuwaniu poszczególnych komponentów układu w celu utworzenia struktury porowatej. Jako prekursor organiczny stosuje się polimer rezolowy, natomiast prekursorem nieorganicznym jest wstępnie zhydrolizowany roztwór tetraetoksysilanu. Matrycę stanowi kopolimer trójblokowy Pluronic F127 [3,17]. Wysoce uporządkowany mezoporowaty nanokompozyt węglowo-krzemionkowy poddaje się procesowi utleniania węgla w powietrzu lub rozpuszczania krzemionki w kwasie fluorowodorowym. W pierwszym przypadku otrzymuje się uporządkowany mezoporowaty materiał krzemionkowy (OMS), a w drugim usunięcie krzemionki prowadzi do powstania struktury węglowej (OMC). Schemat opisanej syntezy został przedstawiony na rysunku 6.



Rys. 6. Schemat jednoczesnej syntezy węglowego i krzemionkowego materiału mezoporowatego [3,17].

4. Metody charakterystyki mezoporowatych materiałów węglowych

4.1. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD)

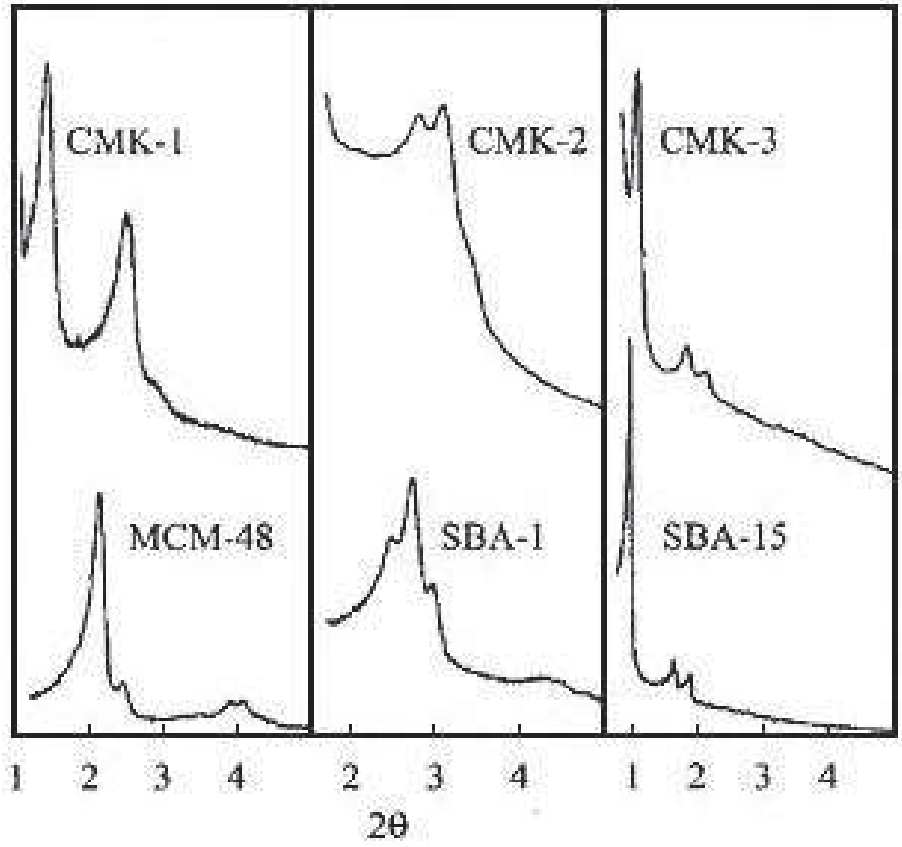
Technika dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD – z ang. *X-ray diffraction*) stosowana jest do analizy substancji krystalicznych i polikrystalicznych oraz do określania składu fazowego i struktur występujących w badanych próbkach. Dzięki niej dokonuje się analiz m.in. farmaceutyków, stopów metali, numizmatów, materiałów geologicznych i budowlanych, popiołów [1]. Metoda ta może mieć również zastosowanie do opisu odmian amorficznych, oznaczania parametrów komórek elementarnych i grup przestrzennych. Dane dyfrakcyjne, otrzymywane w postaci dyfraktogramów przedstawiają zależność intensywności refleksów dyfrakcyjnych od odległości międzypłaszczyznowej *d* lub kąta odbicia braggowskiego 2Θ. Profile XRD są właściwe dla każdej struktury i stanowią charakterystyczny i niepowtarzalny obraz dyfrakcyjny danej substancji o określonym upakowaniu. Obraz dyfrakcyjny pozostaje taki sam zarówno dla substancji w stanie czystym jak również w przypadku jej występowania w mieszaninie [1].

Dyfrakcja promieni X jest techniką stosowaną powszechnie do oceny ukształtowania mezoporowatych sit molekularnych. Dyfraktogramy wszystkich nanoporowatych faz wykazują refleksy w niskokątowym zakresie. Można z nich uzyskać wiele informacji na temat szybkości tworzenia fazy heksagonalnej. Na rysunku 7 przedstawiono przykładowe profile XRD uporządkowanych krzemionek mezoporowatych typu MCM-48, SBA-1, SBA-15 oraz otrzymanych przy ich zastosowaniu węgli CMK-1, CMK-2, CMK-3 [18].

Dyfraktogramy w zakresie niskokątowym uporządkowanych materiałów mezoporowatych typu MCM-48 zawierają trzy charakterystyczne refleksy przypisywane płaszczyznom (211),

(220), (420), które odpowiadają strukturze Ia3d. Na profilach XRD węgli CMK-1 otrzymanych przy użyciu krzemionki MCM-48, można również zauważyć ostre refleksy, będące potwierdzeniem występowania regularnej struktury o wielkości komórki elementarnej w zakresie 8 - 9,5 nm.

W przypadku templatów SBA-1, na dyfraktogramach widoczne są trzy piki prze kątach 2Θ ~ 2,3; 2,6 i 3 odpowiadające płaszczyznom (200), (210) i (211), które są charakterystyczne dla sześciennej struktury Pm3n. Profile XRD odpowiadających im węgli mezoporowatych typu CMK-2 wskazują na zachowanie sześciennej struktury materiału.



Rys. 7. Dyfraktogramy w zakresie niskokątowym mezoporowatych krzemionek oraz otrzymanych przy ich zastosowaniu węgli [18].

Dyfraktogramy SBA-15 zawierają jeden intensywny pik przy kącie 2Θ około 1 charakterystyczny dla heksagonalnego ułożenia porów, i 3 mniej intensywne odpowiadające płaszczyznom (100), (110) i (200) świadczące o uporządkowaniu materiału. Na profilach XRD węgli CMK-3 można zaobserwować również cztery charakterystyczne refleksy, ale są one przesunięte w stronę wyższych wartości kątów 2Θ.

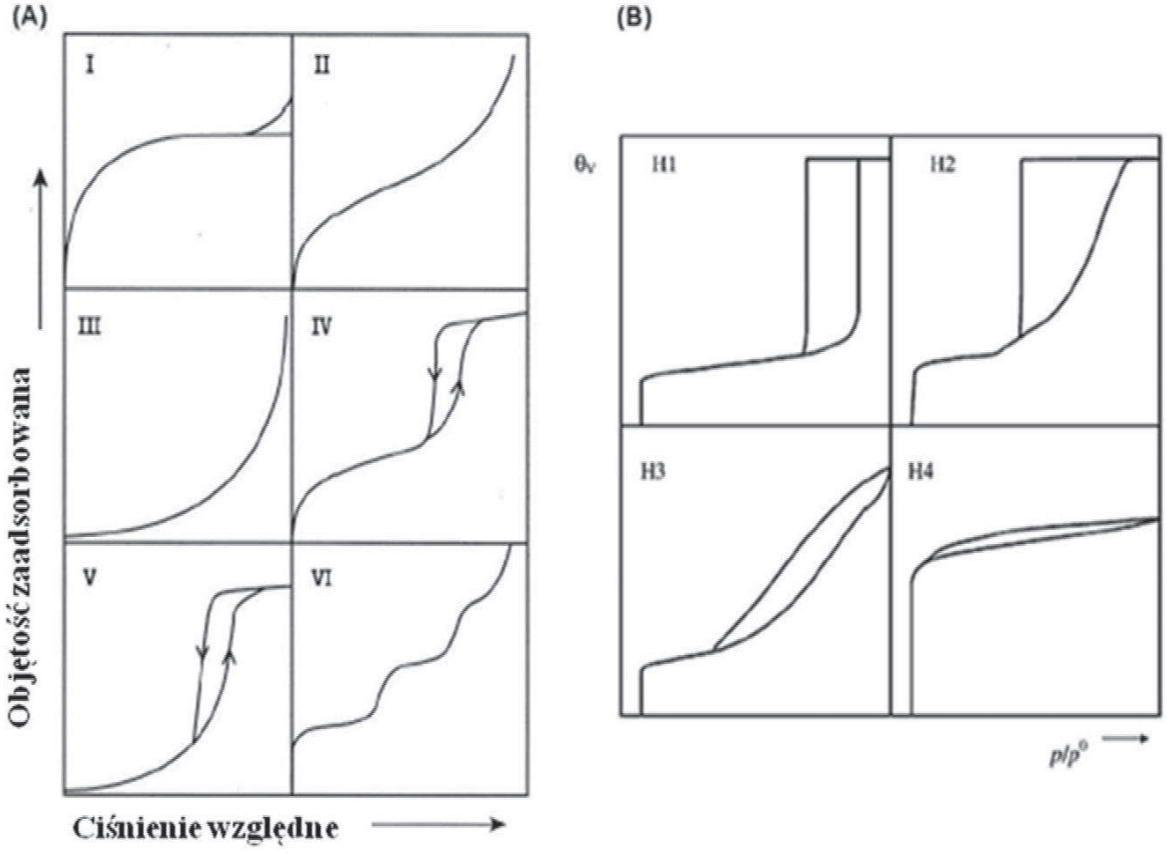
4.2. Badania sorpcyjne

Bardzo popularną metodą określania wielkości oraz objętości porów jest sorpcja różnych molekuł (np. azotu, argonu) na trwałym materiale porowatym. Dla ilościowego opisu zjawiska adsorpcji istotne jest określenie: ilości zaadsorbowanej substancji w stanie równowagi gaz - ciało stałe, efektu cieplnego i kinetyki procesu.

Adsorpcja gazów na ciele stałym może być ilościowo opisana przez izotermę adsorpcyjną. Izoterma adsorpcji jest to zależność pomiędzy ilością substancji zaadsorbowanej (adsorbatu), a jej ciśnieniem w stanie równowagi adsorpcyjnej przy prowadzeniu pomiaru w stałej tempera-

turze. Obecna klasyfikacja IUPAC uwzględnia sześć typów izoterm adsorpcji azotu (rys. 8 A) [1]. Typ I jest charakterystyczny dla materiałów mikroporowatych takich jak zeolity i węgle aktywne o stosunkowo małej powierzchni zewnętrznej. Typ II charakteryzuje materiały nieporowate lub makroporowate, natomiast typ III, rzadko spotykany, obserwowany jest w przypadku adsorpcji chlorowców na węglu aktywnym lub żelu krzemionkowym. Cechami charakterystycznymi typu IV izoterm są: pętla histerezy oraz dążenie adsorpcji do wartości granicznej w zakresie wysokich ciśnień p/p_0. Występuje ona w przypadku porowatych adsorbentów przemysłowych np. mezoporowatych sit molekularnych. Typ V jest pokrewny izotermie III. Izoterma typu VI odpowiada zachodzącej etapami adsorpcji wielowarstwowej.

Na rysunku 8 B przedstawiono podział pętli histerezy, których powstawanie tłumaczone jest kondensacją kapilarną. Pętla typu H1 ma prawie symetryczną krzywą adsorpcji i desorpcji. Charakteryzuje materiały o cylindrycznych porach, jak np. MCM-41, SBA-15, MCM-48. Pętla H2 jest niesymetryczna i trójkątna, występuje ona w przypadku materiałów posiadających pory butelkowe lub systemy porów powiązanych w sieć. Typ H3 jest charakterystyczny dla porów szczelinowych. Przyjmuje się ogólnie, iż gałąź adsorpcji oraz typ pętli zależne są od obecności lub nieobecności sieci porów w materiałach mezoporowatych. I tak pętla typu H1 jest zwykle przypisywana materiałom o niepołączonych porach, natomiast pętla H2 dla materiałów gdzie te połączenia występują.

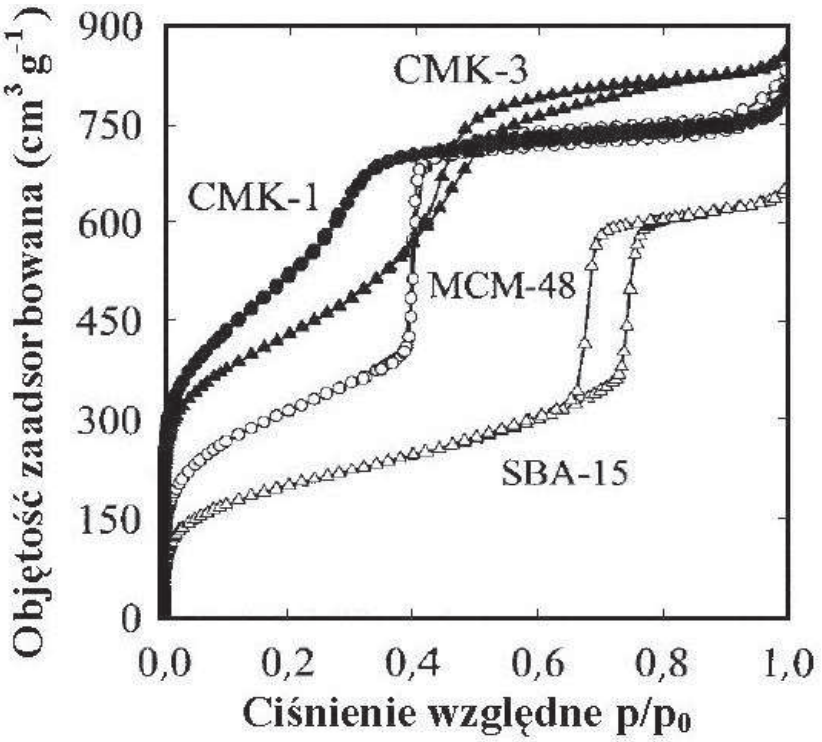


Rys. 8. Typy izoterm (A) oraz pętli histerezy (B) wg klasyfikacji IUPAC [1,19].

Na kształt pętli mogą wpływać 3 efekty: kawitacja, efekt blokowania porów oraz desorpcja w pobliżu stanu równowagi. Trzeci efekt występuje w materiałach takich jak SBA-15, MCM-41, natomiast efekt blokowania porów spowodowany wąskimi wejściami do porów występuje w przypadku SBA-16. Kawitacja jest podobna do blokowania porów, ale występuje na skutek jeszcze mniejszych wejść do porów [19].

Rysunek 9 przedstawia przykładowe izotermy adsorpcji azotu uporządkowanych sit molekularnych typu MCM-48 i SBA-15 oraz otrzymanych przy ich zastosowaniu węgli CMK-1, CMK-3 [18]. W przypadku uporządkowanych krzemionek występuje IV typ izotermy wg klasyfikacji IUPAC. Izoterma SBA-15 charakteryzuje się pętlą histerezy typu H1. Wraz ze wzrostem ciśnienia względnego izoterma wykazuje ostry skok związany z kondensacją kapilarną azotu wewnątrz jednolitych mezoporów, a punkt przegięcia koreluje się ze średnicą mezoporów. Zdolności adsorpcyjne węgla CMK-1 są porównywalne z prezentowanymi przez odpowiadający mu templat MCM-48. Izotermy adsorpcji azotu wykazują, że kondensacja kapilarna przebiega podobnie w przypadku obu materiałów mimo, że dla węgla krzywa jest mniej stroma. Wskazuje to na dużą jednolitość rozmiarową mezoporów. Izotermy sit węglowych CMK-3 są podobne do CMK-1, z czego można wnioskować, że mają podobne zdolności adsorpcyjne.

Pomiar oraz analiza izoterm adsorpcji i desorpcji gazów (np. azotu, dwutlenku węgla, argonu) oraz par cieczy organicznych (np. benzenu, heksanu, metanolu oraz pary innych, niskowrzących węglowodorów i alkoholi) pozwala wyznaczyć takie parametry struktury porowatej sorbentów węglowych jak: rozkład objętości i powierzchni porów według ich rozmiarów oraz wielkość powierzchni właściwej [18].



Rys. 9. Izotermy adsorpcji azotu wybranych węgli mezoporowatych i ich templatów [18].

Mezoporowate węgle, otrzymywane metodą twardego i miękkiego odwzorowania charakteryzują się dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą i objętością porów (tabela 2). Rozmiar porów tych materiałów jest uwarunkowany grubością ścian zastosowanych templatów nieorganicznych. Materiał SBA-15 charakteryzuje się obecnością porów o większej grubości ścian niż zaobserwowano w przypadku templatu MCM-48, stąd też otrzymany przy jego użyciu węgiel CMK-3 posiada większy rozmiar porów w porównaniu z CMK-1 zsyntetyzowanym z MCM-48.

Tabela 2. Parametry tekstury wybranych węgli mezoporowatych [18].

Węgiel	Powierzchnia właściwa [m^2/g]	Średni rozmiar porów [nm]	Objętość porów [cm^3/g]
CMK-1	1300-1800	~ 2,2 – 4,7	0,9 – 1,2
CMK-3	1300-1500	~ 3,5 – 9,2	~ 1,3

4.3. Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)

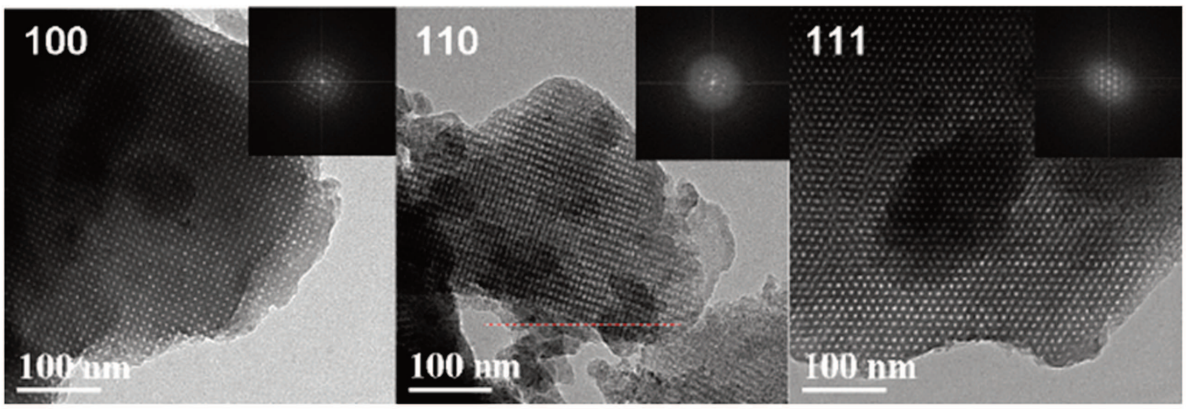
Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM – z ang. *transmission electron microscopy*) jest techniką, która daje wiele informacji o strukturze materiału. Pozwala na określenie wielkości małych cząstek, np. metalu, rozproszonych na nośnikach, obserwacje stopnia uporządkowania struktury (płaszczyzn sieciowych), defektów liniowych (dyslokacji) w obrębie mikrocząstek, śledzenie depozytów węglowych na katalizatorach [20].

Do uzyskania obrazów transmisyjnej mikroskopii elektronowej wykorzystuje się elastyczne i nieelastyczne rozpraszanie wiązki elektronów podczas ich wędrówki przez preparat.

Rozpraszanie elastyczne to oddziaływanie elektronów z wypadkowym potencjałem jąder atomowych, które nie powodują strat energii. Z kolei rozpraszanie nieelastyczne, związane z ubytkiem energii, zachodzi podczas oddziaływania wiązki elektronów z elektronami próbki. Rozpraszanie elastyczne w kierunkach określonych równaniem Bragga daje w efekcie obrazy dyfrakcyjne. Jeśli centra rozpraszające są ułożone w sposób uporządkowany, jak to ma miejsce w strukturach monokrystalicznych, to rozpraszanie jest spójne i daje obrazy punktowe lub linie Kikuchiego. W przypadku gdy próbka jest polikrystaliczna, obraz ma postać okręgów.

Rozdzielczość mikroskopu transmisyjnego jest ograniczona tylko przez długość fali (energii) elektronów, którą można łatwo dostroić przez dostosowanie pól przyspieszających.Obecnie wysokiej rozdzielczości mikroskop elektronowy (HRTEM – z ang. *high resolution transmission electron microscopy*) umożliwia prace przy skali atomowej (0,1 nm) [21].

W przypadku mezoporowatych sit molekularnych, technika transmisyjnej mikroskopii elektronowej umożliwia dokładne określenie struktury materiału (rys. 10). Ciemne obszary widoczne na zdjęciach TEM przedstawiają ściany, a białe są rzeczywistymi porami. Jednak należy zwrócić uwagę, że zdjęcia transmisyjnej mikroskopii elektronowej nie zawsze odzwierciedlają rzeczywisty rozmiar porów, gdyż obraz zależy od warunków jego zdejmowania [22].



Rys. 10. Przykładowe zdjęcia TEM zrobione dla materiału typu SBA-16 w różnych kierunkach [19].

5. Zastosowanie mezoporowatych węgli w procesach adsorpcji

Mezoporowate materiały węglowe ze względu na dobrze rozwiniętą powierzchnię właściwą, dużą objętość porów, a także specyficzne właściwości mechaniczne i chemiczne są szeroko stosowane jako adsorbenty związków biologicznie czynnych (np. aminokwasów, leków, witamin), jak również zanieczyszczeń powietrza, wody i gazów przemysłowych.

Na skuteczność adsorpcji organicznych substancji aktywnych z fazy ciekłej na mezoporowatych węglach wpływ mają:

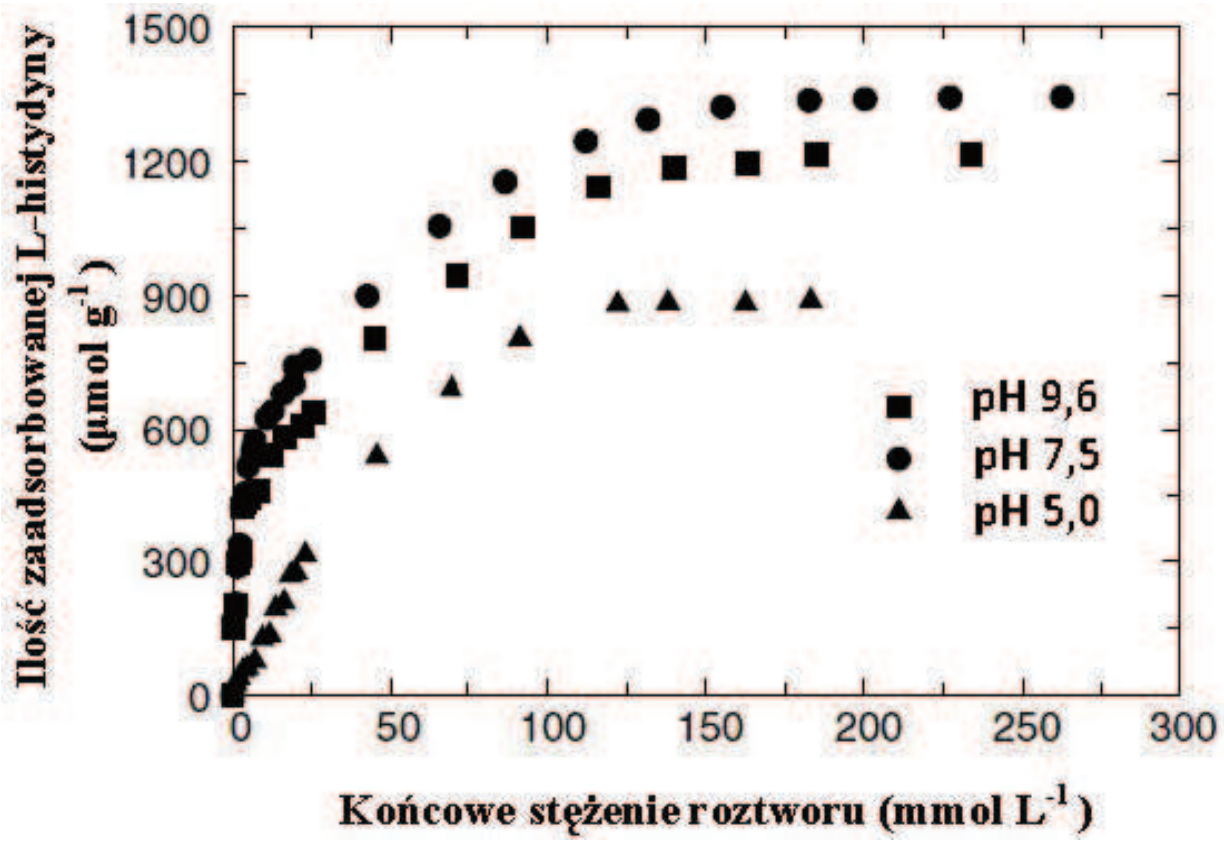
- masa cząsteczkowa substancji adsorbowanej,
- wymiar i kształt geometryczny substancji adsorbowanej,
- rozpuszczalność substancji adsorbowanej,
- polarność substancji adsorbowanej,
- rodzaj grup funkcyjnych w substancji adsorbowanej.

Siły oddziałujące w procesie adsorpcji mogą być siłami oddziaływań międzycząsteczkowych, np. siłami van der Waalsa (adsorpcja fizyczna) lub siłami chemicznymi (adsorpcja chemiczna). Adsorpcja chemiczna związana jest z udziałem elektronów pochodzących od adsorbenta i adsorbatu. Oddziaływania adsorbent-adsorbat w adsorpcji fizycznej zależą od rodzaju cząsteczek adsorbatu oraz charakteru powierzchni adsorbenta.

Uporządkowany system porów mezoporowatych sit molekularnych korzystnie wpływa na równomierne rozmieszczenie adsorbowanych związków biologicznie czynnych oraz kontrolę kinetyki ich uwalniania. Dotychczas materiały węglowe zastosowano w adsorpcji ibuprofenu [23], β-karotenu [24], chlorku tetracykliny [25], witaminy B12 [26,27], albuminy [26], lizozymów [28], L-histydyny [29]. Metoda adsorpcji substancji aktywnych z roztworów organicznych lub buforowych, poddanych ciągłemu mieszaniu, jest najczęściej używaną procedurą wykorzystywaną w celu wprowadzenia cząsteczek substancji do wnętrza porów mezoporowatych sit. Niezależnie od czasu trwania procesu adsorpcji, ilość wprowadzonych związków biologicznie czynnych, szacunkowo zazwyczaj nie przekracza 30% masowych. W niektórych przypadkach wykazano wpływ powolnego odparowywania rozpuszczalnika znad zawiesiny materiału jako korzystny proces prowadzący do zwiększenia ilości zaadsorbowanej substancji aktywnej.

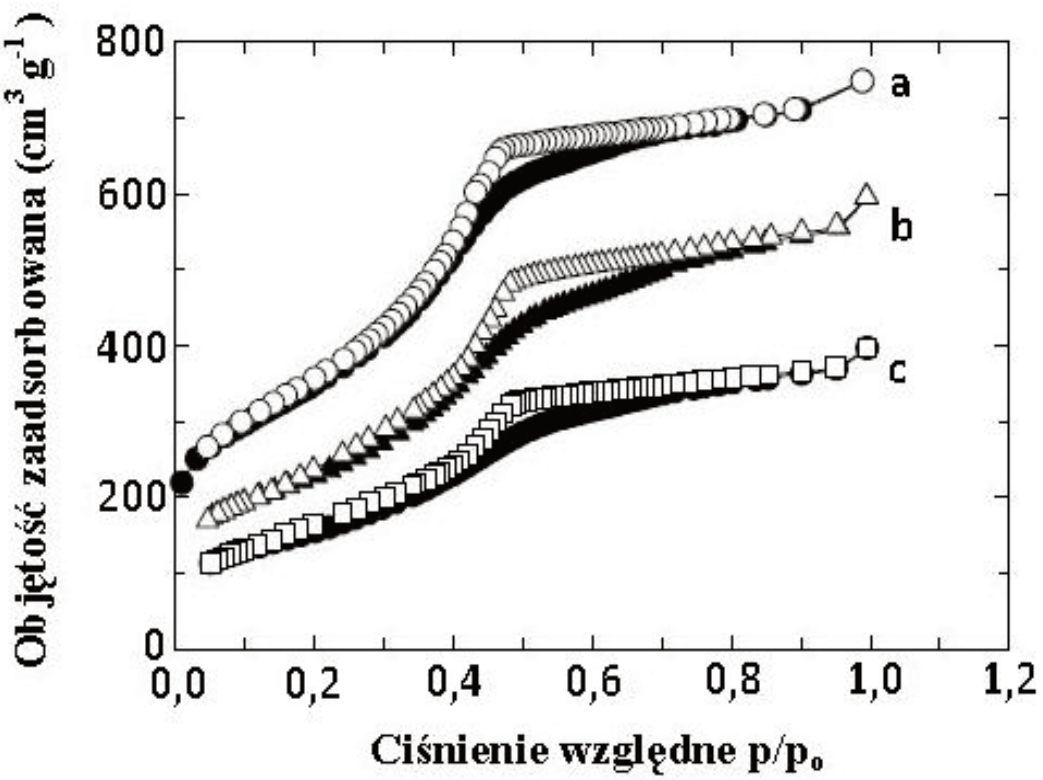
Podczas adsorpcji ibuprofenu zaobserwowano widoczne zmiany w porowatości węgli. W przypadku materiałów zawierających zarówno mezopory, jak i mikropory, widoczny jest spadek objętości mikroporów, ponieważ lek ten preferencyjnie lokalizuje się w porach tej wielkości. Następnie, po wypełnieniu dostępnych mikroporów, ibuprofen formuje pojedynczy, jednorodny i cienki film cząsteczek na wewnętrznej powierzchni mezoporów. Należy pamiętać, że dla procesów adsorpcyjnych, które prowadzone są w fazie ciekłej, bardzo ważny jest dobór odpowiedniego rozpuszczalnika. Adsorpcję ibuprofenu prowadzono przy zastosowaniu rozpuszczalników aprotycznych, takich jak DMSO, DMA, DMF czy heksanu, oraz rozpuszczalników protolitycznych, czyli: etanolu i metanolu. Zgodnie z obserwacjami użycie heksanu prowadziło do otrzymania najwyższego stężenia leku we wnętrzu porów mezoporowatych węgli [23].

Grupa badawcza Vinu przedstawiła możliwości wykorzystania mezoporowatych węgli typu CMK-3 w procesie adsorpcji L-histydyny z fazy ciekłej [29]. Materiały węglowe otrzymywano metodą twardego odwzorowania przy zastosowaniu sacharozy jako prekursora węglowego oraz uporządkowanej krzemionki SBA-15 pełniącej funkcję matrycy. Zdolności sorpcyjne materiału CMK-3 wobec aminokwasu porównywano z komercyjnymi węglami aktywnymi. Ilość zaadsorbowanej L-histydyny mierzono przy użyciu spektrofotometrii w zakresie promieniowania widzialnego oraz ultrafioletu (UV-Vis).



Rys. 11. Izotermy adsorpcji L-histydyny na mezoporowatych materiałach węglowych typu CMK-3 przy zmieniającym się pH od 5 do 9,6 [29].

Przedstawione na rysunku 11 izotermy charakteryzują się ostrym wzrostem adsorpcji L-histydyny przy niskich stężeniach końcowych roztworów, co wskazuje na duże powinowactwo pomiędzy molekułami aminokwasu a powierzchnią adsorbenta. Przeprowadzone badania wykazały, że ilość zaadsorbowanego aminokwasu rośnie wraz ze wzrostem początkowych stężeń roztworów L-histydyny. Dzieje się tak dlatego, że w przypadku niskich stężeń, adsorpcja zachodzi przypadkowo na powierzchni mezoporowatych węgli. Gdy stężenie się zwiększa, niepolarne grupy dwóch lub więcej łańcuchów bocznych aminokwasów zbliżają się do siebie na odległość, na jaką pozwalają ich promienie van der Waalsa, co z kolei powoduje ciasne upakowanie L-histydyny na powierzchni węgla. Podczas tego procesu powstają wiązania hydrofobowe, co przyrównuje się do tworzenia dimerów. Rysunek 11 wskazuje ponadto, że ilość zadsorbowanej L-histydyny na mezoporowatych węglach typu CMK-3 zależy od pH roztworu histydyny i rośnie w zakresie pH od 5,0 do 7,5 a następnie maleje gdy pH wzrasta do 9,6. Maksymalną adsorpcję można zaobserwować dla pH 7,5, które jest bliskie punktowi izoelektrycznemu L-histydyny. Dla potwierdzenia ciasnego upakowania aminokwasu na materiałach CMK-3, wyznaczono izotermy adsorpcji azotu, przed i po zaadsorbowaniu L-histydyny (rys. 12). Badania wykazały, że wielkość porów oraz powierzchnia mezoporowatych węgli drastycznie spadła po adsorpcji aminokwasu [29].

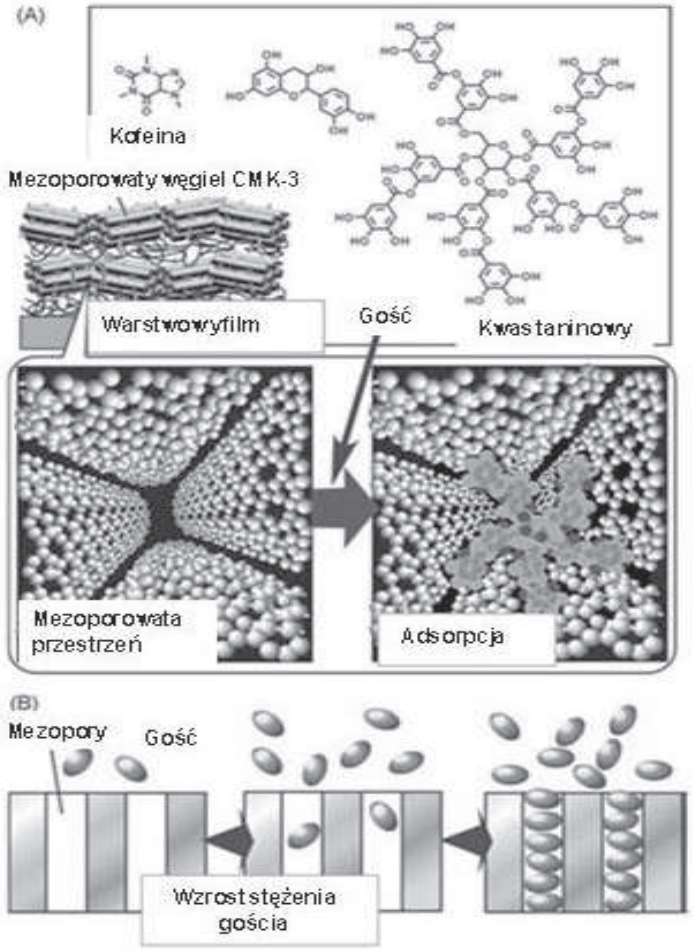


Rys. 12. Izotermy adsorpcji azotu dla materiałów CMK-3 przed i po adsorpcji histydyny przy różnych stężeniach początkowych roztworu histydyny a) 0 g/L, b) 6 g/L, c) 40 g/L [29].

Mezoporowate materiały węglowe są również szeroko stosowane jako adsorbenty różnego rodzaju barwników m. in. błękitu metylenowego [30,31], oranżu metylenowego [32], czy też zieleni malachitowej [33]. Obecność barwników w wodzie stanowi poważny problem wielu gałęzi przemysłu, szczególnie przemysłu papierniczego, barwników, tekstylnego i kosmetycznego. Nawet niewielkie ilości barwników (rzędu kilku ppm) są niepożądane, ponieważ zabarwiają wodę, nadając jej nieestetyczny wygląd i zakłócają procesy życiowe organizmów żyjących w zbiornikach wodnych. Wiele barwników nie ulega biodegradacji, osłabia przenikanie światła do wody i hamuje procesy fotosyntezy. W związku z tym powinny być one bardzo starannie usuwane. Stosowane do usuwania związków organicznych ze ścieków metody chemiczne i biologiczne nie zawsze pozwalają osiągnąć oczekiwany sukces. Stąd też procesy adsorpcyjne wydają się być bardzo obiecujące.

W ostatnich latach uporządkowane węgle rozpoczęto z powodzeniem stosować jako czujniki substancji adsorbowanych w fazie ciekłej [34]. Mechanizm sorpcji gazu w nanokanałach jest przedmiotem wielu badań, podczas gdy adsorpcja w utworzonych, w ramach cieczy nanoprzestrzeniach, mimo swojego fundamentalnego znaczenia w chemicznych i biologicznych procesach dopiero zaczyna być badana. Może ona znaleźć zastosowanie w detekcji określonej wielkości cząsteczek w układach wodnych. W celu zbadania tego typu adsorpcji przeprowadzono eksperyment z wielowarstwowym zbiorem węgli mezoporowatych na krysztale kwarcu. W wyniku nakładania warstwa po warstwie materiałów węglowych na kryształy kwarcu przy użyciu spoiw polielektrolitów tworzą się struktury wykorzystywane następnie w wykrywaniu *in situ* niejonowych wodnych „gości" (rys. 13). W ten sposób konstruowane są wysoko selektywne czujniki substancji adsorbowanych w fazie ciekłej np. składników herbaty [34]. Początkowo niejonowe mezoporowate materiały węglowe były uważane za nieodpowiednie dla czujników warstwowych jednak późniejsze utlenienie ich powierzchni przy użyciu nadsiarczanu amonu umożliwiło wprowadzenie negatywnie naładowanych grup karboksylowych bez zniszczenia ich

uporządkowanej struktury. Zastosowanie tego typu materiałów sprawdzono wykrywając kwas garbnikowy. Okazało się, że materiał jest bardzo selektywny i że dzięki pierścieniom fenylowym kwas garbnikowy może oddziaływać z powierzchnią węgla za pomocą wiązań π i efektu hydrofobowego [34].



Rys. 13. Mezoporowate materiały węglowe CMK-3 przed i po adsorpcji „gościa" [34].

6. Podsumowanie

W ostatnich latach szczególnie dużo uwagi poświęca się poszukiwaniu nowych adsorbentów, które pozwolą w sposób efektywny usuwać zanieczyszczenia powietrza i wody, będące skutkiem produkcji przemysłowej oraz życia we współczesnej cywilizacji. Uporządkowane mezoporowate materiały węglowe posiadają szereg zalet: dobrze rozwinięta powierzchnia właściwa, duża objętość porów, a także specyficzne właściwości mechaniczne i chemiczne, które czynią je bardzo interesującymi z punktu widzenia potencjalnych zastosowań w procesach adsorpcyjnych. Informacje dotyczące ich otrzymywania oraz właściwości fizykochemicznych, przedstawione w niniejszym artykule, mogą być przydatne dla naukowców, którzy planują zająć się tą tematyką badawczą. Należy również zaznaczyć, że ze względu na swoją nietoksyczność mezoporowate węgle wykazują zdolność do adsorbowania związków biologicznie czynnych, stąd też rozważane są jako nośniki leków i systemy ich kontrolowanego uwalniania, głównie dla potrzeb enkapsulacji słabo rozpuszczalnych (lub nierozpuszczalnych) substancji.

Literatura

[1] M. Ziółek, I. Nowak, „Kataliza heterogeniczna – wybrane zagadnienia", Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 1999
[2] J. Choma, M. Jaroniec, A. Zawiślak, *Wiad. Chem.,* **61** (2008) 5
[3] J.Choma, M. Kloske, A. Zawiślak, M. Jaroniec, *Ochrona środowiska*, **29** (2007) 1
[4] H. Yang, D. Zhao, *J. Mater. Chem.*, **15** (2005) 1217
[5] S. Jun, H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 10712
[6] H. Joo, J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature,* **412** (2011) 169
[7] R. Ryoo, S. Joo, S. Jun, T. Tsubakiyama, O. Terasaki, Zeolites and mesoporous materials at the dawn of the 21st century, Elsevier, Montpellier, France, 2001
[8] T. Kim, I. Park, R. Ryoo, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42** (2003) 4375
[9] A. Lu, A. Kiefer, W. Schmidt, F. Schuth, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 100
[10] H. Yang, Y. Yan, Y. Liu, F. Zhang, R. Zhang, M. Li, Y. Meng, D. Zhao, *J. Phys. Chem. B,* **108** (2004) 17230
[11] J. Choma, M. Jaroniec, M. Kloske, A. Zawiślak, *Ochrona środowiska,* **30** (2008) 1
[12] A. Lu, W.Li, W. Schmidt, W. Kieler, F. Schuth, *Carbon,* **42** (2004) 2939
[13] A. Vinu, S. Anandan, C. Anand, P. Srinivasu, K. Ariga, T. Mori, *Microp. Mesop. Mater.,* **109** (2008) 398
[14] P. Nowicki, H. Wachowska, *Wiadomości Chemiczne,* **62** (2008) 9
[15] C. Liang, S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (2006) 5316-5317
[16] Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, L. Cheng, D. Feng, Z. Wu, Z. Chen, Y. Wan, A. Stein, D. Zhao, *Chem. Mater.*, **18** (2006) 4447
[17] R. Liu, Y. Shi, Y. Wan, Y. Meng, F. Zhang, D. Gu, Z. Chen, B. Tu, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc*., **128** (2006) 11652
[18] R. Ryoo, S. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.*, **9** (2001) 13
[19] O.C.Gobin, *SBA-16 Materials: Synthesis, Diffusion and Sorption Properties,* (2006) 1-120
[20] B. Grzybowska-Świerkosz, „Elementy katalizy heterogenicznej", Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1993
[21] M. Najbar, *Fizykochemiczne metody badań katalizatorów kontaktowych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 2000
[22] I. Nowak, M. Ziółek, *Uporządkowane materiały mezoporowate*, Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław 2001
[23] X. Wang, P. Liu, Y. Tian, *Microp. Mesop. Mater,* **142** (2011) 334
[24] Muhammad, T. S. Y. Choong, T. G. Chuah, R. Yunus, Y. H. T. Yap, *Chem. Eng. J.*, **164** (2010) 178
[25] X. Yuan, W. Xing, S.-P. Zhuo, Z. Han, G. Wang, X. Gao, Z.-F. Yan, *Microp. Mesop. Mater.,* **117** (2009) 678
[26] D. P. Xu, S.-H. Yoon, I. Mochida, W. M. Qiao, Y. G. Wang, L. C. Ling, *Microp. Mesop. Mater.,* **115** (2008) 461
[27] Z. Guo, G. Zhu, B. Gao, D. Zhang, G. Tian, Y. Chen, W. Zhang, S. Qin, *Carbon*, **49** (2005) 2344
[28] Z. Lei, Y. Cao, L. Dang, A-Y. Lo, N. Yo, S. Liu, *J. Colloids Interface Sci.*, **339** (2009) 439
[29] A. Vinu, K.Z. Hossain , G. Satish Kumar , K. Ariga, *Carbon,* **44** (2006) 530
[30] Ch. Yan, Ch. Wang, J. Yao, L. Zhang, X. Liu, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Engin. Aspects*, **333** (2009) 115
[31] A. W. Marczewski, *Appl. Surf. Sci.*, **256** (2010) 5145
[32] Y. Tian, X. Wang, Y. Pan, J. Hazardous Mat., **213-214** (2012) 361
[33] Y. Tian, P. Liu, X. Wang, H. Lin, *Chem. Eng. J.*, **171** (2011) 1263
[34] K. Ariga, A. Vinu, Q. Ji, O. Ohmori, J. P. Hill, S. Acharya, J. Koike, S. Shiratori, *Angew. Chem.,* **120** (2008) 7364

PIOTR NOWICKI, ROBERT PIETRZAK

**Pracownia Chemii Stosowanej, Wydział Chemii,
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
w Poznaniu, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań
piotrnow@amu.edu.pl, pietrob@amu.edu.pl**

Rozdział 7

WĘGLE AKTYWNE WZBOGACONE W AZOT – OTRZYMYWANIE, WŁAŚCIWOŚCI I POTENCJALNE ZASTOSOWANIE

Niniejsza praca stanowi przegląd literatury poświęconej tematyce węgli aktywnych, ze szczególnym uwzględnieniem węgli wzbogaconych w azotowe grupy funkcyjne. Omówione zostały podstawowe właściwości fizykochemiczne węgli aktywnych, metody ich syntezy i modyfikacji oraz potencjalne kierunki wykorzystania tego typu materiałów.

1. Wprowadzenie

Nieustanny rozwój przemysłu, jak również intensywnie postępująca urbanizacja przyczyniają się do znacznego zanieczyszczenia środowiska naturalnego. Ścieki pochodzące z różnych gałęzi przemysłu, zwiększone zużycie chemikaliów, nawozów sztucznych czy też środków powierzchniowo czynnych stanowią bardzo poważne zagrożenie dla gleb i wód powierzchniowych. Z danych literaturowych [1] wynika, że w wodach pitnych zidentyfikowano już ponad 800 związków organicznych i nieorganicznych, wykazujących bardzo często właściwości kancerogenne. Z drugiej strony, drastycznie rosnąca liczba pojazdów mechanicznych, w połączeniu z emisją gazów pochodzących z procesów spalania paliw kopalnych, powoduje wprowadzenie do atmosfery ziemskiej ogromnych ilości tlenków azotu, siarki i węgla oraz lotnych związków organicznych.

W związku z powyższym, regulacje prawne dotyczące dopuszczalnego poziomu emisji poszczególnych związków ulegają ciągle znacznemu zaostrzaniu, co stymuluje znaczny rozwój badań dotyczących opracowania nowych technologii usuwania zanieczyszczeń. Jednym z możliwych rozwiązań tego problemu (zapobiegającym generowaniu substancji niebezpiecznych dla środowiska) jest zmiana parametrów procesów spalania poprzez zastosowanie tzw. „czystych paliw" lub też istotne zmiany w konstrukcji palenisk. Drugim z proponowanych rozwiązań jest oczyszczanie gazów odlotowych i ścieków przemysłowych metodami adsorpcyjnymi, absorpcyjnymi, bądź też katalitycznymi.

Istotną rolę przy oczyszczaniu gazów i ścieków odgrywają węgle aktywne, które mogą być wykorzystywane nie tylko jako adsorbenty, ale również jako katalizatory, nośniki katalizatorów lub też czynniki redukujące [2]. Obserwowany w ostatnich latach wzrost wykorzystania węgli

aktywnych spowodowany jest przed wszystkim niskim kosztem ich produkcji, bogatą bazą surowcową, jak również korzystnymi właściwościami fizykochemicznymi, takimi jak: silnie rozwinięta powierzchnia właściwa, wysoka wytrzymałość mechaniczna i chemiczna, łatwość degradacji zużytego materiału oraz dobre właściwości jonowymienne, które są w wielu przypadkach znacznie lepsze, niż dla materiałów syntetycznych i mineralnych.

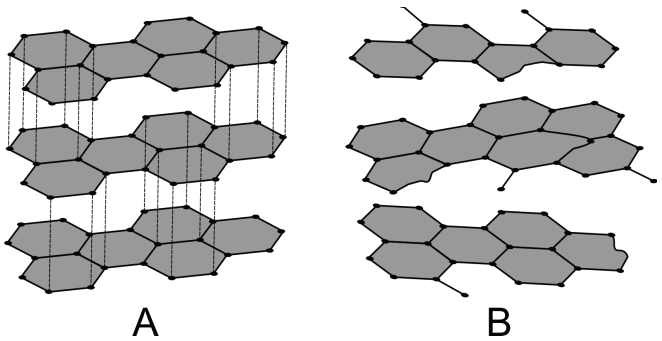
Szczególnie dużym zainteresowaniem wśród węgli aktywnych cieszą się materiały zawierające w swej strukturze różnego rodzaju heteroatomowe grupy funkcyjne, w postaci połączeń węgiel-tlen, węgiel-azot, węgiel-siarka czy też węgiel-halogen. Poprzez odpowiednią modyfikację prekursorów, czy też gotowych węgli aktywnych można bowiem uzyskać materiały o znacznie lepszych właściwościach adsorpcyjnych i katalitycznych lub o ściśle określonym charakterze kwasowo-zasadowym czy też hydrofobowo-hydrofilowym.

2. Budowa chemiczna i struktura porowata węgli aktywnych

Terminem „węgle aktywne" określa się szeroką grupę mikrokrystalicznych materiałów węglowych, charakteryzujących się silnie rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz rozbudowaną strukturą porowatą. Jak sama nazwa wskazuje, głównym składnikiem budulcowym tego typu materiałów jest węgiel pierwiastkowy, którego udział mieści się zazwyczaj w przedziale od 85 do 95% wagowych. Pozostałość stanowią pierwiastki takie jak wodór, azot, siarka i tlen oraz substancja mineralna, którą stanowią najczęściej tlenki i węglany różnych metali.

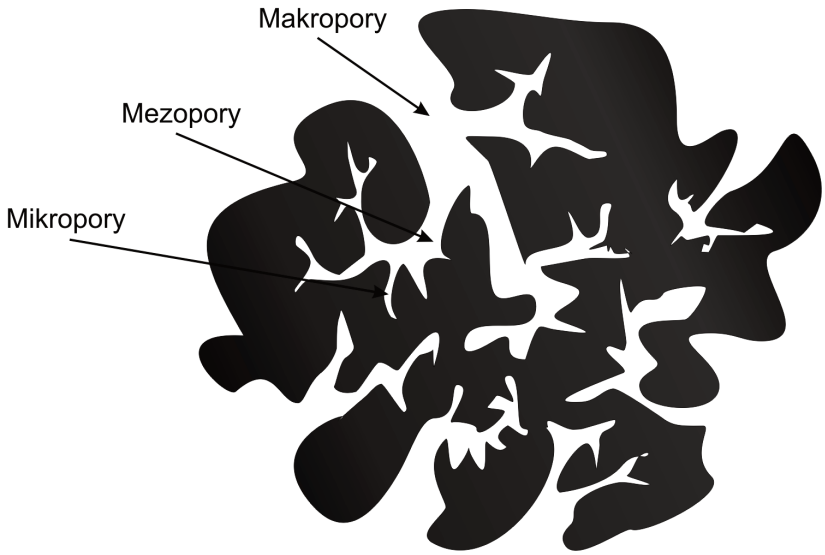
Zawartość domieszek niewęglowych w węglach aktywnych jest w bardzo dużym stopniu uwarunkowana rodzajem prekursora wykorzystanego do ich produkcji, jak również metodą i warunkami jego aktywacji. Stosunkowo łatwe usuwanie substancji mineralnej z węgli aktywnych sugeruje, że nie jest ona związana ze szkieletem węglowym w sposób chemiczny, a jedynie zalega w wytworzonych podczas procesu aktywacji porach. Z kolei heteroatomy obecne w węglach aktywnych tworzą bardzo reaktywne grupy funkcyjne związane z powierzchniowymi atomami węgla (zlokalizowanymi w narożach i na krawędziach krystalitów) lub też mało reaktywne połączenia występujące w przestrzeni międzykrystalitowej oraz w zdefektowanych obszarach poszczególnych płaszczyzn grafenowych, tworzących poszczególne krystality [3].

Właściwości fizykochemiczne węgli aktywnych zależą nie tylko od ich budowy chemicznej, ale również od charakteru ich struktury porowatej. Tekstura węgli aktywnych może być rozpatrywana jako układ przypadkowo ułożonych grafitopodobnych krystalitów, połączonych ze sobą za pomocą wiązań poprzecznych, rozdzielonych przez fragmenty amorficznej substancji węglowej o niskim stopniu uporządkowania oraz przez substancję mineralną pochodzącą z surowca wyjściowego [4]. Krystality tworzące szkielet węgli aktywnych, przypominają pod względem budowy kryształy grafitu (Rys. 1A), jednak w ich przypadku obserwuje się większe i niejednakowe odległości międzywarstwowe, mniejszy stopień uporządkowania oraz obecność wakancji i luk w sieci krystalicznej. Dlatego też strukturę węgli aktywnych nazywa się turbostratyczną (Rys. 1B).



Rys. 1. Porównanie sieci krystalicznej grafitu (A) ze strukturą turbostratyczną (B).

Węgle aktywne są materiałami o silnie rozwiniętej strukturze wewnętrznej, którą stanowią pory o zróżnicowanym rozmiarze i kształcie. Mogą to być jedno lub dwustronnie otwarte kanały o przekroju cylindrycznym, stożkowym, butelkowym lub też szczeliny o równoległych bądź nierównoległych ściankach [5]. Spośród wielu istniejących kryteriów podziału porów, najczęściej stosowaną jest klasyfikacja zaproponowana przez IUPAC [6], dzieląca pory według rozmiarów na trzy podstawowe grupy, tj. mikropory, mezopory i makropory (Rys. 2).



Rys. 2. Schemat struktury porowatej węgli aktywnych.

Mikropory, czyli pory o średnicy poniżej 2 nm, odgrywają główną rolę w procesie adsorpcji. Adsorpcja w tego typu porach określana jest jako objętościowe zapełnianie cząsteczkami adsorbatu. Ze względu na wysoką energią adsorpcji mikropory wykazują największą zdolność sorpcyjną ze wszystkich porów. W obrębie mikroporów wyróżnia się dwie podgrupy tj. ultramikropory (o średnicy poniżej 0.7 nm).

Drugą grupę stanowią mezopory (nazywane często porami przejściowymi), których średnica mieści się w przedziale 2-50 nm. Pełnią one nie tylko funkcję adsorpcyjną, ale stanowią również kanały transportowe dla cząsteczek adsorbatu. Proces adsorpcji w mezoporach polega na sukcesywnym pokrywaniu ich ścianek warstwami adsorbatu, zgodnie z mechanizmem kondensacji kapilarnej.

Ostatnią grupę stanowią pory o średnicy powyżej 50 chanizmu co w mezoporach. Ilość substancji zaadsorbowanej w makroporach jest jednak pomijalnie mała w porównaniu do pozostałych porów, w związku z czym, pełnią one jedynie rolę arterii transportowych [5].

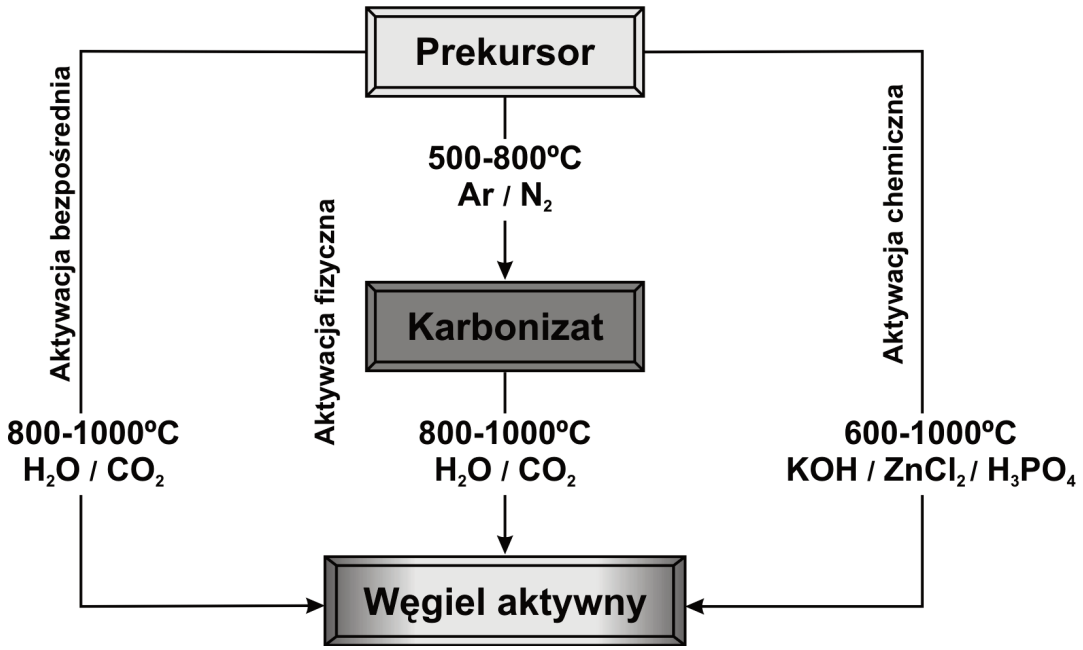
Rodzaj struktury porowatej, wykształconej podczas procesu aktywacji determinuje późniejsze wykorzystanie węgli aktywnych. Powszechnie wiadomo, że do adsorpcji z fazy gazowej najbardziej odpowiednimi materiałami są węgle mikroporowate, podczas gdy sorbenty mezo- i makroporowate znajdują zastosowanie głównie przy usuwaniu zanieczyszczeń z fazy wodnej. Dlatego też prowadzi się różnego rodzaju badania nad uzyskaniem materiałów o ściśle określonym rodzaju lub rozmiarze porów. Materiały o takich właściwościach można uzyskać poprzez zastosowanie technik templatowych, polegających na karbonizacji prekursora w obecności mikroporowatych lub mezoporowatych związków nieorganicznych takich jak zeolity, żele krzemionkowe, szkło porowate, a następnie usunięciu templatu ze struktury uzyskanego węgla aktywnego, poprzez jego rozpuszczenie w kwasie fluorowodorowym lub chlorowodorowym [6]. Zmiany w strukturze porowatej węgli można także spowodować poprzez różnego rodzaju modyfikacje np. utlenianie prekursora za pomocą powietrza lub roztworów kwasów przed procesem aktywacji, jak również przez zwiększanie stopnia wypału podczas aktywacji [7-11].

3. Otrzymywanie węgli aktywach

Prekursorami, czyli surowcami wyjściowymi do produkcji węgli aktywnych mogą być praktycznie dowolne materiały zawierające węgiel pierwiastkowy w połączeniach organicznych. Powinny one jednak charakteryzować się jak najwyższą zawartością węgla pierwiastkowego, niską zawartością części lotnych i substancji nieorganicznej, a zarazem wysoką odpornością mechaniczną i termiczną, a także łatwą dostępnością oraz niską ceną.

Prekursorami węgli aktywnych, wykorzystywanymi na skalę przemysłową są przede wszystkim węgle kopalne o różnym stopniu metamorfizmu oraz drewno, torf i łupiny kokosów [4]. W literaturze można jednak znaleźć ogromną liczbę doniesień na temat otrzymywania węgli aktywnych poprzez fizyczną i chemiczną aktywację różnego rodzaju materiałów odpadowych, zarówno pochodzenia roślinnego (słoma, pestki owoców, łupiny orzechów, kolby kukurydzy, trociny), jak i przemysłowego (zużyte opony, tworzywa sztuczne, odpady papiernicze, szlam osadowy z oczyszczalni ścieków) [12-19]. Takie działania znajdują uzasadnienie nie tylko z pro-ekologicznego punktu widzenia (rozwiązanie problemu z zagospodarowaniem znacznej ilości odpadów), ale również w aspekcie ekonomicznym, prowadzą bowiem do obniżenia kosztów produkcji adsorbentów. Co więcej, z doniesień tych wynika, że znaczna część węgli aktywnych otrzymanych z materiałów odpadowych wykazuje porównywalne, a wielu przypadkach lepsze zdolności sorpcyjne, niż materiały pozyskane z tradycyjnych prekursorów.

Otrzymywanie węgli aktywnych z wyżej wymienionych prekursorów opiera się na jednym z dwóch, znacząco różniących się między sobą mechanizmów (Rys. 3), tj. aktywacji fizycznej, bądź też aktywacji chemicznej [21].



Rys. 3. Schemat otrzymywania węgli aktywnych.

Aktywacja fizyczna (nazywana także termiczną) obejmuje dwa następujące po sobie etapy. Pierwszym z nich jest karbonizacja (piroliza) materiału wyjściowego, prowadzona w wysokiej temperaturze (zazwyczaj 500-1000ºC), w atmosferze gazu obojętnego, najczęściej azotu lub argonu. W trakcie tego procesu dochodzi do rozerwania najmniej trwałych wiązań chemicznych obecnych w prekursorze, a w wyniku postępującej polimeryzacji i polikondensacji, powstaje jednolita masa karbonizatu, o wysokiej zawartości węgla pierwiastkowego. Ponadto, wydzielające się podczas karbonizacji gazy i pary przyczyniają się do wytworzenia pierwotnego systemu porów w otrzymywanym karbonizacie. Drugim etapem jest aktywacja uzyskanego

karbonizatu, polegająca na działaniu wysoką temperaturą (800-1000ºC) w obecności czynnika utleniającego, takiego jak para wodna, tlenek węgla(IV) lub mieszanina tych gazów. Znany jest również wariant aktywacji fizycznej, w którym obydwa wspomniane powyżej etapy zachodzą w tym samym czasie, nazywany aktywacją bezpośrednią.

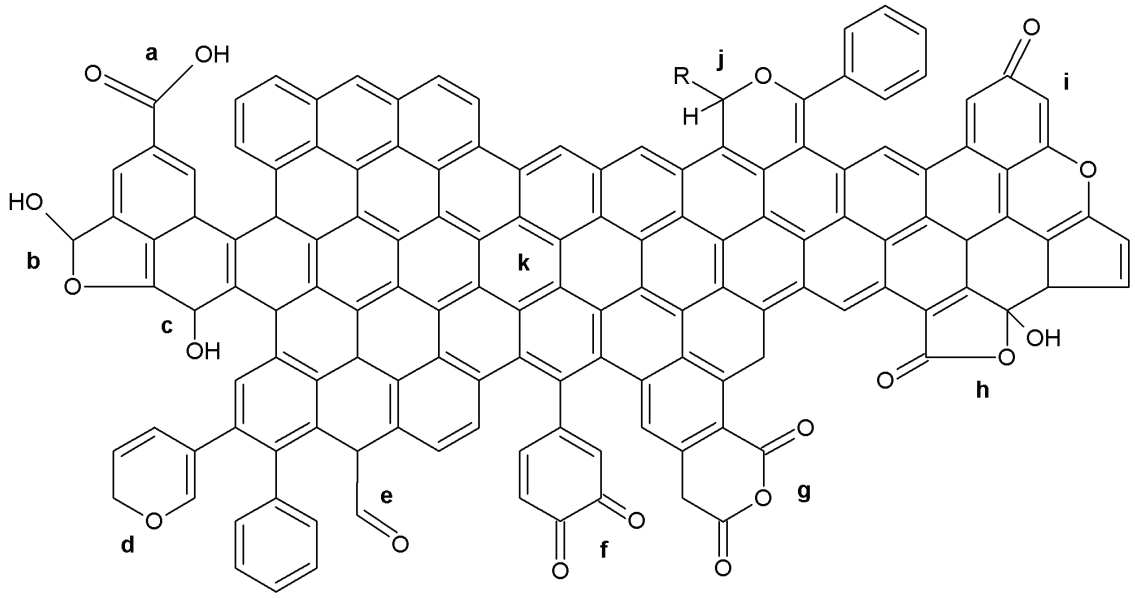
W przeciwieństwie do aktywacji termicznej, aktywacja chemiczna jest procesem jednoetapowym. Prekursor po uprzednim zaimpregnowaniu lub też wymieszaniu z czynnikiem aktywującym poddawany jest obróbce wysokotemperaturowej, w atmosferze gazu obojętnego. Aktywatorami stosowanymi na skalę przemysłową są głównie wodorotlenek potasu, chlorek cynku oraz kwas fosforowy(V) [22]. W warunkach laboratoryjnych używane są także wodorotlenek sodu oraz węglany sodu i potasu. Większa reaktywność czynników aktywujących, stosowanych podczas aktywacji chemicznej, pozwala nie tylko na pominięcie etapu karbonizacji, ale także na obniżenie temperatury procesu oraz skrócenie czasu niezbędnego do efektywnego rozwinięcia struktury porowatej. Niewątpliwe zalety tej metody to także możliwość uzyskania produktu końcowego z dużą wydajnością, charakteryzującego się przy tym silnie rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz dobrze zdefiniowaną strukturą porowatą oraz bardzo niską zawartością popiołu. Główną wadą aktywacji chemicznej jest z kolei jej wysoki koszt, wynikający zarówno z konieczności zastosowania drogich i korozyjnych czynników aktywujących, jak również wprowadzenia dodatkowego etapu do procesu technologicznego, tj. usuwania nadmiaru czynnika aktywującego i produktów ubocznych poprzez odmywanie.

4. Modyfikacja węgli aktywnych

Właściwości fizykochemiczne węgli aktywnych (m. in. rodzaj wytworzonej struktury porowatej, charakter kwasowo-zasadowy powierzchni czy też zdolności sorpcyjne), zależą w bardzo dużym stopniu zarówno od rodzaju prekursora zastosowanego do ich produkcji, jak również od metody aktywacji, rodzaju użytego czynnika aktywującego, warunków termicznych oraz czasu trwania procesu aktywacji. Właściwości sorbentów węglowych można także w dość szerokim zakresie zmieniać, poprzez zastosowanie odpowiednich modyfikacji chemicznych, zarówno podczas procesu ich wytwarzania, jak również po procesie aktywacji. Działania te polegają głównie na wprowadzeniu w strukturę i/lub na powierzchnię materiałów węglowych różnego rodzaju grup funkcyjnych, które w znacznym stopniu zmieniają charakter chemiczny.

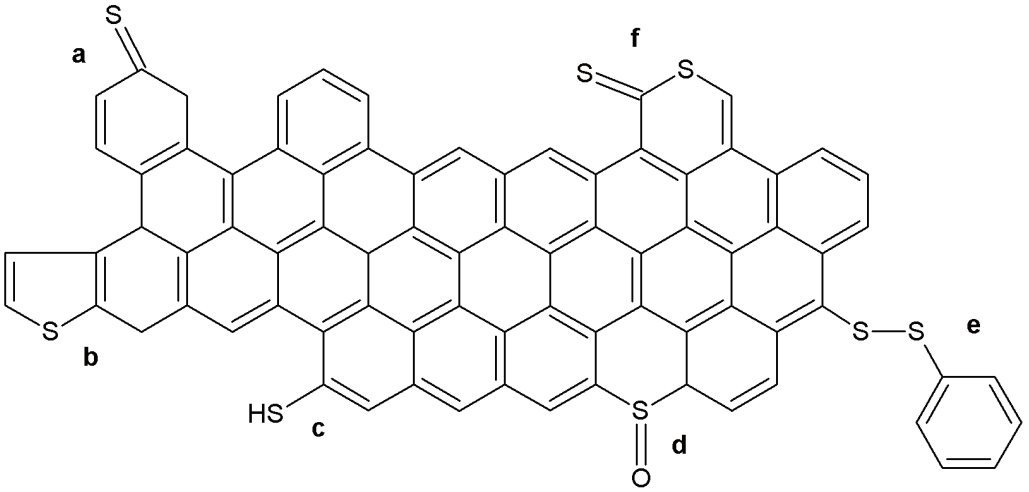
Największe znaczenie spośród wszystkich ugrupowań funkcyjnych, występujących w na powierzchni i w strukturze węgli aktywnych, mają powierzchniowe tlenowe grupy funkcyjne (Rys. 4). Ugrupowania tego typu mogą powstawać zarówno na skutek samoczynnej chemisorpcji tlenu na powierzchni węgla, jak również mogą zostać wprowadzone w skutek różnego rodzaju modyfikacji chemicznych. Podstawowym sposobem generowania tlenowych grup funkcyjnych jest aktywacja materiałów węglowych przy pomocy różnych utleniaczy gazowych, takich jak tlen, para wodna, tlenek węgla(IV) oraz tlenki azotu [23,24]. Znacznie większe ilości ugrupowań tlenowych można wprowadzić w wyniku modyfikacji materiałów węglowych za pomocą ciekłych utleniaczy, do których zaliczamy przede wszystkim: HNO_3, H_2O_2 i $(NH_4)_2S_2O_8$ [25-27].

Ilość i rodzaj wytworzonych ugrupowań tlenowych zależy w znacznym stopniu od rodzaju zastosowanego utleniacza i warunków termicznych modyfikacji. Utlenianie w fazie ciekłej prowadzi zazwyczaj do wytworzenia znacznych ilości grup tlenowych o charakterze kwasowym. Z kolei ugrupowania zasadowe tworzą się głównie w wyniku chemisorpcji tlenu na powierzchni materiałów węglowych bądź też podczas wygrzewania węgli o charakterze kwasowym w atmosferze gazu obojętnego lub wodoru. Podstawowe typy tlenowych grup funkcyjnych powstających w wyniku modyfikacji chemicznych materiałów węglowych przedstawiono na rysunku 4.



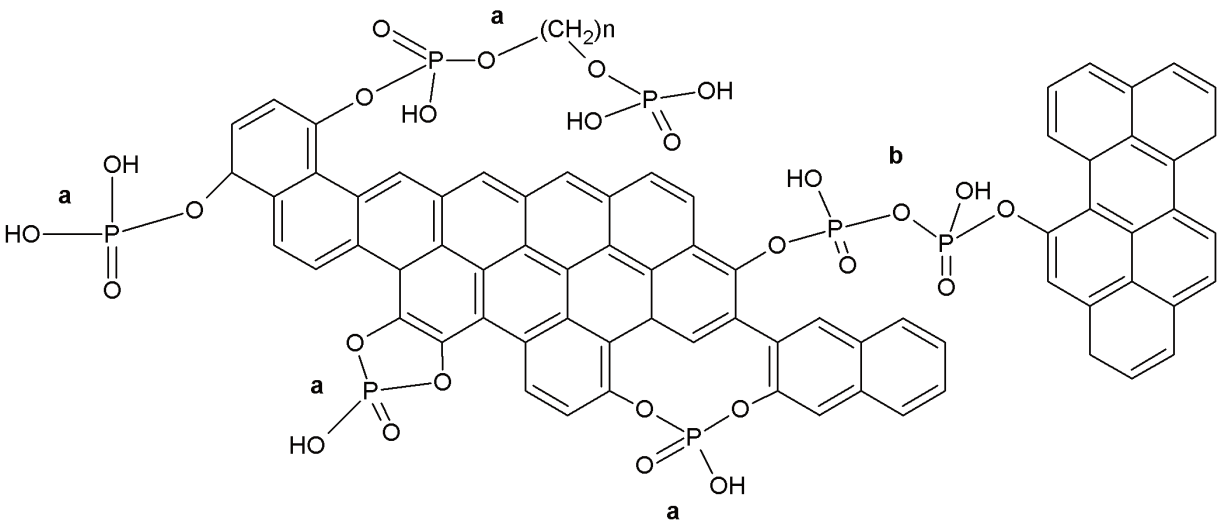
Rys. 4. Tlenowe grupy funkcyjne: o charakterze kwasowym - a) karboksylowa, b) laktonowa, c) fenolowa, d) eterowa, e) karbonylowa, f) chinonowa, g) bezwodnikowa, h) laktolowa; oraz o charakterze zasadowym - i) pironowa, j) chromenowa, k) elektrony π płaszczyzn grafenowych.

Drugim z heteroatomów wywierających znaczny wpływ na właściwości fizykochemiczne węgli aktywnych (przede wszystkim zdolności sorpcyjne wobec metali ciężkich takich jak ołów, kadm czy rtęć) jest siarka. Podobnie jak w przypadku tlenu, grupy funkcyjne zawierające ten pierwiastek mogą pochodzić zarówno z surowca wyjściowego, jak również mogą zostać wprowadzone na drodze reakcji materiałów węglowych z czynnikami siarkującymi, takimi jak CS_2, H_2S czy SO_2 [28-29]. Wiązanie siarki przez powierzchnię węgla może odbywać na drodze adsorpcji, chemisorpcji, kondensacji kapilarnej lub też rozpuszczenia w strukturze węgla [30]. Niezależnie od rodzaju zastosowanego czynnika siarkującego, siarka może być wiązana poprzez reakcję z grupami funkcyjnymi zawierającymi tlen, bądź też przez addycję do nienasyconych miejsc w strukturze węgla, np. w wyniku reakcji z grupami fenolowymi, powstają ugrupowania tiofenolowe, podczas gdy addycja prowadzi do wytworzenia siarczków i sulfotlenków. Typy ugrupowań funkcyjnych siarki powstające w wyniku modyfikacji powierzchni węgli aktywnych, przedstawia rysunek 5 [30].



Rys. 5. Typy ugrupowań funkcyjnych siarki: a) tiochinon, b) siarczek, c) tiofenol, d) sulfotlenek, e) disiarczek, f) tiolakton.

Trzecim z heteroatomów zmieniającym w znaczny sposób właściwości fizykochemiczne materiałów węglowych jest fosfor. Węgle zawierające w swej strukturze ugrupowania fosforowe wykazują między innymi kwasowy i zarazem hydrofilowy charakter powierzchni, a ponadto charakteryzują się dobrą zdolnością kationo-wymienną, dzięki czemu można je wykorzystywać do usuwania substancji polarnych z fazy gazowej, jak również metali z roztworów wodnych [31-32]. Materiały tego typu uzyskuje się zazwyczaj w wyniku aktywacji prekursorów węglowych za pomocą kwasu fosforowego (V) [33] lub też poprzez działanie parami chlorku fosforu(III) w temperaturze powyżej 800ºC [23]. Wprowadzony w strukturę i na powierzchnię węgli aktywnych fosfor, może występować w postaci ugrupowań typu –C–O–P, –P–O–P– oraz –C–P– lub też w formie fosforu czerwonego związanego ze strukturą węglową [30]. Typy najczęściej spotykanych w strukturze węgli aktywnych ugrupowań fosforowych przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Ugrupowania fosforowe występujące na powierzchni węgli aktywnych: a) estry kwasu fosforowego(V), b) estry kwasu ortodwufosforowego(V).

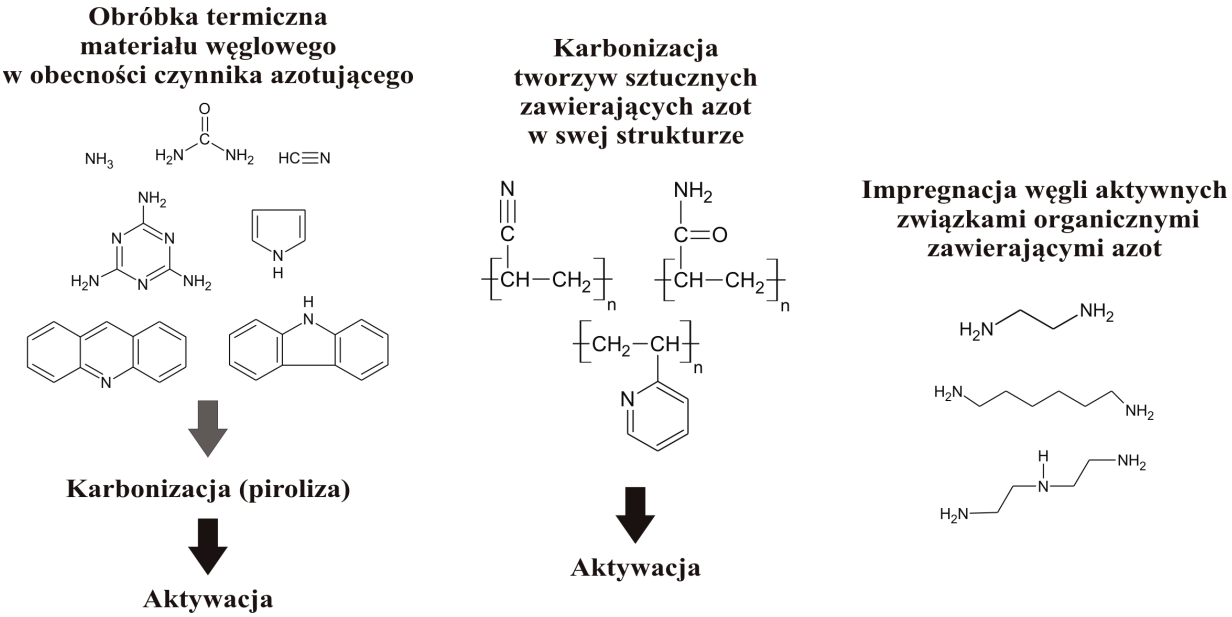
Właściwości fizykochemiczne węgli aktywnych można także modyfikować poprzez wprowadzenie na ich powierzchnię atomów halogenowców. Ugrupowania tego typu powstają w wyniku wygrzewania materiałów węglowych w obecności par halogenowców lub ich roztworów wodnych, bądź też poprzez karbonizację i aktywację tworzyw sztucznych zawierających w swej strukturze atomy chlorowców [34-38]. Wiązanie atomów halogenów może zachodzić według dwóch mechanizmów. Pierwszy z nich to addycja heteroatomów do nienasyconych miejsc obecnych w strukturze grafenowej, drugi natomiast polega na substytucji atomów wodoru przez atomy halogenów [30]. Uzyskuje się w ten sposób materiały o kwasowym charakterze powierzchni [39], wykazujące właściwości zbliżone do materiałów zawierających ugrupowania siarkowe, w efekcie czego, stanowią one potencjalne sorbenty do usuwania jonów metali z roztworów wodnych np. rtęci [40].

Powierzchnię węgli aktywnych można także modyfikować poprzez nanoszenie różnego typu związków organicznych i nieorganicznych. Są to między innymi pirydyna, związki platyny, miedzi, chromu, srebra, potasu, sodu, cynku i kobaltu. Uzyskuje się w ten sposób materiały o znacznie podwyższonych i selektywnych zdolnościach sorpcyjnych. Największym zainteresowaniem w ostatnim czasie cieszą się jednak węgle aktywne modyfikowane azotem, dlatego też temu zagadnieniu poświecony jest kolejny rozdział.

5. Modyfikacja węgli aktywnych za pomocą związków azotu

Większość prekursorów węglowych charakteryzuje się bardzo niską zawartością azotu, stąd też ilość azotowych grup funkcyjnych na powierzchni niemodyfikowanych węgli aktywnych jest wyraźnie niższa, w porównaniu do ugrupowań tlenowych. Unikalne właściwości fizykochemiczne, a tym samym szerokie spektrum wykorzystania węgli aktywnych modyfikowanych azotem sprawiają, że ciągle podejmowane są próby opracowania nowych i co najważniejsze efektywnych technologii wytwarzania tego typu materiałów. W literaturze przedmiotu można znaleźć bardzo liczne doniesienia na temat przeróżnych wariantów wzbogacania materiałów węglowych w azot. Większość z tych metod można jednak przypisać do jednego z trzech zasadniczych mechanizmów (Rys. 7).

Pierwszy z wariantów syntezy węgli modyfikowanych azotem polega na poddaniu prekursora lub węgla aktywnego (opcjonalnie także karbonizatu) obróbce termicznej w obecności tzw. N-reagenta, czyli związku zawierającego w swej strukturze atomy azotu. Wykorzystuje się w tym celu przede wszystkim amoniak, mocznik, melaminę i tlenki azotu, a także w mniejszym stopniu pirol, cyjanowodór, formamid, hydroksyloaminę, hydrazynę, karbazol oraz akrydynę [41-50].



Rys. 7. Metody syntezy węgli aktywnych wzbogaconych w azot.

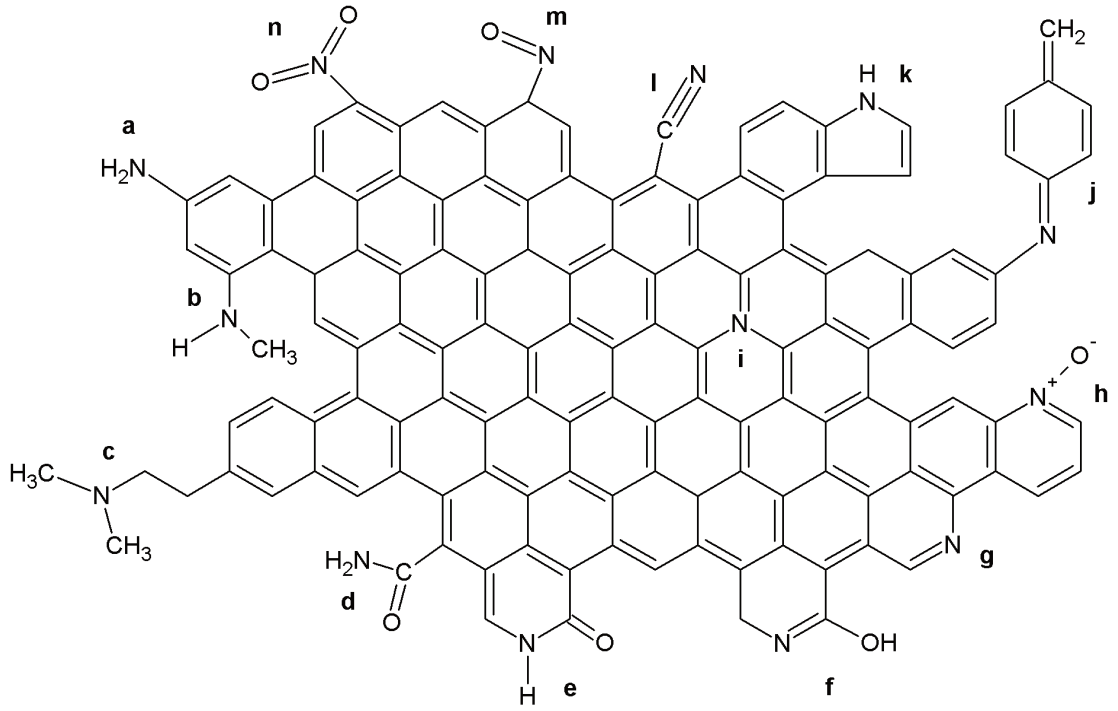
W zależności od zastosowanego N-reagenta modyfikację prowadzi się w fazie stałej (np. w przypadku mocznika), ciekłej (w przypadku amin) lub gazowej (w przypadku amoniaku i tlenków azotu). Warunki modyfikacji, a przede wszystkim rodzaj czynnika azotującego determinują także ilość i typ wytworzonych ugrupowań azotowych. Typy azotowych grup funkcyjnych występujących w modyfikowanych węglach aktywnych przedstawia rysunek 8.

Jedną z bardziej popularnych metod generowania azotowych grup funkcyjnych na powierzchni węgli aktywnych jest proces aminacji, czyli wygrzewania w atmosferze amoniaku, w temperaturach rzędu 200-400ºC [51]. Efektem tego typu modyfikacji jest wprowadzenie około 4% wag. azotu, głównie w postaci laktamów i imidów, które w przypadku poddania modyfikowanych węgli dalszej obróbce termicznej ulegają transformacji do ugrupowań pirolowych i pirydynowych [52]. Efektywność procesu aminacji można zwiększyć w znacznym stopniu poprzez wcześniejsze utlenienie materiału węglowego, ponieważ obecność tlenowych grup funkcyjnych

sprzyja wprowadzaniu ugrupowań azotowych [53]. Jest to jednak proces mało korzystny z ekonomicznego punktu widzenia.

Zarówno względy ekonomiczne, jak i ekologiczne sprawiają, że znacznie większym zainteresowaniem w ostatnim czasie cieszy się proces amoksydacji [41,51]. Jest to metoda modyfikacji bardzo zbliżona do wcześniej wspomnianej aminacji. Jedyną i zasadniczą różnicą pomiędzy tymi dwoma procesami jest fakt, iż podczas amoksydacji materiał węglowy poddawany jest równocześnie procesowi azotowania i utleniania przy pomocy mieszaniny amoniaku i powietrza. Zarówno ilość, jak i rodzaj ugrupowań azotowych wprowadzonych w strukturę węgli aktywnych w wyniku amoksydacji uwarunkowana jest wieloma czynnikami, do których zaliczamy przede wszystkim etap wytwarzania węgla aktywnego na którym przeprowadza się modyfikację, stopień metamorfizmu prekursora, temperaturę procesu, stosunek objętościowy reagentów w mieszaninie amoniakalno-powietrznej oraz w mniejszym stopniu metodę aktywacji [54-56].

Z danych literaturowych wynika, że efektywność amoksydacji jest największa, jeżeli modyfikacji poddawane są prekursory. Należy jednak podkreślić, że ilość azotu wprowadzonego do węgla zmniejsza się wyraźnie wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia prekursora [54]. Najwięcej azotu (nawet 23.4 % wag.) można wprowadzić w strukturę węgli brunatnych, nieco mniej do węgli płomiennych i koksowych (odpowiednio 17,3 i 8,3 % wag.), natomiast najmniej do antracytów (zaledwie 5,9 % wag.). Znaczna część z wprowadzonych w strukturę prekursora ugrupowań azotowych wykazuje jednak niską stabilność termiczną i chemiczną, efektem czego jest znaczny spadek zawartości azotu po procesie karbonizacji, a w szczególności po aktywacji.



Rys. 8. Typy azotowych grup funkcyjnych występujących w strukturze i na powierzchni węgli aktywnych: a) aminowa (I-rzędowa), b) aminowa (II-rzędowa), c) aminowa (III-rzędowa), d) amidowa, e) laktamowa, f) pirydonowa, g) pirydynowa, h) tlenek N-pirydyny, i) azot IV-rzędowy (N-Q), j) iminowa, k) pirolowa, l) nitrylowa, m) nitrozylowa, n) nitrowa.

W przypadku modyfikacji karbonizatów otrzymanych z wyżej wymienionych węgli kopalnych ilość wprowadzonego azotu jest już zdecydowanie niższa i waha się w przedziale od 3,1 do 7,8 % wag. Niestety, podobnie jak w przypadku modyfikacji prekursorów ugrupowania te ulegają w znacznym stopniu destrukcji podczas procesu aktywacji. Dlatego też w celu uzyskania węgli aktywnych o wysokiej zawartości azotu, proces amoksydacji należy przeprowadzić po

procesie aktywacji, co pozwala otrzymać materiały o zawartości azotu kształtującej się na poziomie od 4,0 do 7,4 % wag.

Z badań przeprowadzonych za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej [57] wynika, że podczas amoksydacji prekursorów o niskim stopniu uwęglenia powstają głównie znaczne ilości ugrupowań aminowych, amidowych, nitrylowych, typu N-6 i iminowych oraz nieco mniej ugrupowań typu N-Q. Z kolei w przypadku amoksydacji węgli o wysokim stopniu metamorfizmu powstają przede wszystkim ugrupowania typu N-6 i iminowe, a także typu N-5 i laktamowe. W przypadku modyfikacji węgli aktywnych uzyskanych z prekursorów o zróżnicowanym stopniu uwęglenia różnice są znacznie mniejsze. Niezależnie od typu materiału wyjściowego powstają porównywalne ilości ugrupowań aminowych, amidowych, nitrylowych, azotu typu pirydynowego i pirolowego, a także grup iminowych i laktamowych. W przypadku węgli aktywnych otrzymanych z wyżej uwęglonych prekursorów można ponadto zaobserwować znaczne ilości azotu w postaci N-tlenku pirydyny.

Węgle aktywne wzbogacone w azot poprzez amoksydację, różnią się między sobą nie tylko pod względem ilości i rodzaju wytworzonych ugrupowań azotowych, ale również właściwościami fizykochemicznymi. W zależności od warunków modyfikacji, etapu procesu technologicznego wytwarzania węgli aktywnych, na którym przeprowadzono modyfikację oraz metody aktywacji, materiały te wykazują bowiem bardzo zróżnicowane parametry teksturalne, odmienny charakter kwasowo-zasadowy powierzchni, a co za tym idzie zupełnie inne zdolności sorpcyjne czy też właściwości elektrochemiczne. Jak wynika z danych literaturowych [54,55] wprowadzenie azotu przed procesem aktywacji pozwala na bardziej efektywne rozwinięcie struktury porowatej węgli aktywnych (zwłaszcza w przypadku aktywacji metodą chemiczną), natomiast poddanie procesowi amoksydacji węgli aktywnych skutkuje znaczącym pogorszeniem ich parametrów teksturalnych. W zależności od zastosowanej metody aktywacji, węgle aktywne wzbogacone w azot na etapie prekursora lub karbonizatu wykazują odpowiednio kwasowy (w przypadku aktywacji chemicznej) lub zasadowy (w przypadku aktywacji fizycznej) charakter powierzchni, natomiast materiały amoksydowane po procesie aktywacji wykazują pośrednie właściwości kwasowo-zasadowe, niezależnie od wariantu aktywacji.

Kolejnym ze skutecznych sposobów wzbogacania wytwarzania węgli wzbogaconych w azot jest wygrzewanie materiałów węglowych w obecności mocznika [27,42,43,49,58,59]. Modyfikację tego typu można prowadzić zarówno pod ciśnieniem atmosferycznym [59], jak i w warunkach podwyższonego ciśnienia [42,49], stosując przy tym impregnację materiału węglowego roztworem mocznika [42,49,58] lub też mechaniczne wymieszanie reagentów [27,59].

Materiały wzbogacone w azot przy pomocy mocznika wykazują podobne właściwości fizykochemiczne do węgli modyfikowanych za pomocą mieszaniny amoniakalno-powietrznej. Ugrupowania azotowe powstające podczas reakcji prekursora węglowego z mocznikiem charakteryzują się jednak nieco wyższą stabilnością termiczną, czego dowodem jest ich znacznie wyższa zawartość w produktach karbonizacji i aktywacji fizycznej. W przypadku węgli aktywowanych chemicznie za pomocą wodorotlenku potasu, zawartość azotu w produktach aktywacji kształtuje się na poziomie zbliżonym do węgli poddanych procesowi amoksydacji. Reakcja z mocznikiem pozwala jednak na wprowadzenie znacznie większych ilości grup azotowych na powierzchnię węgli aktywnych. W zależności od wariantu modyfikacji zawartość azotu w uzyskanych w ten sposób materiałach mieści się zazwyczaj w przedziale od ok. 4 do 9 % wag. [43,49,59]. Jeżeli jednak węgle aktywne zostaną poddane procesowi utlenienia przed reakcją z mocznikiem, ilość wprowadzonego w ich strukturę azotu może ulec zwiększeniu nawet do 14,5 % wag [27], ponieważ podobnie jak w przypadku amoksydacji, obecność tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni węgli aktywnych (w szczególności grup karboksylowych), wpływa korzystnie na efektywność procesu azotowania.

Rodzaj ugrupowań azotowych wytworzonych podczas reakcji materiału węglowego z mocznikiem zależy zarówno od sposobu modyfikacji, jak również kolejności, w jakiej przeprowadzone zostały procesy karbonizacji, aktywacji i wzbogacania w azot. Węgle aktywne uzyskane z modyfikowanych prekursorów lub karbonizatów zawierają azot głównie z postaci połączeń heterocyklicznych typu N-6, N-5, N-Q oraz mniejsze ilości azotu typu N-tlenku pirydyny. Z kolei modyfikacja węgli po procesie aktywacji prowadzi do otrzymania materiałów charakteryzujących się porównywalną zawartością azotu w postaci ugrupowań aminowych, amidowych, nitrylowych oraz form typu N-6 i N-5, natomiast znacznie niższym udziałem ugrupowań N-Q oraz N-tlenku pirydyny [42,43,49,57].

Wzbogacanie węgli aktywnych w azot poprzez reakcję z mocznikiem powoduje także istotne zmiany ich właściwości fizykochemicznych. Co ciekawe, charakter tych zmian jest bardzo zbliżony do tych obserwowanych w przypadku amoksydacji [54]. Węgle aktywne modyfikowane przed procesem aktywacji charakteryzują się bowiem znacznie silniej rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz większą objętością porów, niż analogiczne materiały niepoddane modyfikacji [27,42]. W przypadku węgli poddanych reakcji z mocznikiem po procesie aktywacji obserwuje się z kolei tendencję przeciwną, czyli wyraźne pogorszenie obu tych parametrów [43,58,59]. W wyniku reakcji z mocznikiem zmianie ulega także charakter kwasowo-zasadowy węgli aktywnych. Większość węgli modyfikowanych po procesie aktywacji charakteryzuje się większą zawartością zasadowych grup powierzchniowych, aniżeli próbki niepoddane modyfikacji. Z kolei w przypadku węgli modyfikowanych przed procesem aktywacji obserwuje się wyraźny wzrost udziału grup o charakterze kwasowym oraz nieco mniejszy przyrost ilości grup zasadowych.

Modyfikacja węgli aktywnych za pomocą pozostałych N-reagentów, takich jak pirol, hydrazyna, karbazol, akrydyna, cyjanowodór, formamid czy też hydroksyloamina jest znacznie mniej popularnym zagadnieniem, w związku z czym nie została ona szerzej opisana w niniejszej pracy.

Drugi z wariantów otrzymywania węgli aktywnych wzbogaconych w azot polega zazwyczaj na karbonizacji i aktywacji (głównie fizycznej) tworzyw sztucznych, które zawierają w swej strukturze ugrupowania azotowe, tj. poliakrylonitrylu [60-62], poliamidów [63], poliimidów [64], poliwinylopirydyny [65], żywicy melaminowo-formaldehydowej [66] oraz mocznikowo-formaldehydowej [67]. W ostatnim czasie obserwuje się jednak nową tendencję w tej dziedzinie, a mianowicie aktywację prekursorów pochodzenia roślinnego bogatych w azot, np. odpady pochodzące z uprawy i przetwórstwa soi [68], niskiej jakości węgle brunatne bogate w pochodne kwasów huminowych [69] czy też pestki palmy olejowej [70].

Wykorzystanie tego typu materiałów ma uzasadnienie zarówno ekonomiczne, jak i ekologiczne. Pozwala ono bowiem w stosunkowo prosty i tani sposób przetworzyć w wielu przypadkach bardzo uciążliwe odpady, w materiały przyjazne dla środowiska naturalnego. Dodatkowym atutem tej metody produkcji węgli wzbogaconych w azot jest fakt, iż można w dość szerokim zakresie kontrolować kształt geometryczny i skład chemiczny produktu końcowego, który charakteryzuje się przy tym wysoką odpornością mechaniczną i chemiczną. Węgle uzyskane w ten sposób charakteryzują się ponadto dobrze rozwiniętą strukturą porowatą oraz wysoką zawartością azotu, kształtującą się zazwyczaj na poziomie około 10 % wag. W przypadku węgli otrzymanych z żywicy melaminowo-formaldehydowej zawartość azotu może przekraczać nawet 30%wag. [67]. Zdecydowana większość węgli otrzymanych tą metodą zawiera azot w postaci silnie związanych ze strukturą grafenową ugrupowań typu N-6, N-5, N-Q oraz N-X (tlenku N-pirydyny), charakteryzujących się wysoką stabilnością termiczną [60,62,65].

Równie dużym zainteresowaniem w ostatnim czasie cieszy się kolejna z metod syntezy węgli aktywnych modyfikowanych azotem, a mianowicie impregnacja węgli roztworami amin i imin

o dowolnej rzędowości lub też pokrycie węgli warstwą polimerów zawierających w swej strukturze azot. Najczęściej immobilizowanymi na powierzchni węgli aktywnych związkami są dietylenotriamina, polietylenoimina, etylenodiamina i heksametylenodiamina [71-74] oraz polimery przewodzące takie jak polianilina i polipirol [75-77]. Zmodyfikowane w ten sposób węgle aktywne charakteryzują się przede bardzo wysoką zawartością azotu i zasadowym charakterem powierzchni. Pokrycie węgli aktywnych monowarstwą amin, imin lub polimeru prowadzi jednak do zablokowania większości z porów obecnych w ich strukturze, powodując tym samym drastyczne pogorszenie ich parametrów teksturalnych. Wprowadzenie tak dużych ilości azotu wpływa jednak bardzo korzystnie na poprawę zdolności sorpcyjnych węgli aktywnych, zarówno wobec zanieczyszczeń gazowych [74], jak i ciekłych [73], a także poprawia w znacznym stopniu ich właściwości elektrochemiczne [76,77].

W literaturze przedmiotu nie brakuje także doniesień na temat nowatorskich metod syntezy węgli aktywnych wzbogaconych w azot. Do najciekawszych z nich można zaliczyć syntezę uporządkowanych mezoporowatych węgli techniką odwzorowania (templatową) [78,79], syntezę azotowanych nanowłókien węglowych w oparciu o katalityczny rozkład mieszaniny etylenu i amoniaku [80], aktywację fizyczną włókien jedwabiu [81] czy też karbonizację pianki melaminowej (używanej do produkcji gąbek do mycia) [82].

6. Zastosowanie węgli aktywnych wzbogaconych w azot

Silnie rozwinięta powierzchnia właściwa, rozbudowany system porów, a także wyjątkowe właściwości fizykochemiczne sprawiają, że węgle aktywne znajdują zastosowanie w praktycznie każdej z gałęzi nowoczesnego przemysłu. Najważniejszym spośród tych licznych zastosowań jest niewątpliwie adsorpcja zanieczyszczeń z fazy gazowej i ciekłej [1], obejmująca oczyszczanie gazów odlotowych, odzyskiwanie (rekuperację) rozpuszczalników organicznych z gazów produkcyjnych, dezodoryzację powietrza, a także oczyszczanie wody pitnej i ścieków. Nic więc dziwnego, że ciągle wprowadza się rożnego rodzaje modyfikacje węgli aktywnych, mające na celu zmianę ich właściwości kwasowo-zasadowych, katalitycznych i teksturalnych, decydujących w znacznym stopniu o ich przydatności do procesów adsorpcyjnych.

Z danych literaturowych wynika, że bardzo ważną rolę w tego typu, a także wielu innych zastosowaniach mogą odgrywać węgle aktywne modyfikowane azotem (Tabela 1).

Tabela. 1. Potencjalne zastosowanie węgli aktywnych wzbogaconych w azot.

Usuwanie zanieczyszczeń z fazy gazowej	
Selektywne utlenianie siarkowodoru	[83]
Adsorpcja siarkowodoru	[49,84,85,86]
Adsorpcja tlenku siarki(IV)	[49,62,70,84,87,88]
Adsorpcja/utlenianie merkaptanu metylowego	[89-91]
Adsorpcja dibenzotiofenu	[92]
Adsorpcja tlenku węgla(IV)	[50,61,67,68,71,74,93]
Redukcja NO_x	[94-100]
Adsorpcja tlenku azotu(IV)	[101-103]
Adsorpcja lotnych związków organicznych	[42]

Usuwanie zanieczyszczeń z fazy ciekłej	
Adsorpcja jonów metali ciężkich (Cd^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+})	[69,73,104-107]
Adsorpcja fenolu i jego pochodnych	[58,108-110]
Adsorpcja amin	[111-112]
Inne zastosowania	
Adsorpcja wodoru	[79]
Materiał elektrodowy dla kondensatorów elektrochemicznych	[43,56,66,75,77,81,82,113-116]

7. Podsumowanie

Przedstawiony powyżej przegląd literatury pozwala stwierdzić, że do tej pory opracowano już wiele skutecznych metod otrzymywania węgli aktywnych wzbogaconych w azot. Należy jednak przypuszczać, że bardzo szerokie spektrum potencjalnych zastosowań tego typu materiałów, szczególnie w takich dziedzinach jak sekwestracja CO_2 czy też budowa kondensatorów elektrochemicznych wysokiej mocy, będzie nadal stymulować rozwój badań nad optymalizacją dotychczasowych, jak również opracowaniem nowych technologii ich produkcji.

Literatura

[1] R.C. Bansal, M. Goyal, *Adsorpcja na węglu aktywnym*, WNT, Warszawa, 2009
[2] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, *Catal. Today*, **150** (2010) 2
[3] H. Jankowska, A. Świątkowski, J. Choma, *Węgiel aktywny*, WNT, Warszawa, 1985
[4] J. A. Menendez-Diaz, I. Martin-Gullon, *Types of carbon adsorbents and their production*, Chapter 1 in *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation* (T.J. Bandosz, Ed) Elsevier Ltd., 2006, pp. 1-49
[5] J. Choma, M. Jaroniec, *Wiadomości Chemiczne,* **9-10** (1996) 759
[6] M. Inagaki, J.M.D. Tascon*, Pore formation and control in carbon materials* Chapter 2 in *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation* (T.J. Bandosz, Ed) Elsevier Ltd., 2006, pp. 49-106
[7] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker INC, Nowy Jork, 1988
[8] J.J. Pis, J.B. Parra, G. de la Puente, F. Ubiera, J.A. Pajares, *Fuel*, **77** (1998) 625
[9] A.A. El-Hendawy, *Carbon*, **41** (2003) 713
[10] J.B. Parra, J.J. Pis, J.C. Sousa, J.A. Pajares, R.C. Bansal, *Carbon*, **34** (1996) 783
[11] H. Machnikowska, *Karbo*, **1** (2005) 13
[12] O. Ioannidou, A. Zabaniotou, *Ren. Sust. Energ. Rev.,* **11** (2007) 1966
[13] A. Aworn, P. Thiravetyan, W. Nakbanpote, *J. Anal. Appl. Pyrol*., **82** (2008) 279
[14] P. Nowicki, R. Pietrzak, *Bioresource Technol*., **101** (2010) 5802
[15] P. Nowicki, R. Pietrzak, H. Wachowska, *Catal. Today*, **150** (2010) 107
[16] P. Nowicki, H. Wachowska, R. Pietrzak, *J. Hazard. Mater*., **181** (2010) 1088
[17] M. Hofman, R. Pietrzak, *Chem. Eng. J,.* **170** (2011) 202
[18] J. Hayashi J, M. Uchibayashi, T. Horikawa, K. Muroyama, V.G. Gomes, *Carbon*, **40** (2002) 2747
[19] P. Nowicki, M. Supłat, J. Przepiórski, R. Pietrzak, *Chem. Eng. J.,* **195-196** (2012) 7

[20] R. Pietrzak, T.J. Bandosz, *Carbon*, **45** (2007) 2537
[21] P. Nowicki, H. Wachowska, *Wiad. Chem.*, **62** (2008) 827
[22] H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier Ltd, 2006
[23] H. Jankowska, A. Świątkowski, L. Starostin, J. Ławrinienko-Omiecyńska, *Adsorpcja jonów na węglu aktywnym*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1991
[24] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao, *Carbon*, **37** (1999) 1379
[25] B. K. Pradhan, N.K. Sandle, *Carbon* **37** (1999) 1323
[26] C. Moreno-Castilla, M.V. Lopez-Ramon, F. Carrasco-Marin, *Carbon* **38** (2000) 1995
[27] R. Pietrzak, P. Nowicki, H. Wachowska, *Appl. Surf. Sci.*, **255** (2009) 3586
[28] W. Feng, E. Borguet, R.D. Vidic, *Carbon*, **44** (2006) 2990
[29] A. Macias-Garcia, C. Valenzuela-Calahorro, A. Espinosa-Mansilla,A. Bernalte-Garca, V.Gomez-Serrano; *Carbon*, **42** (2004) 1755
[30] T.J. Bandosz, C.O. Ania, *Surface chemistry of activated carbons and its characterization*, Chapter 4 in *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation* (T.J. Bandosz, Ed) Elsevier Ltd., 2006, pp. 159-229
[31] A.M. Puziy, O. I. Poddubnaya, *Carbon*, **36** (1998) 45
[32] A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, A. Martinez-Alonso, F. Suarez-Garcia, J.M.D. Tascon, *Carbon*, **40** (2002) 2857
[33] A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, B. Gawdzik, M. Sobiesiak, M.M. Tsyba, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2007) 5736
[34] E. Papirer, R. Lacroic, J.B. Donnet, *Carbon*, **34** (1996) 1521
[35] J. Gonzalez, M.C. Ruiz, A. Bohe, D. Pasquevich, *Carbon*, **37** (1999) 1979
[36] J.A.F MacDonald, M.J.B. Evans, S. Liang, S.E. Meech, P.R. Norman, L. Pears, *Carbon*, **38** (2000) 1825
[37] G. Li, K. Kaneko, S. Ozeki, F. Okino, R. Ishikawa, M. Kanda, H. Touhara, *Langmuir*, **11** (1995) 716
[38] C.M. Yang, K. Kaneko, *J. Colloid Interface Sci*., **246** (2002) 34
[39] A.F. Perez-Cadenas, F.J. Maldonado-Hodar, C. Moreno-Castilla, *Carbon*, **41** (2003) 473
[40] M.J.B. Evans, E. Halliop, S. Liang, J.A.F. MacDonald, *Carbon*, **36** (1998) 1677
[41] R. Pietrzak, H. Wachowska, P. Nowicki, K. Babeł, *Fuel Process. Technol*., **88** (2007) 409
[42] P. Burg, P. Frydrych, D. Cagniant, G. Nanse, J. Bimer, A. Jankowska, *Carbon*, **40** (2002) 1521
[43] M. Seredych, D. Hulicova-Jurcakova, G.Q. Lu, T.J. Bandosz, *Carbon*, **46** (2008) 1475
[44] P. Garcia, F. Coloma, C.S.M. de Lecea, F. Mondragon, *Fuel Process. Technol*., **77-78** (2002) 255
[45] P. Garcia, J.F. Espinal, C.S.M. de Lecea, F. Mondragon, *Carbon*, **42** (2004) 1507
[46] B. Stohr, H.P. Boehm, R. Schlogl, *Carbon*, **29** (1991) 707
[47] A. Garsuch, R.R. Sattler, S. Witt, O. Klepel, *Micropor. Mesopor. Mat*., **89** (2006) 164
[48] L. Cossarutto, T. Zimny, J. Kaczmarczyk, T. Siemieniewska, J. Bimer, J.V. Weber, *Carbon*, **39** (2001) 2339
[49] J. Bimer, P.D. Sałbut, S. Berłożecki, J.P. Boudou, E. Broniek, T. Siemieniewska, *Fuel*, **77** (1998) 519
[50] A. Arenillas, F. Rubiera, J.B. Parra, C.O. Ania, J.J. Pis, *Appl. Surf. Sci*., **252** (2005) 619
[51] R.J.J. Jansen, H. Bekkum, *Carbon*, **32** (1994) 1507
[52] R.J.J. Jansen, H. Bekkum, *Carbon*, **33** (1995) 2021
[53] J. Zawadzki, *Pol. J. Chem*., **55** (1981) 1875
[54] P. Nowicki, R. Pietrzak, H. Wachowska, *Energ. Fuel.*, **23** (2009) 2205
[55] P. Nowicki, R. Pietrzak, H. Wachowska, *Energ. Fuel.*, **22** (2008) 4133
[56] K. Jurewicz, K. Babeł, A. Ziółkowski, H. Wachowska, M. Kozłowski, *Fuel Process. Technol*., **77-78** (2002) 191
[57] P. Nowicki, R. Pietrzak, H. Wachowska, *Energ. Fuel.*, **24** (2010) 1197
[58] G.G. Stavropoulos, P. Samaras, G.P. Sakellaropoulos, *J. Hazard. Mater*., **151** (2008) 414
[59] R. Pietrzak, P. Nowicki, H. Wachowska, *Energ. Fuel.*, **20** (2006) 1275
[60] K. Laszlo, E. Tombacz, K. Josepovits, *Carbon*, **39** (2001) 1217
[61] H.-Y. Hsiao, C.-M. Huang, M.-Y. Hsu, H. Chen, *Sep. Purif. Technol*., **82** (2011) 19
[62] B. Grzyb, A. Albiniak, E. Broniek, G. Furdin, J.F. Mareche, D. Begin, *Micropor. Mesopor. Mat*., **118** (2009) 163

[63] J.P. Boudou, P. Parent, F. Suarez-Garcia, S. Vilar-Rodil, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon, *Carbon*, **44** (2006) 2452
[64] E. Pollak, G. Salitra, A. Soffer, D. Aurbach, *Carbon*, **44** (2006) 3302
[65] J. Machnikowski, B. Grzyb, H. Machnikowska, J.V. Weber, *Micropor. Mesopor. Mat*., **82** (2005) 113
[66] W. Li, D. Chen, Z. Li, Y. Shi, Y. Wan, G. Wang, Z. Jiang, D. Zhao, *Carbon*, **45** (2007) 1757
[67] T.C. Drage, A. Arenillas, K.M. Smith, C. Pevida, S. Piippo, C.E. Snape, *Fuel*, **86** (2007) 22
[68] J.A. Thote, K.S. Iyer, R. Chatti, N. K. Labhsetwar, R. B. Biniwale, S. S. Rayalu, *Carbon*, **48** (2010) 396
[69] A. D. Budaeva, E. V. Zoltoev, *Fuel*, **89** (2010) 2623
[70] A. C. Lua, J. Guo, *Colloid Surface A*, **179** (2001) 151
[71] M.G. Plaza, C. Pevida, A. Arenillas, F. Rubiera, J.J. Pis, *Fuel*, **86** (2007) 2204
[72] H. Tamai, K. Shiraki, T. Shiono, H. Yasuda, *J. Colloid Interface Sci*., **295** (2006) 299
[73] C.Y. Yin, M. K. Aroua, W. M. A. Wan Daud, *Colloid Surface A*, **307** (2007) 128
[74] M.M. Maroto-Valer, Z. Tang, Y. Zhang, *Process. Technol*., **86** (2005) 1487
[75] H. Tamai, M. Hakowa, T. Shiono, H. Yasuda, *J. Mater. Sci*., **42** (2007) 42 1293
[76] V. Khomenko, E. Frackowiak, V. Barsukov, F. Gubin, *Development of supercapacitors based on conducting polymers,* Chapter 4 in *New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems: Batteries, Supercapacitors and Fuel Cells* (I.V. Barsukov, C. Johnson, J.E. Doninger, V.Z. Barsukov, Ed) Springer, 2006, pp. 41-50.
[77] W.-C. Chen, T.-C. Wen, H. Teng, *Electrochim. Acta*, **48** (2003) 641
[78] R. Gadiou, A. Didion, R.I. Gearba, D.A. Ivanov, I. Czekaj, R. Kotz, C. Vix-Guterl, *J. Phys. Chem. Solids*, **69** (2008) 1808
[79] S. Giraudet, Z. Zhu, *Carbon,* **49** (2011) 398
[80] A.E. Shalagina, Z.R. Ismagilov, O.Y. Podyacheva, R.I. Kvon, V.A. Ushakov, *Carbon*, **45** (2007) 1808
[81] Y. Kim, Y. Abe, T. Yanagiura, K.C. Park, M. Shimizu, T. Iwazaki, S. Nakagawa, M. Endo, M.S. Dresselhaus, *Carbon*, **45** (2007) 2116
[82] M. Kodama, J. Yamashita, Y. Soneda, H. Hatori, K. Kamegawa, *Carbon*, **45** (2007) 1105
[83] S. Bashkova, F. S. Baker, X. Wu, T. R. Armstrong, V. Schwartz, *Carbon*, **45** (2007) 1354
[84] J.P. Boudou, M. Chehimi, E. Broniek, T. Siemieniewska, J. Bimer, *Carbon*, **41** (2003) 1999
[85] A. Bagreev. J.A. Menendez, I. Dukhno, Y. Tarasenko, T.J. Bandosz, *Carbon*, **42** (2004) 469
[86] F. Adib, A. Bagreev, T.J. Bandosz, *Langmuir*, **16** (2000) 1980
[87] C.L. Mangun, J.A. DeBahr, J. Economy, *Carbon*, **39** (2001) 1689
[88] A. Bagreev, S. Bashkova, T.J. Bandosz, *Langmuir*, **18** (2002) 1257
[89] A. Bagreev, J.A. Menendez, I. Dukhno, Y. Tarasenko, T.J. Bandosz, *Carbon*, **43** (2005) 208
[90] S. Bashkova, A. Bagreev, T.J. Bandosz, *Langmuir*, **19** (2003) 6115
[91] H. Tamai, H. Nagoya, T. Shiono, *J. Colloid Interface Sci*., **300** (2006) 814
[92] M. Seredych, D. Hulicova-Jurcakova, T. J. Bandosz, *Langmuir*, **26** (2010) 227
[93] A. Arenillas, T.C. Drage, K. Smith, C.E. Snape, *J. Anal. Appl. Pyrol*., **74** (2005) 298
[94] M. Abe. K. Kawashima, K. Kozawa, H. Sakai, K. Kaneko, *Langmuir*, **16** (2000) 5059
[95] J. Muniz, G. Marban, A.B. Fuertes, *Appl. Catal. B-Environ.*, **23** (1999) 25
[96] M.C. Huang, H. Teng, *Carbon*, **41** (2003) 951
[97] G.S. Szymański, T. Grzybek, H. Papp, *Catal. Today*, **90** (2004) 51
[98] T. Grzybek, J. Klinik, B. Samojeden,V. Suprun, H. Papp, *Catal. Today*, **137** (2008) 228
[99] J. Klinik, B. Samojeden, T. Grzybek, W. Suprun, H. Papp, R. Glaser, *Catal. Today*, **176** (2011) 303
[100] T. Grzybek, J. Klinik, M. Motak, H. Papp, *Catal. Today*, **137** (2008) 235
[101] P. Nowicki, R. Pietrzak, *Chem. Eng. J*., **166** (2011) 1039
[102] P. Nowicki, R. Pietrzak, M. Dobkiewicz, H. Wachowska, *Acta Phys. Pol. A*, **118** (2010) 493
[103] R. Pietrzak, P. Nowicki, H. Wachowska, *Pol. J. Environ. Stud*., **2** (2010) 449
[104] S. Biniak, M. Pakuła, G. S. Szymański, A. Świątkowski, *Langmuir*, **15** (1999) 6117
[105] M. Walczyk, A. Świątkowski, M. Pakuła, S. Biniak, *J. Appl. Electrochem*., **35** (2005) 123
[106] J. Zhu, J. Yang, B. Deng, *Environ Chem Lett*., **8** (2010) 277
[107] A. Świątkowski, M. Pakuła, S. Biniak, M. Walczyk, *Carbon*, **42** (2004) 3057
[108] J. Przepiórski, *J. Hazard. Mater*., **135** (2006) 453

[109] A. Derylo-Marczewska, A. Świątkowski, S. Biniak, M. Walczyk, *Colloid. Surface. A*, **327** (2008) 1
[110] E. Lorenc-Grabowska, G. Gryglewicz, J. Machnikowski, *Appl. Surf. Sci*., **256** (2010) 4480
[111] M. Koh, T. Nakajima, *Carbon*, **38** (2000) 1947
[112] Y. El-Sayed, T. J. Bandosz, *Langmuir*, **21** (2005) 1282
[113] K. Jurewicz, R. Pietrzak, P. Nowicki, H. Wachowska, *Electrochim. Acta*, **53** (2008) 5469
[114] G. Lota, B. Grzyb, H. Machnikowska, J. Machnikowski, E. Frąckowiak, *Chem. Phys. Lett*., **404** (2005) 53
[115] R. Pietrzak, K. Jurewicz, P. Nowicki, K. Babeł, H. Wachowska, *Fuel*, **89** (2010) 3457
[116] R. Pietrzak, K. Jurewicz, P. Nowicki, K. Babeł, H. Wachowska, *Fuel*, **86** (2007) 1086

KATARZYNA MICHALAK, MARIUSZ BARCZAK, ANDRZEJ DĄBROWSKI

**Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
Pl. M. Curie Skłodowskiej, 20-031 Lublin
michalak.umcs@wp.pl**

Rozdział 8

OTRZYMYWANIE MEZOPOROWATYCH MATERIAŁÓW WĘGLOWYCH I ICH ZASTOSOWANIE W ADSORPCJI I KATALIZIE

Streszczenie

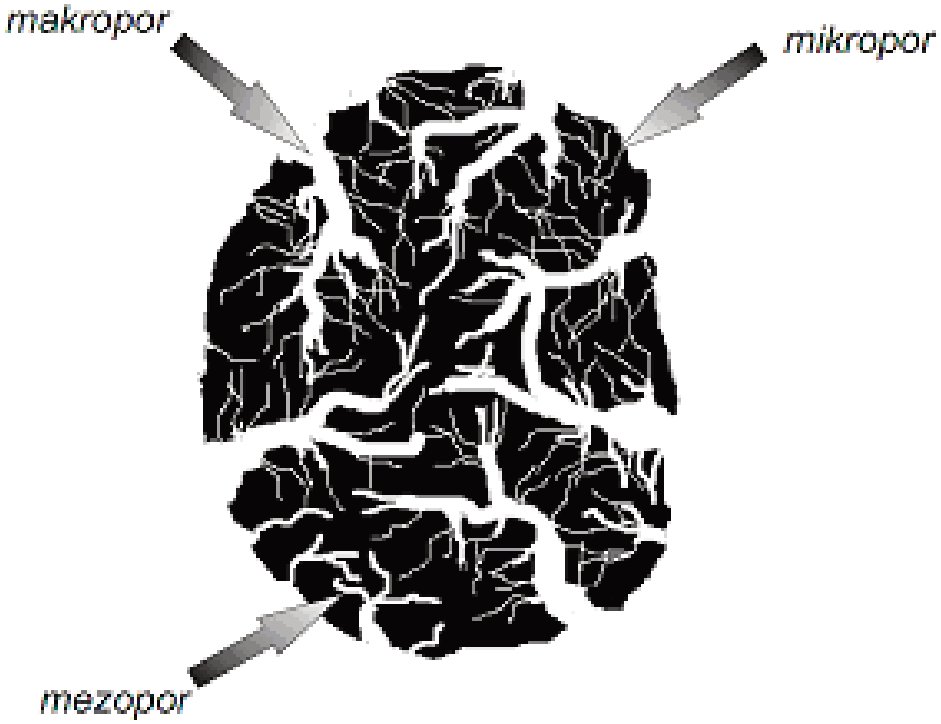
W niniejszej pracy zebrano najważniejsze informacje na temat mezoporowatych materiałów węglowych. W rozdziale pierwszym zwięźle scharakteryzowano najpopularniejsze adsorbenty węglowe (węgle aktywne, węglowe sita molekularne, węglowe włókna aktywowane, nanorurki węglowe). Następne rozdziały w pełni zostały poświęcone mezoporowatym materiałom węglowym. W rozdziale drugim przybliżono metody otrzymywania tych materiałów z wykorzystaniem „twardych" oraz „miękkich" matryc, a także matryc w postaci roztworu koloidalnej krzemionki). Rozdział trzeci opisuje wykorzystanie mezoporowatych materiałów węglowych jako adsorbentów jonów metali ciężkich, barwników oraz biomolekuł, zaś w rozdziale czwartym opisano zastosowanie mezoporowatych węgli w katalizie.

1. Przegląd i zastosowanie najważniejszych adsorbentów węglowych

1.1 Węgiel aktywny

Węgiel towarzyszył człowiekowi od zarania dziejów a pierwsze doniesienia o jego zastosowaniu przypadają już na rok 1500 p.n.e., gdzie na egipskim papirusie uwieczniono posypywania węglem gnijących ran w celu usunięcia nieprzyjemnego zapachu rozkładającej się tkanki. Około roku 400 p.n.e. grecki lekarz Hipokrates nazywany „ojcem medycyny", używał węgla otrzymanego z drewna jako leku na wiele chorób. Podobnie Pliniusz Starszy, który w swojej *Historii Naturalnej* (dziele przedstawiającym ogół wiedzy przyrodniczej z czasów rzymskich), przedstawił węgiel jako remedium na wiele dolegliwości, między innymi padaczkę, anemię czy zawroty głowy. Dopiero w pierwszej połowie XIX wieku zaczęto produkować węgiel aktywny na skalę przemysłową w celu oczyszczaniu cukru [1, 2]. Początek XX wieku był okresem udoskonalania właściwości stosowanych węgli, wówczas zaczęto powszechnie stosować metody aktywacyjne: przy użyciu pary (Ostreijko) [3] lub chemicznej (Bayer) [4]. Okres wojenny będący doskonałym czasem dla dynamicznego rozwoju przemysłu sprawił, iż podczas I wojny światowej zastosowano węgiel pochodzący z łupin kokosów w roli filtrów w maskach przeciwgazowych. Natomiast

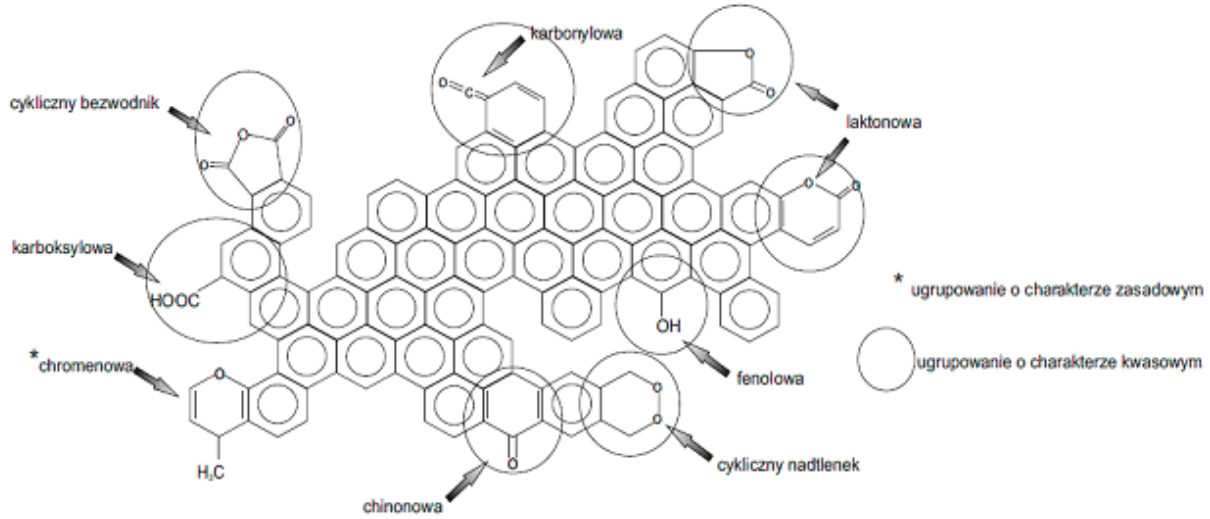
zaraz po II wojnie światowej Calgon Corporation USA otrzymał stabilne mechanicznie aktywne węgle granulowane [5]. Tak szerokie wykorzystanie węgle aktywne zawdzięczają wyjątkowej strukturze tj. dużej porowatości, silnie rozwiniętej powierzchni właściwej oraz specyficznej chemii powierzchni [6]. Przez chemię powierzchni rozumiany jest rodzaj oraz ilość grup funkcyjnych bądź kompleksów zawierających heteroatomy, w szczególności zaś tlenowych grup powierzchniowych zarówno o charakterze kwasowym jak i zasadowym. Grupy te mogą powstawać w procesie aktywacji oraz wskutek chemisorpcji tlenu na powierzchni tych preparatów. Szkielet węgli aktywnych zbudowany jest z nieregularnie ułożonych sieci sześcioczłonowych pierścieni węglowych, do których przyłączone są heteroatomy takie jak tlen, wodór, azot tworzące powierzchniowe grupy funkcyjne. Grupy te mogą mieć charakter kwasowy lub zasadowy, przy czym istota zasadowych miejsc adsorpcyjnych i przyczyny zasadowości węgli aktywnych nie są do końca wyjaśnione [7]. Struktura porowata tego typu materiałów jest dość skomplikowana: odznacza się przede wszystkim występowaniem nieregularnie ułożonych mikroporów, a także (w mniejszym stopniu) mezo- oraz makroporów.



Rys. 1. Struktura węgli aktywnych.

Łatwa dostępność węgli aktywnych wiąże się z nieskomplikowanym procesem produkcji wykorzystującym naturalne jak i syntetyczne materiały zawierające w swojej polimerycznej budowie atomy węgla. Najpopularniejszymi materiałami naturalnymi, z których otrzymuje się obecnie węgle aktywne są między innymi: torf, lignina, pestki owoców, skorupy orzechów, natomiast do materiałów syntetycznych wykorzystywanych w tym celu zalicza się polimery takie jak: polichlorek winylidenu czy alkohol polifurfurylowy. Proces wytwarzania węgli aktywnych składa się z dwóch etapów: karbonizacji oraz aktywacji mającej na celu rozwinąć strukturę porowatą węgli. Początkowo surowce poddawane są obróbce termicznej prowadzonej w wysokiej temperaturze bez dostępu powietrza w celu utworzenie karbonizatu. Z powodu słabo rozwiniętej struktury porowatej karbonizat poddawany jest dalszej obróbce – tzw. aktywacji, w wyniku której otrzymywany jest system mikroporów a także powierzchniowe grupy funkcyjne nadające produktowi pożądane właściwości sorpcyjne. Podczas syntezy węgli aktywnych bardzo ważny

jest etap aktywacji przeprowadzanej na drodze fizycznej lub chemicznej. Podczas aktywacji fizycznej rozwój struktury porowatej odbywa się dzięki zastosowaniu gazów utleniających takich jak para wodna czy dwutlenek węgla przy wysokiej temperaturze reakcji (800-1000°C). Zastosowanie aktywacji fizycznej umożliwia łatwą modyfikację struktury węgli aktywnych na przykład poprzez zmianę temperatury czy czasu pirolizy. Przeprowadzana w niższej temperaturze (600°C) aktywacja chemiczna wykorzystująca natomiast reagenty chemiczne (np. chlorek cynku, wodorotlenek potasu lub sodu) jest procesem bardziej wydajnym, lecz wymagającym usunięcia użytych do aktywacji substancji chemicznych poprzez ich wymycie. Obecnie w celu otrzymania węgli aktywnych o pożądanych właściwościach stosuje się często aktywację łączoną, wykorzystującą zarówno procesy fizyczne jak i chemiczne [8, 9]. Węgle aktywne są powszechnie stosowanymi adsorbentami, jednak ich wykorzystanie jest ograniczone do adsorpcji z fazy gazowej lub adsorpcji niewielkich cząsteczek z fazy ciekłej, co spowodowane jest występowaniem w ich strukturze głównie mikroporów.



Rys. 2. Przykłady tlenowych grup funkcyjnych obecnych na powierzchni węgla aktywnego.

1.2 Molekularne sita węglowe

Pochodnymi tradycyjnych węgli aktywnych o bardziej jednorodnym rozkładzie porów są molekularne sita węglowe (CMS – Carbon Molecular Sieves). CMS to porowate materiały posiadające właściwości zatrzymywania w wewnętrznych obszarach swojej struktury adsorbowanych molekuł o odpowiednio dopasowanych rozmiarach [10]. Dzięki nim możliwy jest rozdział cząsteczek o różnej wielkości lub kształcie. Pierwsze syntezy CMS opracowano w latach 70 XX wieku [11]. Sorbenty tego typu otrzymuje się w wyniku kontrolowanej karbonizacji oraz aktywacji materiałów węglowych – głównie antracenu. CMS można także otrzymać poprzez naniesienie koksu lub polimeru termoosadzalnego do wnętrza porów węgla aktywnego lub innego skarbonizowanego materiału zmodyfikowanego wcześniej poprzez zmieszanie go ze smołą albo żywicą. Możliwe jest uzyskanie CMS także poprzez osadzanie metodą chemiczną par (CVD) różnych materiałów organicznych wewnątrz porów, co prowadzi do ich zmniejszenia. Powyższe metody prowadzą do otrzymania amorficznych materiałów charakteryzujących się wąską dystrybucją mikroporów o średnicy 0,3-1,2 nm i powierzchnią właściwą zawierającą się w granicach od 300 do 1500 m^2/g. Molekuły mogą być rozdzielane dzięki różnicom w wielkości równowagowej adsorpcji, ale przede wszystkim poprzez różnicę w szybkościach dyfuzji cząste-

czek przez zwężenia porów (efekt kinetyczny). Takie sorbenty umożliwiają zastosowanie CMS w procesach rozdziału opartych na mechanizmie kształtoselektywnym; wykorzystuje się je np. do adsorpcji etylenu [12]

1.3 Aktywowane włókna chemiczne

W 1957 roku Bacon z Union Carbide Parma Technical Center doniósł o wytworzeniu pierwszych włókien węglowych z nylonu; jednakże posiadały one słabe właściwości mechaniczne i niewielką ilość węgla [13]. W roku 1977 otrzymano wysokowytrzymałe włókna o dobrym przewodnictwie cieplnym. Pochodnymi tradycyjnych włókien węglowych są włókna aktywowane [11, 14]. Aktywowane włókna węglowe (ACF – Active Carbon Fibers) są otrzymanymi w wyniku karbonizacji i aktywacji włókien węglowych (naturalnych oraz sztucznych) lub pozostałości węglowych (np. paku naftowego) adsorbentami posiadającymi strukturę włóknistą. Materiały tego typu odznaczają się wąską i jednolitą dystrybucją mikroporów oraz dużą powierzchnią właściwą (700-2500 m^2/g) dzięki czemu stosowane są często w roli adsorbentów. Dodatkowo, łatwość regeneracji adsorbentów ACF rozszerza jeszcze obszar ich potencjalnych zastosowań. Średnica pojedynczego ACF wynosząca około ~ 10μm wspomaga dodatkowo kinetykę prowadzenia procesów adsorpcji dzięki zminimalizowaniu oporów dyfuzyjnych i oporów przepływu. Oprócz dobrych właściwości sorpcyjnych ACF odznaczają się także dobrym przewodnictwem elektrycznym dzięki dość dużej grafityzacji (większej niż w przypadku węgli aktywnych). ACF zostały wykorzystane między innymi do usuwania lotnych związków organicznych [15], a dzięki swej wysokiej rozciągliwości z jednoczesnym zachowaniem wytrzymałości mechanicznej ACF są także materiałami, z których wykonuje się tkaniny wykazujące dobre właściwości sorpcyjne w stosunku do wielu jonów metali (np. kadmu, niklu, ołowiu) [16].

1.4 Nanorurki węglowe

Po odkryciu w 1985 roku przez Kroto [17] nowych, alotropowych odmian węgla – fullerenów stopniowo zainteresowanie węglami aktywnymi zaczęło spadać na rzecz nowszych materiałów węglowych, między innymi nanorurek. Odkryte w 1991 roku przez Iijimę [18] nanorurki węglowe to nowoczesne materiały stosowane często także jako selektywne sorbenty. Pod względem budowy nanorurki to walcowate struktury zbudowane z warstw grafenowych. Można wyróżnić nanorurki jednowarstwowe (SWNT – Single-Wall Nanotubes) – posiadające średnicę zawierającą się w granicach od 1,2 do 2 nm oraz nanorurki wielowarstwowe (MWNT – Multi-Wall Nanotubes) o średnicy do 25 nm, których właściwości zależą od ilości warstw grafenowych [19]. Powierzchnie właściwe nanorurek mogą osiągać nawet 1600 m^2/g [20], przeważnie jednak wartości te nie przekraczają kilkuset m^2/g [21]. Dzięki małym średnicom nanorurek możliwe jest także wciąganie przez nie cieczy do ich wnętrza dzięki siłom kapilarnym [22]. Nanorurki są efektywnymi sorbentami dla cząsteczek benzenu, metanolu [23] oraz gazów takich jak CO [24] oraz CO_2 [25].

2. Otrzymywanie mezoporowatych materiałów węglowych

Początek lat dziewięćdziesiątych XX wieku był czasem rozwoju uporządkowanych sorbentów krzemionkowych [26], na bazie których powstały pierwsze mezoporowate uporządkowane materiały węglowe. Uporządkowane mezoporowate materiały węglowe dzięki obecności mezoporów i wysokiemu stopniowi hydrofobizacji powierzchni mogą być stosowane w adsorpcji makrocząsteczek, w tym biomolekuł [64-71] co jest nie możliwe w przypadku węgli aktywnych posiadających głównie mikropory. Uporządkowane materiały węglowe stanowią także dosko-

nałe nośniki dla nanocząstek metali katalizujących wiele reakcji i przemian chemicznych [72-78]. Oprócz tego, mezoporowate materiały węglowe, wyróżniające się dobrym przewodnictwem elektrycznym, stanowią materiał do wytwarzania baterii jonowo-litowych, a także przewodników, nadprzewodników oraz elementów kondensatorów. Dokładniejszy opis zastosowań mezoporowatych materiałów węglowych znaleźć można w wielu pracach przeglądowych [27, 28].

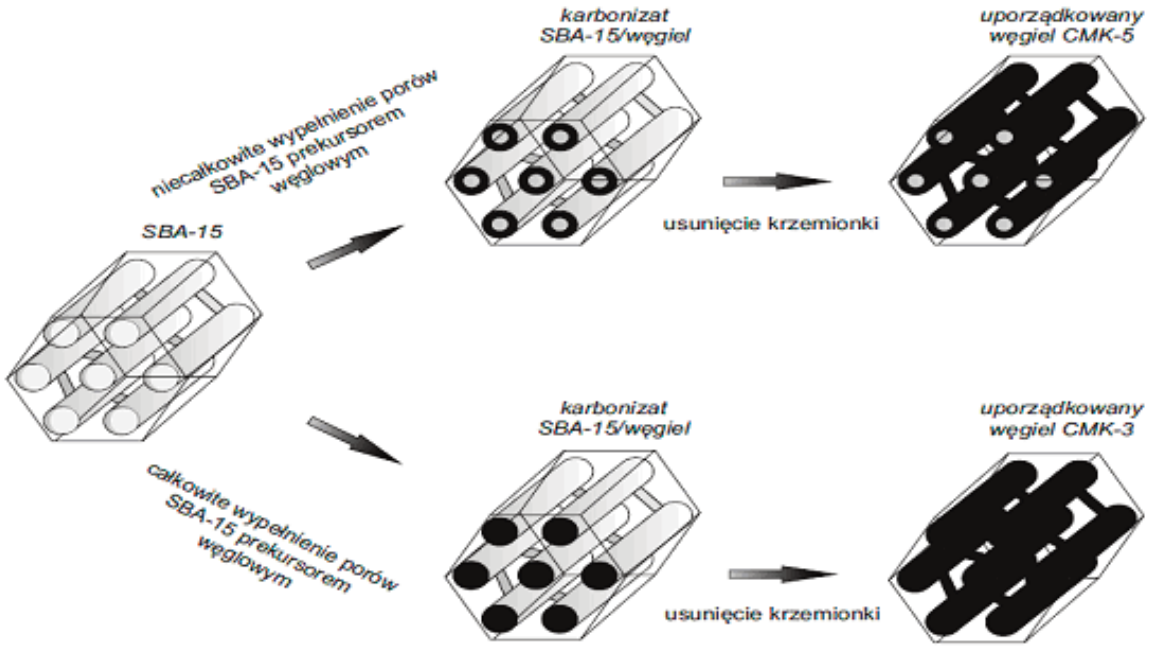
2.1 Otrzymywanie uporządkowanych mezoporowatych materiałów węglowych z wykorzystaniem „twardych" matryc krzemionkowych

Synteza uporządkowanych mezoporowatych materiałów węglowych (OMC – Ordered Mesoporous Carbon) z wykorzystaniem stałej („twardej") matrycy krzemionkowej jest metodą opierającą się na odwzorowaniu struktury uporządkowanej mezoporowatej krzemionki (OMS – Ordered Mesoporous Silica). W efekcie otrzymany zostaje porowaty materiał węglowy, w którym pory powstają w wyniku wytrawienia ścianek krzemionkowego templatu (matrycy), a węglowy szkielet w postaci prętów lub rurek jest skutkiem wypełnienia porów matrycy prekursorem węglowym będącym źródłem węgla. Finalnie, powstaje więc odwrotna replika pierwotnego materiału bazowego. Metoda ta, zapewniająca wśród wszystkich metod tworzenia regularnej i uporządkowanej nanostruktury węglowej najwyższy stopień uporządkowania, składa się z kilku niezbędnych etapów:

1. Otrzymanie uporządkowanej mezoporowatej krzemionki o połączonym systemie porów.
2. Impregnacja (wysycenie) porów OMS prekursorem węglowym.
3. Karbonizacja prekursora węglowego, w wyniku której otrzymywana zostaje sztywna struktura węglowa.
4. Usunięcie matrycy krzemionkowej przy użyciu wodno-etanolowego roztworu zasady sodowej lub kwasu fluorowodorowego.

Otrzymanie pierwszych uporządkowanych materiałów krzemionkowych na początku lat dziewięćdziesiątych ubiegłego stulecia zapoczątkowało dynamiczny rozwój badań nad materiałami nanoporowatymi, co zaowocowało także zsyntezowaniem pierwszych uporządkowanych materiałów węglowych posiadających budowę odpowiadającą strukturze bazowej krzemionki. W 1999 roku dwie niezależne grupy badawcze zaprezentowały po raz pierwszy materiały tego typu. Grupa Ryoo [29] otrzymała OMC wykorzystując znaną już wcześniej uporządkowaną krzemionkę MCM-48 o strukturze regularnej (symetria: *Ia3d*) zawierającą połączone mezoporowate o bardzo wąskiej funkcji rozkładu objętości. Jako źródła węgla w reakcji syntezy OMC użyto sacharozy (wprowadzonej w postaci wodnego roztworu zawierającego również kwas siarkowy (VI) będący katalizatorem reakcji polimeryzacji cukru), którą impregnowano porowatą krzemionkę. Tak przygotowaną mieszaninę nasączono próbkę mezoporowatej krzemionki,a następnie suszono (początkowo w temperaturze 100˚C a następnie zwiększono temperaturę do 160˚C). Impregnację powtórzono wykorzystując ponownie roztwór sacharozy z dodatkiem katalizatora. Aby niemal całkowicie zwęglić cukier wypełniający mezopory krzemionki przeprowadzono karbonizację w wysokiej temperaturze w atmosferze gazu obojętnego uniemożliwiającego utlenienie próbki. Końcowo, zbędny już szkielet matrycy krzemionkowej usunięto z karbonizatu przy użyciu wodno-etanolowego roztworu zasady sodowej lub kwasu fluorowodorowego. Tak otrzymany materiał nazwano CMK-1 (Carbon Mesostructured by KAIST); analiza XRD wykazała zachowanie struktury krzemionkowej bazy, lecz odmienną symetrię ($I4_1/a$) co spowodowane było połączeniem się dwóch węglowych sieci następującym po etapie usunięcia krzemionki, czego skutkiem jest także powiększenie porów (średnica porów węgla CMK-1 osiągnęła około 3 nm, przy czym grubość ścianki krzemionkowego templatu wyniosła około 1,3 nm). Nowo otrzymany materiał cechował się wyjątkowo dużą powierzchnią właściwą wynoszącą około 1400 m^2/g [29].

Równocześnie grupa badawcza Lee [30] otrzymała OMC wykorzystując stałą matrycę glinokrzemionkową oraz żywicę fenolową (polimer fenolowo-formaldehydowy), jako prekursor węglowy. W wyniku wprowadzenia do systemu porów krzemionki atomów glinu otrzymano kwasowe centra, których zadaniem było ułatwienie procesu polimeryzacji prekursora. Fenol oraz formaldehyd wprowadzono do glinokrzemionki w warunkach obniżonego ciśnienia a uzyskany w ten sposób kompozyt następnie karbonizowano w atmosferze obojętnego gazu, by końcowo usunąć krzemionkę przy zastosowaniu kwasu fluorowodorowego. Parametry otrzymanego materiału węglowego (nazwanego SNU-1) były następujące: materiał posiadał dużą powierzchnię właściwą (1260 m^2/g) oraz wąski rozkład średnicy porów (około 2 nm). Na bazie najczęściej stosowanej do otrzymywania OMC krzemionki tj. SBA-15 otrzymano najpopularniejszy mezoporowaty uporządkowany węgiel CMK-3 będący dokładnie odwrotną repliką SBA-15. Materiał SBA-15 zbudowany jest z heksagonalnie ułożonych, jednorodnych, cylindrycznych mezoporów połączonych siecią mniejszych niejednorodnych mikroporów [31]. Synteza węgla typu CMK-3 (Rys. 3.) jest analogiczna do syntezy materiału CMK-1, różnicę stanowi tylko rodzaj krzemionkowej bazy. W efekcie, na otrzymany materiał węglowy składają się heksagonalnie ułożone pręty węglowe połączone wzajemnie mniejszymi prętami ułożonymi w sposób nieuporządkowany [32].



Rys. 3. Schemat otrzymywania rurkowego materiału węglowego CMK-5 oraz prętowego materiału węglowego CMK-3.

Ciekawym przykładem uporządkowanego materiału węglowego jest materiał typu CMK-5, który podobnie jak węgiel typu CMK-3 otrzymany został na bazie heksagonalnej krzemionki SBA-15. To, co wyróżnia materiał CMK-5 to budowa rurkowa powstała przez niecałkowite wypełnienie porów krzemionki prekursorem węglowym, czego konsekwencją jest wyścielenie ich tylko węglowym filmem, którego grubość można w łatwy sposób kontrolować. Dzięki temu powierzchnia właściwa węgli typu CMK-5 może zawierać się w szerokich granicach (1550-2200 m^2/g) [33] - rys. 3).

Wpływ na strukturę i właściwości otrzymanego na drodze twardego odwzorowania OMC ma zarówno krzemionkowa baza jak i dobór źródła węgla. Impregnacja matrycy krzemionkowej od-

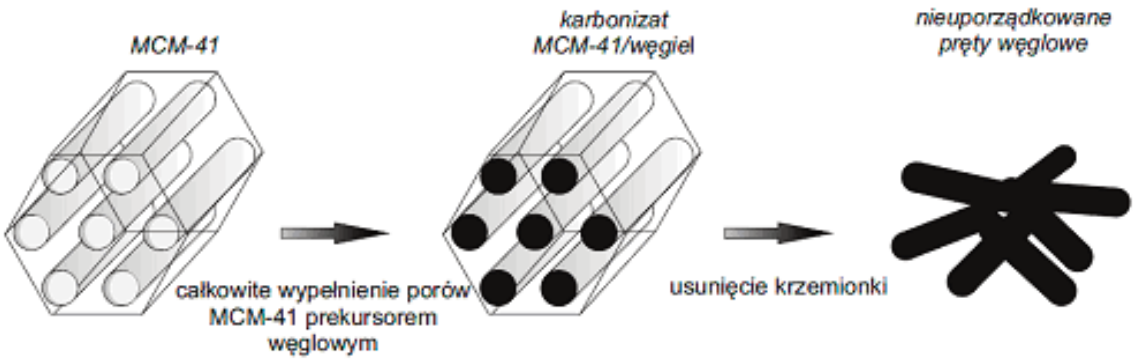
bywa się z wykorzystaniem prekursorów węglowych o różnym charakterze z fazy ciekłej. Niewątpliwie najczęściej stosowanym prekursorem jest tania i ogólnodostępna sacharoza, ale oprócz niej w użyciu są także inne substancje: np. proste cząsteczki (glukoza, alkohol furfurylowy), węglowodory aromatyczne (antracen, smoła węglowa, naftalen), polimery (żywice fenolowe, alkohol polifurfurylowy, polichlorek winylu) czy gazy (propylen, acetylen, etylen). Wybrany prekursor węglowy ma wpływ na otrzymaną wielkość powierzchni właściwej, objętość porów oraz wytrzymałość uzyskanego węgla, co jest istotne dla konkretnego przeznaczenia materiału węglowego [28]. W Tabeli 1 umieszczone zostały przykłady uporządkowanych mezoporowatych węgli wraz z ich krzemionkowymi bazami, typem budowy oraz strukturą.

Jednak nie każda uporządkowana mezoporowata krzemionka może być użyta jako templat w procesie otrzymywania uporządkowanego mezoporowatego węgla. Do tego celu nieodpowiednie są krzemionki nie zawierające połączeń między mezoporami. W tym miejscu warto podać przykład krzemionki MCM-41 o heksagonalnej symetrii, która zawiera podobnie jak SBA-15 system równolegle ułożonych porów, z tym że pory te nie są wzajemnie połączone mniejszymi mikroporami (jak w przypadku krzemionki SBA-15) co uniemożliwia uzyskanie powiązanej porowatej sieci.

Tabela 1. Przegląd materiałów typu CMK-n.

OMC	Struktura OMS	Budowa	Struktura OMC
CMK-1	MCM-48 *Ia3d*	prętowa	*I41/a*
CMK-2	SBA-1 *Pm3n*	prętowa	*Pm3n*
CMK-3	SBA-15 *P6mm*	prętowa	*P6mm*
CMK-4	MCM-48 *Ia3d*	prętowa	*Ia3d*
CMK-5	SBA-15 *P6mm*	rurkowa	*P6mm*
CMK-6	SBA-16 *Im3m*	prętowa	*Im3m*
CMK-7	SBA-16 *Im3m*	rurkowa	*Im3m*
CMK-8	KIT-6 *Ia3d*	prętowa	*Ia3d*
CMK-9	KIT-6 *Ia3d*	rurkowa	*Ia3d*

W konsekwencji niemożliwe staje się stworzenie uporządkowanej struktury węglowej co zostało schematycznie przedstawione na rysunku nr 4 [34].

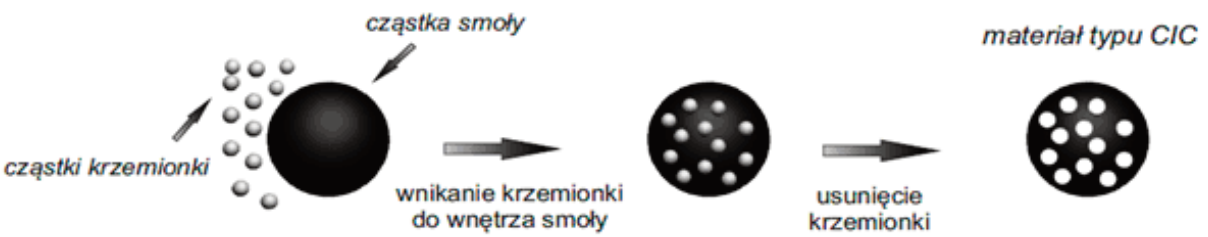


Rys. 4. Schemat otrzymywania nieuporządkowanego węgla na bazie krzemionki MCM-41.

2.2 Otrzymywanie jednorodnych mezoporowatych węgli z wykorzystaniem roztworów koloidalnej krzemionki

Metoda wykorzystująca stałe matryce krzemionkowe nie jest pozbawiona pewnych niedogodności – węgle otrzymane tą drogą cechują najczęściej dość małe mezopory (średnio od 2 do 6 nm), co jest konsekwencją występowania cienkich ścianek krzemionkowych w materiałach typu OMS. W celu uzyskania materiałów węglowych zawierających pory o znacznie większej średnicy optymalną metodą otrzymywania jest synteza z wykorzystaniem ogólnodostępnych roztworów koloidalnych krzemionek o różnych wymiarach cząstek. W metodach tych matrycę stanowi polikrystaliczny agregat otrzymywany z koloidalnego roztworu monodyspersyjnej krzemionki, który następnie jest impregnowany roztworem prekursora węglowego lub jest penetrowany przez ten prekursor w przestrzeniach pomiędzy cząstkami krzemionki.

Pierwsze prace, w których opisane zostały materiały OMC otrzymane tą metodą ukazały się w 1999 roku. Pionierską syntezę wykorzystującą komercyjną krzemionkę typu Ludox przedstawił Han i wsp., w której to do syntezy jednorodnego materiału węglowego użyte zostały dwa wodne roztwory krzemionek zawierające odpowiednio cząstki o średnicach 12 nm oraz 8 nm. W celu stabilizacji cząstek krzemionkowych do roztworów dodano kationowego surfaktantu – bromku cetylotrimetyloamoniowego (CTAB). Po pewnym czasie do powyższej mieszaniny dodano prekursora węglowego w postaci żelu zawierającego rezorcynę oraz formaldehyd. Aby uzyskać sztywny kompozyt węglowo-krzemionkowy materiał poddano karbonizacji. Ostatecznie niepotrzebne już cząstki krzemionki usunięto przez wymywanie kwasem fluorowodorowym. Analiza struktury otrzymanych węgli wykazała obecność porów o rozmiarach odpowiadających rozmiarom cząstek w użytych roztworach krzemionek (12 nm oraz 8 nm) [35]. Roztwory koloidalnych krzemionek zostały również użyte w celu otrzymania tak zwanych koloidalnie odwzorowanych węgli (CIC – Colloidal Imprinted Carbon) opisanych przez Jarońca i wsp. [36]. Według opisu jako źródła węgla użyto miękkiej ciekłokrystalicznej smoły, penetrowanej przez cząstki krzemionki o znacznie mniejszym rozmiarze. Po dokładnym wymieszaniu prekursora węglowego ze swoistą bazą krzemionkową oraz po podniesieniu temperatury do nieznacznie wyższej od wartości, w której smoła mięknie możliwe stało się wnikanie do wnętrza cząstek smoły mniejszych cząstek krzemionki, w wyniku czego powstał kompozyt: prekursor-baza. Kompozyt poddano karbonizacji w wysokiej temperaturze w obecności azotu oraz wymyciu cząstek koloidalnej krzemionki przy zastosowaniu roztworu NaOH. Otrzymany materiał porowaty charakteryzował się wąskim rozkładem średnicy porów, których rozmiar korespondował z rozmiarami cząstek użytej koloidalnej krzemionki (około 24 nm). Dość mała powierzchnia właściwa otrzymanego materiału (420 m^2/g) jest skutkiem małej liczby mikroporów w strukturze (Rys. 5).

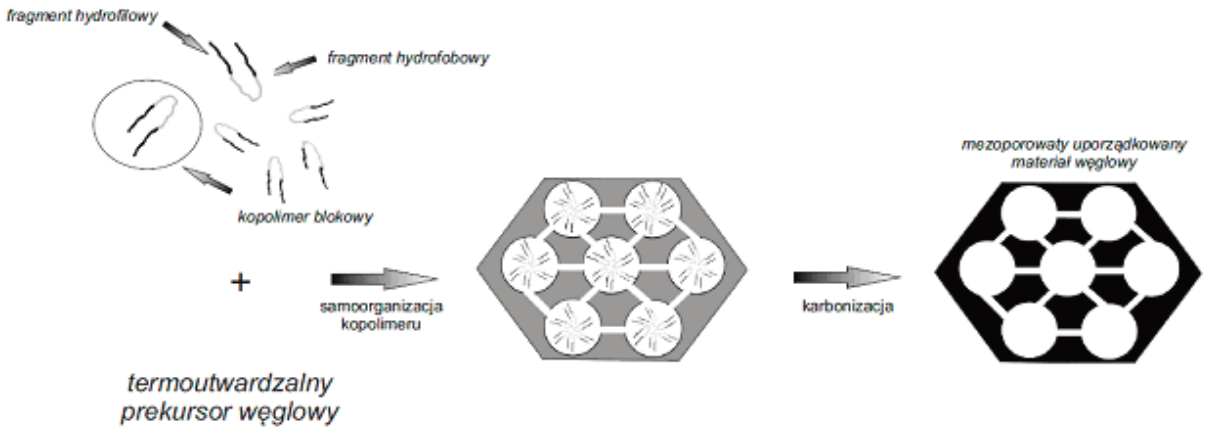


Rys. 5. Schemat otrzymywania mezoporowatych materiałów węglowych typu CIC.

W 2009 roku ukazała się interesująca praca Chomy i wsp., w której do uzyskania mezoporowatego materiału węglowego metodą koloidalnego odwzorowania użyto prekursora węglowego w postaci kopolimeru chlorku winylidenu oraz chlorku winylu znanego pod nazwą handlową – Saran, bazą natomiast był wodny roztwór krzemionki koloidalnej Ludox. Sposób syntezy mezoporowatego węgla był analogiczny do zaproponowanego przez Jarońca i wsp., natomiast to, co odróżnia otrzymane węgle to struktura końcowego materiału węglowego – w przypadku użycia kopolimeru jako prekursora otrzymana zostaje mikro-mezoporowata struktura (tak jak w poprzednim przypadku mezopory powstały poprzez usunięcie roztworem zasady sodowej koloidalnej krzemionki, natomiast mikroporowatość uzyskana została w wyniku rozkładu prekursora węglowego w wysokiej temperaturze procesu karbonizacji) [37]. Jang i Lim [38] wykorzystali wodne roztwory koloidalnej krzemionki do otrzymania materiałów węglowych w postaci mezoporowatych pianek oraz nanokapsułek. Pierwszym etapem syntezy tego typu ciekawych materiałów jest hydrofobizacja hydrofilowej powierzchni krzemionki poprzez użycie winylodimetylochlorosilanu. Następnie do tak zmodyfikowanego materiału dodano surfaktantu mającego pełnić rolę stabilizatora. Kolejnym krokiem była adsorpcja diwinylobenzenu na zmodyfikowanej powierzchni cząstek koloidalnej krzemionki, a w wyniku jego polimeryzacji uzyskany polidiwinylobenzen szczelnie otoczył krzemionkę. Po karbonizacji i usunięciu krzemionki otrzymana została mezoporowata węglowa pianka. Natomiast, aby uzyskać nanokapsułki na etapie polimeryzacji diwinylobenzenu dodano metakrylanu metylu, którego zadaniem było zapobieganie sieciowania sąsiednich warstw powstającego polidiwinylobenzenu. Było to możliwe, ponieważ monomery diwinylobenzenu oraz metakrylanu metylu ulegały wzajemnej, spontanicznej polimeryzacji. Powstały kompozyt krzemionka-polidiwinylobenzen/polimetakrylan metylu poddano karbonizacji, podczas której polimetakrylan metylu ulegał temperaturowej degradacji. Końcowy produkt otrzymany został po wymyciu koloidalnej krzemionki w wyniku rozpuszczenia jej przez roztwór zasady sodowej. Otrzymane produkty charakteryzowały się średnicą porów wynoszącą w przybliżeniu 22 nm oraz węglowymi ściankami o grubości około 4 nm [38].

2.3 Synteza uporządkowanych mezoporowatych węgli z wykorzystaniem „miękkich" matryc

Mezoporowate uporządkowane węgle można otrzymać także na drodze tzw. miękkiego odwzorowania, wykorzystującej jako matryce surfaktanty lub kopolimery blokowe.



Rys. 6. Schemat otrzymywania mezoporowatych materiałów węglowych z wykorzystaniem metody „miękkiego" odwzorowania.

Metoda ta opiera się na zjawisku samoorganizacji tych substancji w danym środowisku w wyniku czego otrzymane zostają micele. Dzięki oddziaływaniom natury hydrofobowej możliwe jest uzyskanie kompozytu, który poddawany jest następnie karbonizacji. Prekursorami węglowymi w przypadku syntezy mezoporowatych węgli na drodze „miękkiego" odwzorowania są termoutwardzalne polimery (najczęściej żywice fenolowe), które pod wpływem wysokiej temperatury występującej podczas karbonizacji tworzą mocny szkielet węglowy. Struktura porowata natomiast jest otrzymywana w wyniku degradacji niestabilnych termicznie kopolimerów lub surfaktantów. Liang i jego grupa badawcza z powodzeniem zsyntezowali pierwszy uporządkowany mezoporowaty węgiel na drodze „miękkiego" odwzorowania. W reakcji zamiast surfaktantu użyto kopolimeru blokowego Pluronic 123 jako templatu oraz mieszaniny floroglucyny i formaldehydu jako polimeryzującego w wysokiej temperaturze węglowego prekursora. Reagenty w środowisku kwaśnym ulegały polimeryzacji, co skutkowało otrzymaniem żywicy fenolowej. Powstały kompozyt poddano karbonizacji, której skutkiem był rozpad nietrwałych miceli, dzięki czemu uzyskano uporządkowaną mezoporowatą strukturę [39].

3. Utlenienie mezoporowatych materiałów węglowych

Mezoporowate materiały węglowe posiadają szerokie zastosowanie (adsorpcja, kataliza), lecz ze względu na dość ubogą chemię powierzchni ze znacznie ograniczoną ilość grup funkcyjnych wymagają często wstępnej modyfikacji. Utlenianie mezoporowatych materiałów węglowych prowadzi do uzyskania powierzchniowych grup funkcyjnych zawierających tlen (przede wszystkim grup karboksylowych oraz hydroksylowych, ale także laktonowych, karbonylowych czy eterowych). Jest to najczęściej pierwszy etap dalszej modyfikacji mającej na celu wprowadzenie innych, finalnych grup funkcyjnych. Ogólnie procesy utlenienia możemy podzielić ze względu na sposób prowadzenia reakcji na: suchą, mokrą, elektrochemiczną oraz przy użyciu plazmy. Suche utlenienie polega na ogrzewaniu próbki w obecności katalizatora oraz utleniających gazów takich jak: tlen, ozon, dwutlenek węgla. Utlenianie mokre wykorzystuje głównie kwasy (azotowy, siarkowy, fosforowy) wśród których najczęściej używanym reagentem utleniającym jest kwas azotowy – zarówno stężony jak i rozcieńczony. Utlenianie za pomocą tego odczynnika jest efektywne a sam proces może być łatwo kontrolowany na zasadzie odpowiedniego doboru stężenia kwasu oraz temperatury oksydacji. Typowy proces utlenienia z wykorzystaniem kwasu azotowego przedstawił w swojej pracy Calvillo i wsp., w której to zmodyfikowane mezoporowate węgle były nośnikami katalizatorów platynowych. Do utlenienia próbki węglowej wykorzystano zarówno stężony jak i rozcieńczony kwas azotowy (V). Próbki refluksowano w roztworach kwasu o różnych stężeniach [40]. Pradhan i wsp. natomiast, w celu utlenienia węglowy materiał ogrzewali początkowo w kwasie azotowym (V) przez 24 godziny, a następnie przez kolejnych kilka godzin w wodzie [41]. Inną procedurę oksydacji zaproponował Bazuła i wsp. – umieszczone w kolbach wypełnionych kwasem azotowym próbki węgla mezoporowatego refluksowano w różnych zakresach czasu oraz rożnych temperaturach [42]. Mniej pracochłonny sposób modyfikacji przedstawia praca Juna i wsp. – zastosowano w niej krótkie ogrzewanie w wysokiej temperaturze węgli CMK-3 oraz CMK-5 w stężonym roztworze kwasu azotowego (V) [43]. Szerszym źródłem informacji na temat oksydacji przy użyciu kwasu azotowego, a także jej wpływu na strukturę uporządkowanych materiałów węglowych (CMK-3, CMK-5, CMK-8) jest praca Nitza [44].

Wadami związanymi z utlenienianiem prowadzonym przy użyciu kwasu azotowego (V) są: zmniejszenie powierzchni właściwej, degradacja uporządkowanej strukturę mezoporów, generacja toksycznych tlenków azotu. Za mniej „ingerujący" reagent uważa się nadsiarczan amonu

(APS), który nie zaburza uporządkowania struktury. Wu i wsp. ogrzewali materiał węglowy w różnych temperaturach oraz w różnych zakresach czasu stosując nadsiarczan amonu rozpuszczony w kwasie siarkowym [45]. Podobne procedury wykorzystali Sawant i wsp., który w temperaturze pokojowej mieszał taki sam roztwór APS z mezoporowatym węglem przez kilka godzin [46] oraz grupa badawcza Vinu, która badała proces utlenienia przy pomocy ASP w różnych temperaturach oraz czasach [47]. Rzadko używanym utleniaczem w przypadku mezoporowatych uporządkowanych materiałów węglowych jest 30% roztwór nadtlenku wodoru. Powodem tego jest zbyt wysoka ingerencja w węglową strukturę, która powoduje degradację materiału [48].

4. Zastosowanie mezoporowatych materiałów węglowych w procesach adsorpcji

Materiały porowate dzięki swej charakterystycznej budowie umożliwiają wykorzystanie w wielu dziedzinach przemysłu i ochrony środowiska. Szczególnie istotne jest zastosowanie tego typu substancji w procesach adsorpcji. Mezoporowate materiały węglowe dzięki swojej hydrofobowej powierzchni wyjątkowo dobrze sprawdzają się jako sorbenty dla dużych organicznych cząsteczek, lecz także, głównie za zasługą modyfikacji powierzchni, mogą być używane jako adsorbenty sorbatów o innym charakterze, na przykład jonów metali ciężkich.

4.1 Adsorpcja metali ciężkich

Wysoce toksyczne jony rtęci stanowią poważne zagrożenie dla zdrowia i życia organizmów żywych, dlatego tak istotne jest ich jak najefektywniejsze usuwanie ze środowiska. Mezoporowate materiały węglowe znalazły zastosowanie i w tej dziedzinie. Strategię sorpcji jonów rtęci wykorzystującą mezoporowaty węgiel zaproponował Shin, w której to do syntezy węglowego sorbentu użyto typowej „twardej" matrycy krzemionkowej – SBA-15, natomiast prekursorem węglowym był stabilny termicznie tiofeno-2-metanol. Przed wysyceniem porów mezoporowata krzemionka poddana została reakcji z chlorkiem glinu oraz utlenieniu w celu nadania powierzchni odpowiedniej kwasowości. Następnym etapem była impregnacja porów źródłem węgla, ogrzewanie oraz karbonizacja powstałej mikstury. Otrzymany ciemnobrązowy proszek (kompozyt węglowo-krzemionkowy) poddano działaniu kwasu fluorowodorowego w celu usunięcia nieorganicznego templatu. W efekcie, końcowy materiał posiadał dużą powierzchni właściwą, zawierał mezopory o średnicy wynoszącej około 3,5 nm, a zawartość siarki w tak zsyntezowanym sorbencie wyniosła 4%. Zbadana została również stabilność otrzymanego materiału w szerokim zakresie pH (1-13) dając doskonałe wyniki (nie byłoby to możliwe w przypadku mezoporowatych krzemionek, których rozkład obserwowany jest przy pH około 10). Uzyskany sorbent wykazywał również bardzo dobre właściwości sorpcyjne dla jonów rtęci [49]. Jony rtęci z powodzeniem były usuwane z roztworów wodnych także przy użyciu uporządkowanego mezoporowatego węgla z powierzchnią modyfikowaną surfaktantem. W pracy [50] użyto kationowego surfaktantu SDS, którego zadaniem było wyścielenie porów węgla. Wysokie wartości adsorpcji jonów rtęci dla tych materiałów spowodowane były najprawdopodobniej elektrostatycznym oddziaływaniem ujemnie naładowanej głowy surfaktantu z kationami metalu. Odnotowano sukcesywną sorpcję jonów w pH poniżej 6. Także Zhu i wsp. uznali mezoporowaty materiał węglowy za godny uwagi adsorbent dla jonów rtęci. W celu adsorpcji jonów metalu początkowo węgiel poddano utlenieniu przy użyciu kwasu azotowego (V) w wyniku czego uzyskano na powierzchni grupy karboksylowe. Następnie utleniony materiał aktywowano w reakcji z chlorkiem tionylu – uzyskana wówczas grupa

chlorku kwasowego stanowiła miejsce przyłączenia dla cząsteczek etylenodiaminy. W efekcie uzyskany adsorbent zawierał grupy aminowe koordynujące jony rtęci [51]. W 2011 roku ukazała się praca Zolfaghai i wsp., w której opublikowano wyniki dla procesu adsorpcji jonów rtęci oraz ołowiu z roztworów wodnych. Jako sorbentu użyto zmodyfikowanego tlenkiem cynku utlenionego węgla CMK-3. Mezoporowaty sorbent w krótkim czasie był w stanie usunąć 99% jonów rtęci z roztworu wodnego [52].

Mezoporowate materiały węglowe stosowane mogą być również jako adsorbenty dla jonów kadmu. Badania Yazdankhah i wsp. wykazały, iż sorpcję jonów kadmu znacznie poprawiała modyfikacja powierzchni mezoporowatych węgli przy pomocy reakcji z surfaktantami (użyto: kationowego surfaktantu – chlorku cetylopirydyny, niejonowego – Tritonu-X oraz anionowego – laurylosiarczanu sodu). W optymalnych warunkach możliwe było usunięcie z roztworu nawet 94,5% jonów kadmu (węgiel modyfikowany chlorkiem cetylopirydyny). Nieco gorsze właściwości sorpcyjne wykazywał węgiel modyfikowany surfaktantem niejonowym – usunął 88,4% jonów kadmu oraz surfaktant kationowy (84%). Należy także dodać, iż najmniej efektywnym sorbentem wobec jonów kadmu był niemodyfikowany węgiel mezoporowaty, który był w stanie usunąć 68% jonów metalu z roztworu [53].

Także jony arsenu mogą być sukcesywnie adsorbowane przez mezoporowate węglowe sorbenty. Jednym ze sposobów usuwania jonów arsenu(III) jest metoda zaproponowana przez Gu wykorzystująca fakt silnego oddziaływania pomiędzy żelazem a jonami arsenu, dzięki któremu sorpcja zachodzi z wysoką wydajnością. W tym celu mezoporowaty węgiel, otrzymany na matrycy krzemionkowej MCM-48 impregnowano żelazem. Sorbent charakteryzował się wysoką pojemnością sorpcyjną dla jonów kadmu wynoszącą 5,96 mg/g [54, 55]. Li i współp. Efektywnie usuwali jony arsenu na mezoporowatym węglowym adsorbencie impregnowanym cząstkami tlenku żelaza [56].

Ukazały się także prace poświęcone adsorpcji uranu (VI) na uporządkowanych adsorbentach węglowych. Praca Wanga i wsp. porównuje efektywność procesu adsorpcji przeprowadzonego na surowym materiale CMK-3 oraz na materiale CMK-3 poddanym wcześniejszemu utlenieniu. W pracy przedstawione zostały zależności wydajności procesu usuwania uranu od wartości pH, stężenia metalu oraz czasu [57]. Pojemność sorpcyjna materiału CMK-5 (czystego oraz modyfikowanego) dla uranu została zbadana również przez Tiana i wsp.[58]

W 2009 roku ukazała się praca poświęcona adsorpcji jonów ołowiu przez utleniony mezoporowaty węgiel. Przedstawione wyniki mogą świadczyć o potencjalnym wykorzystaniu tego typu materiałów w procesach oczyszczania roztworów wodnych z jonów ołowiu [59].

4.2 Adsorpcja barwników

Mezoporowate materiały węglowe bez konieczności modyfikacji spełniają się najlepiej w roli sorbentów dla cząsteczek organicznych, na przykład barwników chemicznych obecnych powszechnie w ściekach przemysłowych. Jednym z takich barwników jest rozpuszczalny w wodzie oranż G. Barwnik ten posiada działanie toksyczne na organizmy żywe, dlatego ważne jest sukcesywne usuwanie tego związku ze ścieków poprodukcyjnych. Kaveh i wsp. adsorbowali ten barwnik na surowym węglu CMK-3. Stwierdzono iż równowaga procesu sorpcji osiągnięta została już po 60 minutach, a maksymalna pojemność sorpcyjna wyniosła 189 mg/g [60].

Możliwe jest także zastosowanie OMC do usuwania szeroko stosowanej w przemyśle tekstylnym zieleni malachitowej. Związek ten działa toksycznie na tkanki ssaków a jego kumulacja w organizmie przyczynia się do rozwoju raka nerek. Anbia i wsp. w celu usunięcia cząsteczek tego barwnika z roztworu wodnego użył węgla CMK-1 jako sorbentu. Warunki najefektywniejszej sorpcji dla zieleni malachitowej były następujące: pH zawierające się w granicach 7-9, w takich warunkach uzyskano sorpcję wynoszącą 476 mg/g węgla [61]. Yuan i wsp. z powo-

dzeniem sorbowali błękit metylenowy na sorbencie węglowym otrzymanym na bazie krzemionki SBA-15. Pojemność sorpcyjna węgla CMK-3 dla tego barwnika wynosiła 287 mg/g [62]. Praca autorstwa Hao i wsp. porównywała właściwości adsorpcyjne dwóch mezoporowatych materiałów: prętowego CMK-3 oraz rurkowego CMK-5 dla kilku barwników. Dla każdego z węgli badano potencjalną moc usuwania dla kilku powszechnie stosowanych barwników. Materiał CMK-5 posiadający unikalnie dużą powierzchnię właściwą, którą zawdzięcza rurkowej budowie okazał się znacznie skuteczniejszy w usuwaniu dużych cząsteczek barwników (pojemność sorpcyjna tego OMC zawierała się w granicach 700-1400 mg/g). Otrzymane wyniki były znacznie lepsze niż dla powszechnie dostępnych i przebadanych wcześniej adsorbentów. Zbadano również możliwość odzysku sorbentu usuwając z jego porowatej struktury cząsteczki barwnika poprzez ekstrakcję w etanolu (odzyskano 51% barwnika) lub wygrzewanie w 600˚C (odzyskano 77% barwnika). Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, iż węgiel CMK-5 może znaleźć zastosowanie jako efektywny sorbent dla barwników nawet przy ich dużych stężeniach w roztworach wodnych [63].

4.3 Adsorpcja biomolekuł

Obecnie, największe zainteresowanie budzi potencjalne wykorzystanie mezoporowatych materiałów węglowych jako sorbentów dla biomolekuł [64-71]. Mezoporowate materiały węglowe dzięki dość dużemu rozmiarowi porów, który można dodatkowo w łatwy sposób „zaprojektować" są odpowiednie dla wiązania dużych, organicznych cząsteczek, w tym cząsteczek biologicznie czynnych. Dzięki temu możliwe jest zastosowanie tych materiałów w biotechnologii, technologii medycznej, technologii żywienia, katalizie enzymatycznej, budowie biosensorów czy przemyśle farmaceutycznym. Ważne jest, aby wybrany sorbent odznaczał się strukturą zawierającą odpowiednio dobrane rozmiary pory, posiadał odpowiednie grupy funkcyjne oraz pożądany stopień hydrofobizacji. Jeżeli rozmiar porów użytego sorbentu będzie mniejszy od rozmiarów średnicy biomolekuły wówczas oddziaływanie adsorbat-adsorbent wystąpi na zewnętrznej powierzchni sorbentu, będzie więc słabe i niestabilne. W przypadku gdy średni rozmiar porów jest większy od rozmiaru adsorbowanej cząsteczki zachodzi możliwość penetracji kanałów mezoporów co zaowocuje trwalszym wiązaniem molekuły. Także natura oddziaływania pomiędzy porowatym adsorbentem a substancją adsorbowaną odgrywa ważną rolę: jeżeli następuje sorpcja fizyczna sorbatu (na zasadzie występowania wiązania wodorowego, oddziaływań hydrofobowych lub elektrostatycznych) skutkuje to najczęściej nietrwałym połączeniem, natomiast wystąpienie wiązań kowalencyjnych sprzyja trwałości procesu sorpcji. Sorbenty węglowe dzięki swej hydrofobowej naturze oraz braku ładunku powierzchniowego są lepszymi sorbentami np. dla enzymów niż mezoporowate krzemionki, których silanolowa grupa może oddziaływać w sposób elektrostatyczny z resztami aminokwasów [64].

Lizozym jest jednym z enzymów, który był sorbowany na węglach CMK-3 oraz CMK-1. Miyahara i wsp. badali adsorpcję tego niewielkiego globularnego białka o właściwościach enzymatycznych (rozkład peptydoglikanu ścian bakteryjnych) z roztworów o różnym pH (6,5-12). Badania wykazały, iż ilość związanego enzymu zależna była od wartości pH (maksymalna wartość zaadsorbowanego białka przypadała na pH w okolicach punktu izoelektrycznego lizozymu) oraz od rozmiaru porów sorbentu [65, 66]. Także same aminokwasy mogą być w łatwy sposób sorbowane przy użyciu mezoporowatych sorbentów węglowych. Vinu i wsp. badali wydajność procesu adsorpcji L-histydyny z roztworów o różnym pH na kilku typach materiałów porowatych (z uwzględnieniem mezoporowatej krzemionki SBA-15 oraz zbudowanego na jej matrycy węgla CMK-3, a także zwykłego węgla aktywnego). Interpretacja wyników wykazała, iż najefektywniejszym sorbentem spośród przeanalizowanych był węgiel CMK-3, którego pojemność sorpcyjna wyniosła 1350 μg/g sorbentu. Pojemość sorpcyjna SBA-15 natomiast oka-

zała się być aż dwunastokrotnie niższa. Fakt ten można wytłumaczyć występowaniem oddziaływań hydrofobowych pomiędzy łańcuchem aminokwasu a powierzchnią węglowego adsorbentu (analiza wyników badania adsorpcji/desorpcji azotu wskazywała na ścisłe przyleganie aminokwasu do powierzchni węgla CMK-3) [67].

Przeprowadzono również udane próby wykorzystania mezoporowatych uporządkowanych materiałów węglowych w celu sorpcji witamin. Grupa badawcza pod kierownictwem Wanga zaproponowała wiązanie witaminy B12 na drodze oddziaływania z węglem CMK-5 o rurkowej strukturze, który dzięki charakterystycznej i unikalnej budowie oraz dużej powierzchni właściwej wykazywał dużą pojemność sorpcyjną dla witaminy, a uzyskane rezultaty okazały się znacznie lepsze niż w przypadku użycia komercyjnie dostępnych węgli aktywnych. Przeanalizowano również przebieg uwalniania związanej przez CMK-5 witaminy do sztucznie sporządzonego płynu ustrojowego – zaadsorbowana witamina wykazywała wolne uwalnianie co może przemawiać za potencjalnym wykorzystaniem tego typu OMC w szeroko pojmowanym przemyśle farmaceutycznym [68]. Zmodyfikowane węgle (modyfikacja powierzchni przy pomocy polimetakrylanu metylu) CMK-3 oraz CMK-1 porównano z ich niezmodyfikowanymi materiałami pierwotnymi w kontekście zdolności sorpcyjnych dla tej samej witaminy w pracy Guo i wsp. [69]

Uporządkowane mezoporowate węgle CMK-1 oraz CMK-3 zostały wykorzystane przez Hartmanna jako sorbenty wiążące witaminę E z roztworów n-butanolowgo lub n- heptanolowego. Zaobserwowano zależność sorpcji biomolekuły od użytego rozpuszczalnika (lepsze rezultaty uzyskano dla mniej polarnego n-heptanu) oraz od rozmiarów średnicy porów użytego węgla (większa wydajność procesu została zaobserwowana w przypadku sorbentu CMK-3). Pojemność sorpcyjna dla węgla CMK-3 wyniosła 5,94 mmol/g, dla węgla CMK-1 5,01 mmol/g natomiast dla mikroporowatego węgla aktywnego 4,1 mmol/g [70]. Vinu i wsp. przedstawili w swojej pracy adsorpcji cytochromu C na powierzchni węgla CMK-3 oraz na materiałach krzemionkowych: MCM-41 oraz SBA-15. Maksimum adsorpcji dla wegla CMK-3 wyniosło 18,5 μmol/g, dla porównania wartość ta dla MCM-41 wyniosła tylko 1,7 μmol/g a dla SBA-15 6,8 μmol/g [71]. Powyższe przykłady mogą świadczyć o dużym potencjale mezoporowatych materiałów węglowych w dziedzinie sorpcji związków biologicznie czynnych. Adsorpcja biomolekuł na tego rodzaju sorbentach cechuje się szybką kinetyką oraz wysoką wydajnością, a pojemności sorpcyjne mezoporowatych węglowych sorbentów są często większe niż w przypadku mezoporowatych krzemionek.

5. Zastosowanie mezoporowatych materiałów węglowych w katalizie

Obecnie zdecydowana większość procesów chemicznych, zachodzących w różnych gałęziach przemysłu przebiega z użyciem katalizatorów. Jest to podyktowane względami ekonomicznymi jak również rosnącą tendencją do wykorzystywania zasad tak zwanej „zielonej" chemii. Pod względem katalitycznym szczególnie duże zainteresowanie budzą nanocząstki metali. Niestety ich wysoka niestabilność termiczna oraz skłonność do spiekania ogranicza znacznie ich swobodne wykorzystanie. Aby w sposób efektywny wykorzystywać tego typu katalizatory potrzebny jest materiał bazowy pełniący funkcję stabilizatora oraz nośnika. W tej roli dobrze spełniają się uporządkowane mezoporowate materiały węglowe ze względu na swą stabilność, odporność termiczną, dużą powierzchnię właściwą, łatwość w modyfikacji, niską cenę oraz czystość chemiczną. W przypadku zastosowania OMC jako nośnika bardzo ważny jest także wysoki stopień uporządkowania materiału, zapewniający równomierną dyspersję katalizatora, a także występowanie porów o rozmiarach mieszczących się w granicach 2-50 nm. Cząstki katalizatora nie blokują w tym przypadku ujść porów co umożliwia swobodną pe-

netrację przez reagenty w katalizowanej reakcji. OMC znalazły zastosowanie jako nośniki takich metali szlachetnych jak: platyna, ruten oraz pallad [72-78].

5.1 Zastosowanie OMC jako nośników dla nanocząstek platyny

Solgado i wsp. wykorzystali katalizator platynowy osadzony na nośniku w postaci mezoporowatego uporządkowanego materiału węglowego CMK-3 w reakcjach utlenienia tlenku węgla oraz metanolu. Przed naniesieniem katalizatora na węglowy nośnik konieczne było wstępne utlenienie jego powierzchni w celu [72]. Alternatywną metodę osadzania nanocząstek platyny na uporządkowanym mezoporowatym węglu przedstawił Zhou i wsp. Metoda ta opierała się na poprawie zwilżalności OMC poprzez dodanie do materiału węglowego roztworu surfaktantu kationowego – CTAB, co ulepszyło jeszcze dyspersję katalizatora wewnątrz porowatego nośnika. Tak osadzony katalizator znalazł zastosowanie w procesie elektroutlenienia wodoru [73]. Także w konwersji nitrobenzenu do p-aminofenolu wykorzystany został z powodzeniem katalizator platynowy osadzony na OMC, co zostało przedstawione w pracy Mina i wsp. Platyna została osadzona na węglu CMK-3 oraz CMK-1 a także dla porównania na węglu aktywnym. Ze względu na wysoki stopień dyspersji metalu mezoporowaty nośnik okazał się znacznie lepszy od węgla aktywnego pod względem efektywności katalizy [74]. Ambrosio z powodzeniem zastosowała nanocząstki platyny naniesione na węgiel CMK-3 w roli katalizatora w procesie redukcji tlenu w ogniwach paliwowych zawierających polimerowy elektrolit [75].

5.2 Zastosowanie OMC jako nośników dla nanocząstek palladu

Obecnie trwają próby zastępowania drogich katalizatorów platynowych tańszymi nanocząstkami palladu co niesie za sobą badania nad skutecznym nanoszeniem tego metalu na różnego typu nośnikach – w tym uporządkowanych mezoporowatych węglach. W celu hydrogenacji β-sisterolu do β-siostanolu Chen i wsp. wykorzystali katalizator palladowy naniesiony na OMC oraz dla porównania wydajności procesu nanocząstki palladu osadzone na węglu aktywnym. Ze względu na większą średnicę porów skuteczniejszy okazał się mezoporowaty nośnik [76]. Proces utwardzania olejów roślinnych może być katalizowany przez nanocząstki trzech metali: palladu, niklu oraz miedzi. Niestety nanocząstki niklu oraz miedzi mają tendencję do rozpadu w oleju co skutkuje otrzymaniem soli odpowiedzialnych za utlenianie i powstanie toksycznych produktów. Simakova w celu uwodornienia olejów wykorzystała nanocząstki palladu osadzone na OMC. Wysoce uporządkowany, porowaty materiał zapewniał doskonałą dyspersję palladu, dzięki czemu użycie dużej ilości katalizatora było niepotrzebne [77].

5.3 Zastosowanie OMC jako nośników dla nanocząstek rutenu

Uporządkowane mezoporowate materiały węglowe stanowią także nośnik dla nanocząstek rutenu. Kobayoshi opublikował wyniki badań dla reakcji hydrolizy celulozy katalizowanej rutenem osadzonym na węglach CMK-1 oraz CMK-3. Wyniki otrzymane dla OMC porównano z wynikami uzyskanymi dla innych nośników: węgla aktywnego, fullerenów oraz sadzy, a ich interpretacja wykazała, iż największa wydajność reakcji zachodziła w przypadku wykorzystania węgli mezoporowatych – w tym przypadku sam nośnik katalizuje rozkład celulozy do oligosacharydów, ruten natomiast katalizuje reakcję rozkładu oligosacharydów do glukozy [78].

5.4 Inne przykłady wykorzystania OMC w katalizie

Zastosowanie OMC w katalizie nie ogranicza się bynajmniej do wykorzystania ich tylko w roli nośników dla nanocząstek metali. Modyfikowane OMC są także efektywnymi katalizatorami w przypadku katalizy kwasowej. Przykładem jest węgiel CMK-5 funkcjonalizowany grupami sulfonowymi (poprzez ich kowalencyjne związanie). CMK-5/SO_3H używany był w katalizowaniu reakcji estryfikacji kwasu octowego etanolem. Porównując tak otrzymany katalizator z analogicznym, lecz powstałym na bazie uporządkowanej mezoporowatej krzemionki okazało się, iż węglowy katalizator jest stabilniejszy i odporniejszy na procesy hydrolizy. Katalizator ten nie traci także swej aktywności po jednokrotnym użyciu [79]. OMC z wbudowanymi grupami sulfonowymi były także z powodzeniem wykorzystywane przy procesie produkcji paliwa typu biodiesel. Możliwe było w tym przypadku kilkukrotne wykorzystanie tego samego katalizatora [80]. Sulfonowane uporządkowane materiały węglowe znalazły również zastosowanie jako katalizatory reakcji estryfikacji kwasów tłuszczowych – wysoka aktywność katalityczna tego katalizatora obserwowana była nawet po kilkukrotnym jego użyciu [81].

Podsumowanie

Od momentu odkrycia mezoporowatych materiałów węglowych obserwowany jest stały wzrost zainteresowania tą grupą materiałów. Dzięki swoim wyjątkowym właściwościom takim jak m.in. duża powierzchnia właściwa, duża objętość porów, stabilność chemiczna, uniwersalność syntezy oraz łatwość modyfikacji mezoporowate materiały węglowe są coraz częściej testowane w wielu zastosowaniach, z których dużą część opisano w niniejszej pracy.

Potencjalne zastosowania tych materiałów obejmują przede wszystkim procesy adsorpcyjne i katalityczne, produkcję ogniw paliwowych i materiałów elektrodowych czy magazynowanie nośników energii (metan, wodór). Materiały te zostały także przetestowane w ogniwach paliwowych, np. w procesie utleniania metanolu, jako materiały elektrodowe, czy wypełnienia chromatograficzne. Powyższe przykłady pokazują jak szeroki może być obszar wykorzystania tego typu materiałów już w niedalekiej przyszłości. Warto wspomnieć, iż pomimo znacznego postępu w dziedzinie syntezy i charakterystyki uporządkowanych mezoporowatych węgli badania nad tymi strukturami powinny być nadal – i zdaniem autorów z pewnością będą – kontynuowane w przyszłości.

Podziękowanie

Autorzy pragną podziękować Narodowemu Centrum Nauki za finansowanie badań nad nanoporowatymi uporządkowanymi materiałami węglowymi w ramach grantu N N204 272639.

Literatura

[1] R.C. Bansal, M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*, Taylor & Francis Group, Florida, 2005
[2] F. Çeçen, in: Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment (F. Çeçen, Ö. Aktaş, Eds.), Wiley-VCH, 2011, p. 1
[3] T.H. Usmani, M.T. Motan, A.H.K. Yousufzai, *J. Chem. Soc. Pak.*, **22** (2000) 7
[4] A. Dąbrowski, in: *Studies in Surface Science and Catalysis* (A. Dąbrowski, Ed.), Vol. 120, *Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection*, Vol. I, *Applications in Industry*, 1999, p. 3
[5] http://www.calgoncarbon.com/about/CCCHistoricTimeline.html
[6] K.S.W. Sing, *Carbon*, **27** (1989) 5
[7] H.P. Boehm, *Carbon*, **40** (2002) 145

[8] T. Borowiecki, J. Kijeński, J. Machnikowski, M. Ściążko, *Czysta energia, produkty chemiczne i paliwa z węgla – ocena potencjału rozwojowego*, IChPW, Zabrze, 2008
[9] T.J. Barton, L.M. Bull, W.G. Klemperer, D.A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P.A. Monson, G. Pez, G.W. Scherer, J.C. Vartuli, O.M. Yaghir, *Chem. Mater.,* **11** (1999) 305
[10] H.C. Foley *Micropor. Mesopor. Mater.,* **4** (1995) 407
[11] P.L. Walker, Jr, L.G. Austin, S.P. Nandi, in: *Chemistry and Physics of Carbon* (P.L. Walker, Ed.), Vol. 2, Marcel Dekker, New York, 1966
[12] M. Inagaki, *New Carbons: Control of Structure and Functions,* Elsevier, Amsterdam, 2000
[13] R. Bacon *J. Appl. Phys.*, **31** (1960) 283
[14] J. Choma, M. Jaroniec, M. Kloske, A. Zawiślak, *Ochr. Śr.*, **30** (2008) 3
[15] D. Dar, V. Gaur, N. Verma, *Carbon,* **42** (2004) 2949
[16] K. Kadirvelu, C. Faur-Brasquet, P. Le Cloirec, *Langmuir*, **16** (2000) 8404
[17] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature*, **318** (1985) 162
[18] S. Iijima, *Nature* **354** (1991) 56
[19] H.W. Zhu, C.L. Xu, D.H. Wu, B.Q. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan, *Science,* **296** (2002) 884
[20] M. Cinke *et al*., *Chem. Phys. Lett.,* **365** (2002) 69
[21] C.M. Yang *et al*., *Nano Lett.,* **2** (2002) 385
[22] E. Dujardin, T.W. Ebbsen, H. Hiura, K. Tanigaki, *Science*, **265** (1994) 1850
[23] M. Eswaramoorthy, R. Sen, C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Lett*., **304** (1999) 207
[24] S. Santucci *et al*., *J. Chem. Phys.,* **119** (2003) 10904
[25] M. Cinke *et al*., *Chem. Phys. Lett.,* **376** (2003) 761
[26] T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, **359** (1992) 710
[27] A. Stein, Z. Wang, M. Fierke, *Adv. Mater.* **21** (2009) 265
[28] J. Choma, M. Jaroniec, A. Zawiślak, *Wiad. Chem.*, **61** (2008) 373
[29] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B,* **103** (1999) 7743
[30] J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S.M. Oh, K.B. Kim, *Chem. Commun.,* (1999) 2177
[31] J. Choma, M. Jaroniec, *Ochr. Śr.*, **2** (2007) 3
[32] S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.,* **122** (2000) 10712
[33] R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, T. Tsubakiyama, O. Terasaki, in: *Studies in Surface Science and Catalysis* (A. Galarneau, F. Fajula, F. Di Renzo, J. Vedrine, Eds.), Vol. 135, *Zeolites and Mesoporous Materials at the dawn of the 21st century*, Proceedings of the 13th International Zeolite Conference, Montpellier, 2001, p. 150
[34] J. Choma, M. Jaroniec, A. Jedynak, *Ochr. Śr.,* **4** (2003) 13
[35] S. Han, T Hyeon, *Chem. Commun.,*(1999) 1955
[36] Z. Li, M. Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.,***21** (2001) 9208
[37] J. Choma, M. Jaroniec, A. Zawiślak, J. Górka, *Ochr. Śr.,* **31** (2009) 3
[38] J. Jang, B. Lim, *Adv. Matter.,***14** (2002) 1390
[39] C. Liang, S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.,***128** (2006) 5316
[40] L. Calvillo. M.J. Lazaro, E. Garcia- Bordeje, R. Moliner, P.L. Cabot, I. Esparbe, E. Pastor, J.J. Quinatana., *J. Power Sources*, **169 (**2007) 59
[41] B.K. Pradhan, N.K. Sandle, *Carbon*, **37** (1999) 1323
[42] P.A. Bazuła, A. Lu, J. Nitz, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **108** (2008) 266
[43] S. Jun, M. Choi, S. Ryu, H. Lee, R. Ryoo, *Studies in Surface Science and Catalysis* (S.E. Park, R. Ryoo, W.S. Ahn, C.W. Lee, J.S. Chang, Eds.), Vol. 146, *Nanotechnology in Mesostructured Materials*, Elsevier, 2003, pp 37-40
[44] J.-J. Nitz, *Synthesis and functionalization of ordered mesoporous carbons for catalytic applications*, PhD Thesis, Bochum, 2009
[45] Z. Wu, P.A. Webley, D. Zhao, *Langmuir*, **25** (2010) 10277
[46] D.P. Sawant, J. Justus, A. Vinu, *Nanopor. Mater.*, 313-322
[47] A. Vinu, K. Z. Hossian, P. Srinivasu, M. Miyahara, S. Anadan, N. Gokulakrishan, T. Mori, K. Ariga, V.V. Balasubramanian, *J. Mater. Chem*., **17** (2007) 1819
[48] A. Lu, W. Li, N. Muratova, B. Spliethoff, F. Schüth, *Chem. Commun*., (2005) 5184
[49] Y. Shin, G.E. Fryxell, W. Um, K. Parker, S.V. Mattigod, R. Skaggs, *Adv. Funct. Mater.,* **17** (2007) 2897
[50] M. Anbia , S. Amirmahmoodi, *Arabian J. Chem.,* in press, doi: 10.1016/j.arabjc.2011.04.004
[51] J. Zhu, J. Yang J. B. Deng, *J. Hazard. Mater.,* **166** (2009) 866

[52] G. Zolfaghari, A. Sari, M. Anbia,, H. Younesi, S. Amirmahmoodi, A.G. Nazari, *J. Hazard. Mater.,* **192** (2011) 1046
[53] A. Yazdankhah, S.E. Moradi, S. Amirmahmoodi, M. Abbasian , S. Esmaeily Shoja, *Micropor. Mesopor. Mater.,* **133** (2010) 45
[54] Z. Gu, B. Deng, *Environ. Eng. Sci.* **24** (2007) 113
[55] Z. Gu, B. Deng, *Appl. Organometal. Chem*., **21** (2007) 750
[56] X. Li, L. Li, R. Lee, przedstawiono na *AIChE Annual Meeting,* Conference Proceedings, Salt Lake City, 2007
[57] Y.Q. Wang, Z.B. Zhang, Y.H. Liu, X.H. Cao, Y.T. Liu, Q. Li, *Chem. Eng. J.,* **198-199** (2012) 246
[58] G. Tian, J. Geng, Y. Jin, C. Wang, S. Li, Z. Chen, H. Wang, Y. Zhao, S. Li, *J. Hazard. Mater.,* **190** (2011) 442
[59] M.J. Baniamerian, S.E. Moradi , A. Noori, H. Salahi, *Appl. Surf. Sci.* **256** (2009) 1347
[60] A. Kaveh, G. A. Behdad, H. A. K. Amirhossein, *J. Inorg. Mater.,* **27** (2012) 660
[61] M. Anbia, A. Ghaffari, *J. Iran. Chem. Soc.,* **8** (2011) 67
[62] X. Yuan, S.P. Zhuo, W. Xing, H.Y. Cui, X.D. Dai, Z.F. Yan, *J. Colloid Interface Sci.,* **310** (2007) 83
[63] G.P. Hao, W.C. Li, S. Wang, S. Zhang, A.H. Lu, *Carbon,* **48** (2010) 3330
[64] A. Vinu, M. Miyahara, V. Sivamurugan, T. Mori, K. Ariga, *J. Mater. Chem.,* **15** (2005) 5122
[65] M. Miyahara, A. Vinu, T. Nakanishi, K. Ariga, *Japanese J. Polym. Sci. Tech.,* **61** (2004) 623
[66] A. Vinu, M. Miyahara, K.Z. Hossain, T. Nakanishi, K. Ariga, in: *Studies in Surface Science and Catalysis* (A. Sayari, M. Jaroniec, Eds.), Vol. 156, *Nanoporous Materials IV*, Proceedings of the 4th International Symposium on Nanoporous Materials, Ontario, 2005, p. 637
[67] A. Vinu, K.Z. Hossain, G.S. Kumar, K. Ariga, *Carbon,* **44** (2006) 530
[68] X.R. Wang, G.P. Hao, A.H. Lu, W.C. Li, *Acta Phys. Chim. Sin*., **27** (2011) 2239
[69] Z. Guo, G. Zhu, B. Gao, D. Zhang, G. Tian, Y. Chen, W. Zhang, S. Qiu, *Carbon,* **43** (2005) 2344
[70] M. Hartmann, A. Vinu, G. Chandrasekar, *Chem. Mater.,* **17** (2005) 829
[71] A. Vinu, C. Streb, V. Murugesan, M. Hartmann, *J. Phys. Chem. B,* **107** (2003) 8297
[72] J.R.C. Salgado, J.J. Quintana, L. Calvillo, M.J. Lazaro, P.L. Cabot, I. Esparbe, E. Pastor, *Phys. Chem. Chem. Phys.,* **10** (2008) 6796
[73] J.H. Zhou, J.P. He, Y.J. Ji, W.J. Dang, X.L. Liu, G.W. Zhao, C.X. Zhang, J.S. Zhao, Q.B. Fu, H.P. Hu, *Electrochim. Acta,* **52** (2007) 4691
[74] K.I. Min, J.S. Choi, Y.M. Chung, W.S. Ahn, R. Ryoo, P. K. Lim, *Appl. Catal. A: Gen.,* **337** (2008) 97
[75] E.P. Ambrosio, C. Francia, M. Manzoli, N. Penazzia, P. Spineli, *Int. J. Hydrogen Energy,* **33** (2008) 3142
[76] H. Chen, L. Dai, J. Xie, Z. Bai, M. Jia, J. Shen, *Chin. J. Catal.,* **32** (2011) 1777
[77] I. Simakova, I. Deliy, O. Simakova, A. Simakov, D. Murzin, *Science of Central Asia,* **1** (2010) 24
[78] H. Kobayashi, T. Komanoya, K. Hara, A. Fukuoka, *ChemSusChem,* **3** (2010) 440
[79] X. Wang, R. Liu, M.M. Waje, Z. Chen, Y. Yan, K.N. Bozhilov, P. Feng, *Chem. Mater.,* **19** (2007) 2395
[80] R. Liu, X. Wang, X. Zhao, P. Feng, *Carbon,* **46** (2008) 1664
[81] L. Peng, A. Philippaerts, X. Keb, J. Van Noyen, F. De Clippel, G. Van Tendeloob, P.A. Jacobs, B.F. Sels, *Catal. Today,* **150** (2010) 140

JOANNA GOŚCIAŃSKA, ROBERT PIETRZAK

**Pracownia Chemii Stosowanej, Wydział Chemii,
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
w Poznaniu, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań
asiagosc@amu.edu.pl, pietrob@amu.edu.pl**

Rozdział 9

KATALITYCZNE PROCESY UTLENIANIA W FAZIE CIEKŁEJ Z WYKORZYSTANIEM NADTLENKU WODORU

Streszczenie

Reakcje katalitycznego utleniania w fazie ciekłej są bardzo popularne zarówno w technologii organicznej, jak i nieorganicznej. Ze względu na liczne restrykcje związane z ochroną środowiska, dotychczas szeroko stosowane nieorganiczne utleniacze takie jak MnO_2, CrO_3, $KMnO_4$ i $K_2Cr_2O_7$ zastępowane są przez nadtlenek wodoru. Nazywany powszechnie eko- logicznym utleniaczem - H_2O_2 może utleniać związki organiczne z wydajnością atomową równą 47%, a co najważniejsze jest stosunkowo tani i dostępny w skali miliona ton.

Niniejszy artykuł przedstawia mechanizmy reakcji utleniania w fazie ciekłej przy użyciu nadtlenku wodoru, a także przegląd różnych czynników wpływających na przebieg tego typu procesów. Dodatkowo omówiono najczęściej stosowane katalizatory reakcji utleniania węglowodorów nienasyconych przy zastosowaniu H_2O_2.

1. Wprowadzenie

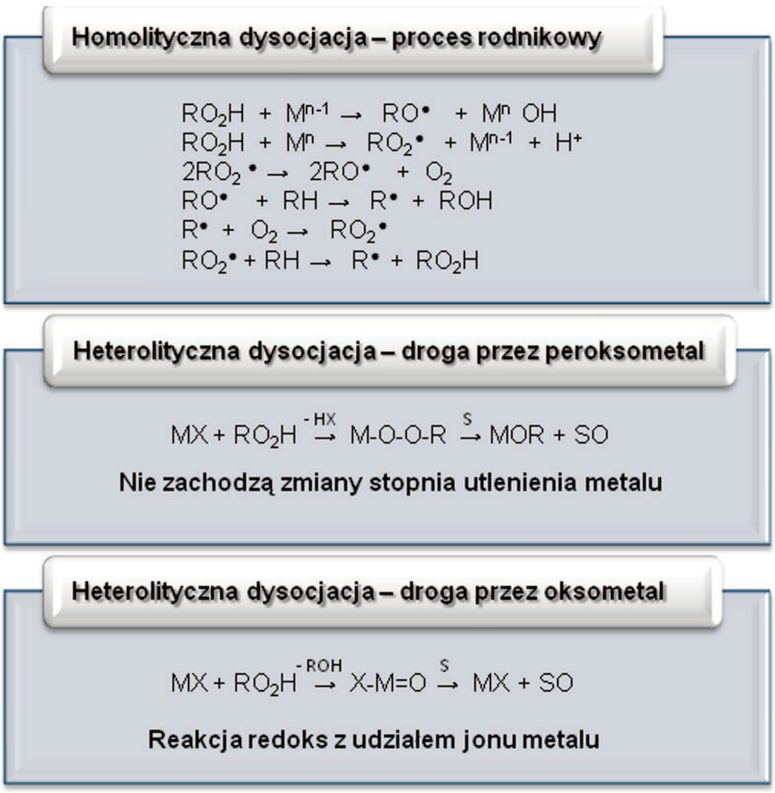
W ostatnich latach szczególnie dużo uwagi poświęca się katalitycznym procesom usuwania niekorzystnych skutków produkcji przemysłowej i sposobu życia we współczesnej cywilizacji. Została rozwinięta strategia zrównoważonego rozwoju, która zapewni trwałą równowagę pomiędzy koniecznym zaspokajaniem potrzeb społeczno-ekonomicznych ludzkości, a wymogami szeroko pojętej ochrony środowiska [1]. Idea ta dała początek licznym programom pochodnym wprowadzającym zasady nowych metod produkcji w postaci czystych (zielonych) technologii przyjaznych środowisku. Podstawą zielonej chemii jest projektowanie procesów i produktów chemicznych w taki sposób, aby zredukować lub wyeliminować zastosowanie i tworzenie niebezpiecznych substancji. Zielone technologie mogą być rozwijane zarówno przez użycie alternatywnych surowców, reagentów, rozpuszczalników, jak również zwiększanie kontroli procesów i zastosowanie nowych katalizatorów [1]. Bardzo ważnymi miarami potencjalnego wpływu procesów chemicznych na środowisko jest czynnik E, definiowany jako stosunek masy odpadów do pożądanych produktów, oraz czynnik wykorzystania atomu, obliczany przez podzielenie

masy cząsteczkowej żądanego produktu przez sumę mas cząsteczkowych wszystkich substancji otrzymanych w równaniu stechiometrycznym [2,3]. Czynnik E najwyższą wartość przyjmuje dla produkcji farmaceutyków i wysokowartościowych chemikaliów (z ang. *fine chemicals*) [4]. *Fine chemicals* są wielofunkcyjnymi cząsteczkami o wysokiej temperaturze wrzenia. Z powodu niestabilności chemicznej muszą być otrzymywane w fazie ciekłej w niskich temperaturach. Zazwyczaj są to procesy złożone i dużą rolę odgrywa tu chemio-, regio- i stereoselektywność. Szczególne miejsce w tym obszarze zajmują katalityczne procesy utleniania. Wśród tych procesów utlenianie w fazie ciekłej nadtlenkiem wodoru odgrywa bardzo ważną rolę. Zastosowanie H_2O_2, jest przyjazną środowisku alternatywą w stosunku do tradycyjnych procesów utleniania wykorzystywanych w przemysłowych syntezach organicznych przebiegających przy użyciu nieorganicznych utleniaczy takich jak MnO_2, CrO_3, $KMnO_4$ i $K_2Cr_2O_7$ w stechiometrycznych ilościach. Nadtlenek wodoru nazywany jest powszechnie ekologicznym utleniaczem, ponieważ produktem ubocznym reakcji, w których bierze udział jest tylko woda. H_2O_2 może utleniać związki organiczne z wydajnością atomową równą 47%, ponadto jest stosunkowo tani i dostępny w skali miliona ton [5].

Przedmiotem niniejszej pracy jest przedstawienie mechanizmów reakcji utleniania w fazie ciekłej przy użyciu nadtlenku wodoru i innych nadtlenków organicznych, a także przegląd różnych czynników wpływających na przebieg tego typu procesów. Dodatkowo omówiono najczęściej stosowane katalizatory reakcji utleniania węglowodorów nienasyconych m. in. cykloheksenu oraz styrenu przy zastosowaniu H_2O_2.

2. Mechanizmy reakcji utleniania w fazie ciekłej

Nadtlenek wodoru oraz nadtlenki organiczne są najczęściej stosowanymi utleniaczami w katalitycznych, heterogenicznych procesach utleniania. W zależności od sposobu ich dysocjacji proponowane są trzy mechanizmy reakcji utleniania w fazie ciekłej (rys. 1) [6].



Rys. 1. Mechanizmy utleniania w fazie ciekłej [6].

Homolityczna dysocjacja zachodzi poprzez wolnorodnikowy mechanizm, w którym aktywna forma metalu uczestniczy w rozerwaniu wiązania O-O w nadtlenku wodoru z utworzeniem rodników $^{\bullet}OH$, będących produktami pośrednimi w homo lub heterolitycznych procesach przenoszenia tlenu. Heterolityczna dysocjacja przebiega z udziałem formy okso- lub peroksometalu jako aktywnego utleniacza [6,7]. Liczne badania wykazały, że w wielu przypadkach zarówno droga homolityczna, jak i heterolityczna prowadzi do powstawania tych samych produktów reakcji. Utlenianie z udziałem peroksometalu zachodzi wówczas, gdy metal posiada najwyższy stopień utlenienia, jest kwasem Lewisa i słabym utleniaczem (np. Mo(VI), W(VI), Ti(IV), Nb(V)) [6-8]. Warto zaznaczyć, że w procesie tym nie następuje zmiana stopnia utlenienia metalu podczas katalitycznego cyklu. Typowymi przykładami reakcji zachodzących poprzez peroksometal są: epoksydacja olefin, sulfoksydacja, utlenianie związków zawierających azot [6]. Silne utleniacze np. Cr(VI), Mn(III), Co(III), Fe(III) biorą udział w utlenianiu tworząc oksometal. Prowadzą one do homolitycznego rozkładu nadtlenku wodoru. Struktura nośnika katalizatora oraz otoczenie metalu wpływa także w pewnym stopniu na rodzaj mechanizmu reakcji. Niekiedy zdarza się, że dla tych samych procesów w obecności różnych katalizatorów występują różnorodne mechanizmy utleniania.

3. Czynniki wpływające na przebieg reakcji utleniania w fazie ciekłej

Na przebieg procesów utleniania w fazie ciekłej zasadniczy wpływ mają [6,7]:

- rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika,
- redukowalność składnika aktywnego,
- wymywanie składnika aktywnego
- hydrofobowość katalizatora,
- efekty dyfuzyjne.

Wszystkie te czynniki zostały pokrótce omówione w kolejnych podrozdziałach.

3.1. Rodzaj rozpuszczalnika

Rozpuszczalnik jest nie tylko środowiskiem, w którym cząsteczki substancji rozpuszczonej mogą się poruszać i zderzać, ale bierze on również udział w każdej przebiegającej reakcji. Liczne badania wykazały, że rozpuszczalniki protyczne uczestniczą w elementarnym etapie utleniania w fazie ciekłej. W reakcji epoksydacji 1-pentenu z udziałem tytanosilikalitu jako katalizatora, w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika, aktywność zmniejsza się zgodnie z szeregiem [9]:

$$CH_3OH > C_2H_5OH > t\text{-BuOH}.$$

Tak silny efekt rozpuszczalnikowy tłumaczy się bezpośrednim zaangażowaniem rozpuszczalnika w podstawowy etap reakcji. Reakcja przebiega z utworzeniem aktywnych hydro-peroksokompleksów skoordynowanych poprzez pięcioczłonowy pierścień z rozpuszczalnikiem.

Natura rozpuszczalnika może mieć także wpływ na selektywność reakcji przez modyfikację powierzchni katalizatora [6,10]. W epoksydacji cykloheksenu z udziałem mezoporowatych sit molekularnych typu MCM-41 modyfikowanych niobem przy zastosowaniu różnych rozpuszczalników konwersja zmieniała się w następującym szeregu:

$$CH_3OH > \text{aceton} > \text{acetonitryl} > t\text{-BuOH};$$

selektywność do epoksydu:

$$\text{acetonitryl} > \text{aceton} > CH_3OH \approx t\text{-BuOH}$$

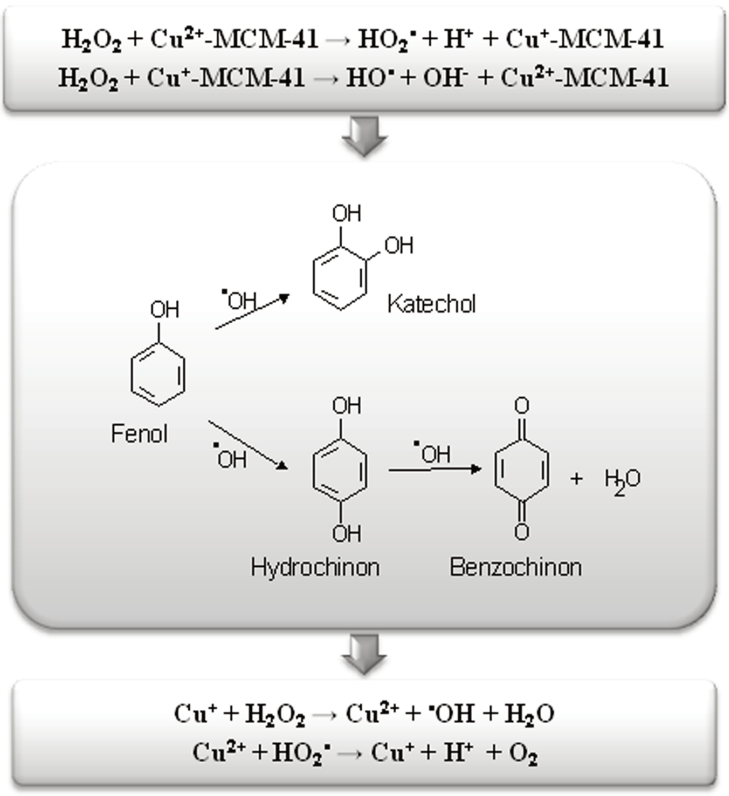
a selektywność do diolu:

$$CH_3OH > t\text{-BuOH} > \text{aceton}.$$

Stąd też można wnioskować, że protyczne rozpuszczalniki powodują wzrost kwasowości powierzchni katalizatora ułatwiając otwarcie pierścienia epoksydowego, co prowadzi do wzrostu selektywności do diolu [10]. Najniższa aktywność w *t*-BuOH wynika z efektu dyfuzji dużych cząsteczek rozpuszczalnika.

3.2. Redukowalność składnika aktywnego

W przypadku reakcji utleniania z udziałem formy perokso nie następuje zmiana stopnia utlenienia metalu, w związku z czym redukowalność nie odgrywa tutaj znaczącej roli. Inaczej jest w drodze zachodzącej przez oksometal i mechanizmie rodnikowym [6]. Przykładem może być reakcja selektywnego utleniania fenolu prowadzona przy zastosowaniu katalizatora Cu/MCM-41 w roztworze wodnym oraz w acetonitrylu [11]. W pierwszym etapie reakcji materiał Cu/MCM-41 oddziałuje z H_2O_2 tworząc formy $HO^{\bullet}$ i $HO_2^{\bullet}$ przez mechanizm redoksowy (rys. 2). Hydrochinon i katechol są następnie otrzymywane w równoległych procesach, wymagających ataku rodników $HO^{\bullet}$ na pierścień aromatyczny. Benzochinon może tworzyć się w wyniku kolejnego etapu utleniania hydrochinonu. W reakcji zaobserwowano zależność selektywności od rodzaju zastosowanej w preparatyce katalizatora soli miedzi. Materiały impregnowane octanem miedzi prowadzą do tworzenia się para produktu – hydrochinonu, podczas gdy materiały otrzymane przy użyciu azotanu miedzi(II) wykazują selektywność do orto produktu - katecholu. Może to być również związane z efektem kształtoselektywnym spowodowanym poprzez większą cząsteczkę soli octanu, która zmniejszała rozmiary porów w mezoporowatym sicie molekularnym typu MCM-41 [11].



Rys. 2. Mechanizm selektywnego utleniania fenolu z udziałem Cu/MCM-41 [11].

3.3. Wymywanie składnika aktywnego

W przypadku procesów utleniania prowadzonych w fazie ciekłej, poważnym problemem jest szybki proces wymywania jonów metali z katalizatorów stałych. Niewielka ilość wymytego metalu może mieć znaczący wpływ na przebieg reakcji, często powodując, że wnioski wysunięte na podstawie charakterystyki fizykochemicznej katalizatorów stają się nieważne. Wymywanie jest rezultatem solwolizy wiązania metal-tlen, przez takie cząsteczki jak: H_2O, ROH, RCO_2H [6,7]. Różnorodne czynniki mogą mieć wpływ na wymywanie metalu z katalizatora. Są to przede wszystkim: natura metalu przejściowego, rodzaj rozpuszczalnika, temperatura procesu, natura utleniacza, struktura matrycy. Przedyskutowano je dla mezoporowatych sit molekularnych typu MCM-41 modyfikowanych metalami przejściowymi (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co), które zastosowano jako katalizatory utleniania cykloheksanu [12]. Wymywanie oceniane było na podstawie zmian w stosunku Si/Metal. Największe wymywanie zanotowano w przypadku materiału Cr/MCM-41, gdy cykloheksan był substratem i rozpuszczalnikiem. Wśród mezoporowatych sit molekularnych zawierających metale przejściowe, najniższy stopień wymywania metalu zaobserwowano dla katalizatorów Nb/MCM-41, zastosowanego w sulfoksydacji organicznych sulfidów [7] oraz Cu/MCM-41 użytego w hydroksylacji fenolu [11]. Ziółek i wsp. [13] badali wpływ różnych składników medium reakcyjnego na wymywanie Nb z Nb/MCM-41. Największy proces wymywania wywoływany był przez H_2O_2. Jednakże, gdy sulfid dodany był do roztworu reakcyjnego przed wprowadzeniem nadtlenku wodoru, wymywanie Nb było nieznaczne. Może być to związane z adsorpcją sulfidu metylowo-fenylowego na powierzchni katalizatora, przez co uzyskuje się ochronę przed usuwaniem Nb lub może sam proces sulfoksydacji jest tak szybki, że nadtlenek wodoru jest zużywany natychmiast w reakcji i tym samym nie może prowadzić do wymywania Nb.

3.4. Hydrofobowość katalizatora

W selektywnych reakcjach epoksydacji prowadzonych w fazie ciekłej duże znaczenie ma również hydrofobowość katalizatorów heterogenicznych [14]. Hydrofobowe wnętrze porów tytanosilikalitów (TS-1) powoduje, że są one aktywnymi katalizatorami reakcji utleniania alkanów i alkenów nadtlenkiem wodoru. Ich hydrofobowa natura powoduje, że mniej cząsteczek wody adsorbuje się na ich powierzchni. Hydrofobowość powierzchni katalizatora sprzyja adsorpcji niepolarnych substratów reakcji we współzawodnictwie z polarnymi produktami, a następnie powoduje wzrost zarówno aktywności jak i selektywności. TS-1 wykazuje najwyższą hydrofobowość wśród katalizatorów tytanowych, ale nie jest on aktywny w epoksydacji cykloheksenu [7,15] z powodu ograniczeń dyfuzyjnych. Zeolit Ti-beta zawierający glin jest już mniej hydrofobowy (bardziej hydrofilowy). Mezoporowaty materiał Ti/MCM-41, nie zawierający glinu w swojej strukturze, jest bardziej hydrofilowy niż zeolit Ti-beta. W przypadku tytanosilikalitów obecność grup silanolowych jak i grup =Ti-OH pozwala na adsorpcję epoksydu i tworzenie diolów, które wykazują tendencję silnego adsorbowania na centrach Ti i prowadzą do częściowej dezaktywacji katalizatora [7,16].

3.5. Efekty dyfuzyjne

Ograniczenia dyfuzyjne i steryczne ze względu na substraty reakcji i produkty przejściowe są bardzo ważnym czynnikiem warunkującym aktywność w procesach utleniania prowadzonych w fazie ciekłej. Wykazano m. in. że siarczek fenylowy nie ulega utlenianiu H_2O_2 w obecności tytanosilikalitów o strukturze zeolitów. Jest to spowodowane przede wszystkim

dużym rozmiarem cząsteczki substratu, co prowadzi do ograniczeń dyfuzyjnych wewnątrz kanałów TS-1 i Ti-beta [6,7]. Ziółek i wsp. [10] zaobserwowali natomiast, że obecność pozaszkieletowych form niobu w materiale Nb/MCM-41 otrzymanym na drodze impregnacji silnie hamuje aktywność w utlenianiu cykloheksenu H_2O_2, szczególnie w początkowym etapie reakcji. To zachowanie jest według autorów częściowo spowodowane efektami dyfuzyjnymi.

4. Przykłady procesów utleniania w fazie ciekłej z wykorzystaniem nadtlenku wodoru

Nadtlenek wodoru jest utleniaczem, który znajduje zastosowanie w reakcjach utleniania różnych związków w obecności katalizatorów zawierających metale przejściowe, takie jak: Ti, V, Cr, Mn, Mo, Nb. Do najważniejszych procesów należy zaliczyć utlenianie [10-38]:

- węglowodorów nasyconych, nienasyconych, cyklicznych,
- związków aromatycznych,
- alifatycznych alkoholi,
- terpenów,
- sulfidów,
- amin.

Utlenianie alkenów i związków aromatycznych ma ogromne znaczenie w przemyśle. Związki te są łatwo pozyskiwane z ropy naftowej w stosunkowo niedrogi sposób. Szybkość reakcji utleniania alkenów w dużej mierze zależy od natury tych związków, ich masy cząsteczkowej i konfiguracji sterycznej. Zasadniczy wpływ ma również rodzaj podstawnika, pozycja, w której się znajduje w cząsteczce oraz jego właściwości elektronowe. Szybkość reakcji utleniania zazwyczaj zmniejsza się ze wzrostem długości łańcucha alkilowego oraz ze wzrostem liczby i długości rozgałęzień w olefinie. Obserwowany spadek aktywności katalizatorów jest związany z kształtoselektywnością ze względu na stan przejściowy oraz z efektem dyfuzyjnym reagentów i produktów. Warto zaznaczyć, że epoksydacja olefin z terminalnym wiązaniem C=C jest szybsza niż z wewnętrznym wiązaniem C=C [23].

Otrzymanie wysoce aktywnych i selektywnych katalizatorów procesów utleniania znajduje się w kręgu zainteresowań wielu grup badawczych na całym świecie. Katalizatory molibdenowe okazały się najbardziej aktywne w reakcjach epoksydacji niepodstawionych olefin, natomiast związki wanadu wykazują wyjątkową reaktywność w epoksydacji alkoholi allilowych. Pierwszym heterogenicznym katalizatorem epoksydacji w fazie ciekłej był układ tytanu na krzemionce, który został otrzymany przez naukowców firmy Shell. Później zsyntetyzowano tytanosilikalit TS-1 [24], który efektywnie katalizuje reakcje utleniania różnych związków (m. in. cykloheksanu, cykloheksenu, fenolu, chlorku allilu) z wykorzystaniem nadtlenku wodoru. Szerokoporowate, tytanowe zeolity o strukturze BEA zostały szeroko przebadane jako katalizatory epoksydacji. Ti-Al-β okazał się aktywny w procesach epoksydacji rozgałęzionych i cyklicznych olefin, w których powstają przede wszystkim etery [25].

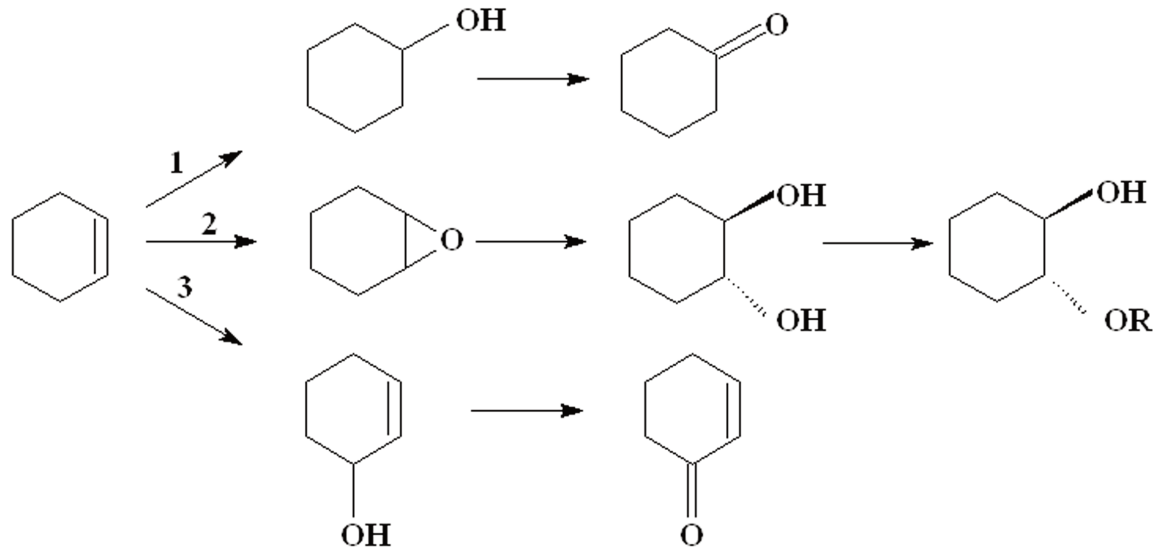
Poniżej zostały omówione szerzej reakcje utleniania cykloheksenu i styrenu prowadzone w fazie ciekłej z wykorzystaniem nadtlenku wodoru.

4.1. Utlenianie cykloheksenu

Utlenianie cykloheksenu z zastosowaniem H_2O_2 jest ważną przemysłową reakcją prowadzącą do uzyskania różnorodnych chemikaliów, które są bardzo cennymi prekursorami w produkcji leków, agrochemikaliów, środków owadobójczych, plastyfikatorów, perfum, środków

słodzących [6,7]. Uzyskany w reakcji utleniania cykloheksenu epoksycykloheksan, może zastąpić cykloheksanon, który jest produktem pośrednim w syntezie kwasu adypinowego. Kwas adypinowy stanowi prekursor syntezy Nylonu 6-6. Otrzymywanie kwasu adypinowego polega na utlenianiu cykloheksanonu za pomocą kwasu azotowego, którego redukcja powoduje powstawanie szkodliwych produktów takich jak N_2O.

Istnieją trzy możliwe drogi reakcji utleniania cykloheksenu (rys. 3) [10,15]. Każda z nich wymaga innych warunków prowadzenia procesu począwszy od temperatury, aż do zastosowanego rozpuszczalnika i katalizatora.



Rys. 3. Trzy sugerowane drogi utleniania cykloheksenu [10,15].

Początkowo utlenianie cykloheksenu z wykorzystaniem nadtlenku wodoru prowadzono w obecności tytanosilikalitu jako katalizatora [6,7]. Jednakże reakcja ta zachodziła bardzo wolno. Związane jest to ze zbyt dużym rozmiarem cząsteczki cykloheksenu, która napotyka na ograniczenia przestrzenne i nie może przeniknąć do kanałów TS-1. Zastosowanie mezoporowatego sita TiMCM-41 jako katalizatora prowadzi do znaczącego wzrostu produkcji epoksydu w tym procesie, ale tytan ulega łatwo wymyciu do fazy ciekłej [26].

W ostatnich latach jako najefektywniejsze katalizatory zostały uznane mezoporowate materiały typu MCM-41, SBA-15, SBA-3 oraz pianki MCF zawierające w swojej strukturze niob [6,10,27-31].

Spośród wymienionych wyżej sit molekularnych, w procesie utleniania cykloheksenu prowadzonej w acetonitrylu (stosowanym jako środowisko reakcji) i temperaturze 318 K, niobowokrzemianowy materiał typu MCM-41 wykazał najlepszą selektywność do epoksydu (99%) przy 58% konwersji. Badania w innych rozpuszczalnikach wskazały na możliwość podwyższenia konwersji cykloheksenu (do 77%), jednakże wiązało się to ze zmianą selektywności, a głównym obserwowanym produktem był diol. Najniższe przereagowanie odnotowano, kiedy reakcja była prowadzona w *t*-butanolu, co jest związane z efektami dyfuzyjnymi. Dodatkowo zaobserwowano, że wzrost zawartości Nb w sitach NbMCM-41 prowadzi do zwiększenia selektywności do epoksydu. Należy tutaj zaznaczyć, że lokalizacja niobu w szkielecie prowadzi do lepszej izolacji centrów metalicznych, podczas gdy pozaszkieletowe formy mogą prowadzić do tworzenia się dimerycznych lub oligomerycznych form niobu, które wywierają wpływ na szyb-

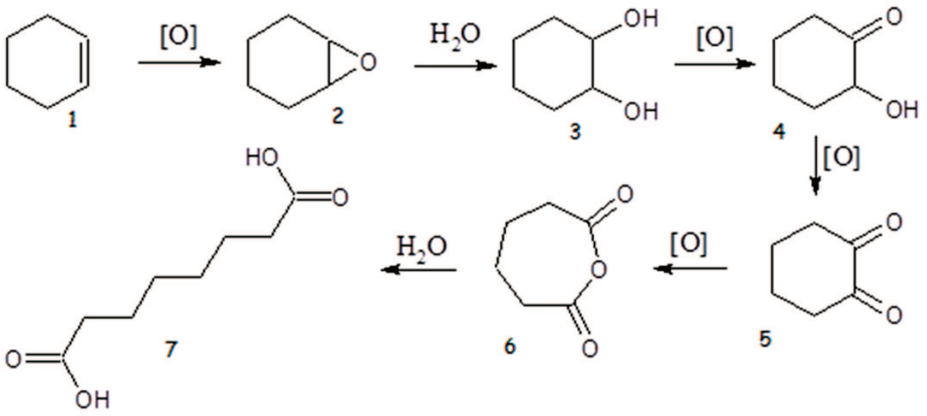
kość rozkładu H_2O_2. Zbyt szybki rozkład nadtlenku wodoru zmniejsza efektywność jego stosowania w procesie utleniania cykloheksenu.

Sreethawong i wsp. [32] przeprowadzili utlenianie cykloheksenu na katalizatorze zawierającym krystaliczny, mezoporowaty tlenek tytanu TiO_2. Domieszkowano go różnymi metalami, między innymi żelazem, rutenem, niobem i kobaltem. Nieobsadzony dodatkowym pierwiastkiem tlenek tytanu wykazywał prawie 40% konwersję, czyli największą spośród badanych katalizatorów. Stosunkowo wysoką konwersję zaobserwowano również dla materiału zawierającego domieszkę RuO_2. Katalizatory zawierające żelazo i ruten wykazywały większą selektywność w kierunku tworzenia epoksydu i jednocześnie bardzo niską w kierunku cykloheks-2-en-1-onu. I tak dla katalizatora RuO_2/TiO_2 selektywność do epoksydu wynosiła aż 87,3%, a do alkoholu jedynie 15,6%. W powyższych badaniach jeden z materiałów odbiegał swoją aktywnością katalityczną od reszty. Wprowadzenie kobaltu spowodowało znaczny spadek selektywności do epoksydu i wzrost przereagowania do cykloheks-2-en-1-olu prawie do 70%.

Nanocząstki srebra naniesione na węgle aktywne okazały się również efektywnymi katalizatorami reakcji utleniania cykloheksenu w fazie ciekłej [33]. Reakcja ta w obecności czystych węgli aktywnych oraz materiałów modyfikowanych srebrem zachodziła głównie drogą, w której produktami były epoksycykloheksan (epoksyd) oraz 1,2-cykloheksanodiol. W przypadku zastosowania acetonitrylu jako medium reakcyjnego nie obserwowano tworzenia się glikoeterów. Impregnacja mikroporowatych materiałów węglowych azotanem(V) srebra prowadzi do wzrostu konwersji cykloheksenu, przy różnej selektywności zależnej od właściwości nośnika. Dziury, stanowiące defekty w materiałach gdzie nanocząstki srebra naniesiono na węgle otrzymane z łupin orzecha włoskiego wydają się odgrywać decydującą rolę w początkowej aktywności katalizatorów, gdyż wywołują one lepszą dostępność do centrów aktywnych. W przypadku katalizatorów srebrowych osadzonych na tych nośnikach zaobserwowano wysoką selektywność do epoksydu, która nieznacznie spada z czasem reakcji. Powstający w reakcji epoksyd jest stabilizowany na centrach kwasowych Lewisa oraz przez dużą liczbę defektów.

Utlenianie cykloheksenu przeprowadzono również przy zastosowaniu promieniowania mikrofalowego, które jako nowa energooszczędna, ekonomiczna i bezpieczna dla środowiska technologia, przeżywa w ostatnich latach burzliwy rozwój ze względu na poszukiwanie nowych metod aktywacji reakcji chemicznych. W większości przypadków poddawanie działaniu promieniowania mikrofalowego prowadzi do znacznego zwiększenia szybkości reakcji w porównaniu do reakcji prowadzonych w sposób tradycyjny, a tym samym reakcje wymagające kilkugodzinnego ogrzewania przebiegają w reaktorze mikrofalowym w czasie kilku sekund czy minut. Co więcej, z reguły zyskuje się produkty bardziej czyste, co stawia metody mikrofalowe nad standardowymi w świetle idei zrównoważonego rozwoju chemii na potrzeby syntez związków organicznych. Aktywacja mikrofalami daje także możliwość zmniejszenia ilości rozpuszczalników niezbędnych do prowadzenia reakcji w sposób tradycyjny [34].

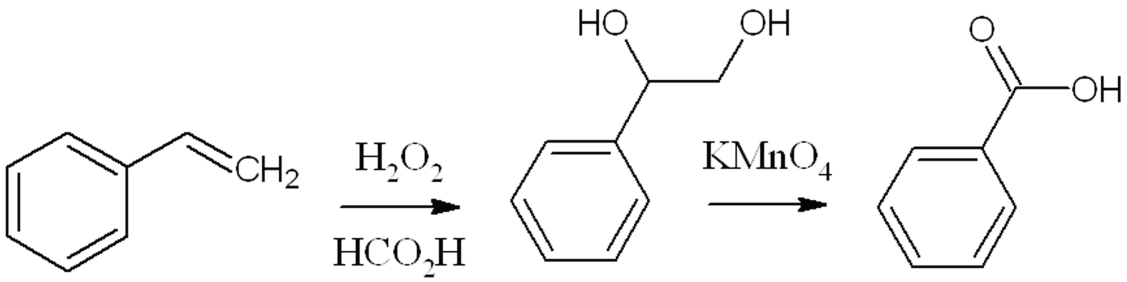
Klasyczne utlenianie cykloheksenu w obecności katalizatorów wolframowych wykorzystujące energię termiczną prowadzi się z wydajnością 83% po 5 godzinach prowadzenia reakcji. Dla energii mikrofalowej obserwuje się 21% wydajność w kierunku otrzymania kwasu adypinowego już po 45 minutach. Zwiększenie ilości katalizatora wolframowego i czasu prowadzenia reakcji zwiększa wydajność i po 90 minutach jest ona porównywalna z rezultatem otrzymanym podczas konwencjonalnego ogrzewania [34]. Rysunek 4 przedstawia reakcję utleniania cykloheksenu do kwasu adypinowego, prowadzoną przy zastosowaniu promieniowania mikrofalowego.



Rys. 4. Utlenianie cykloheksenu (1) do kwasu adypinowego (7). Produkty pośrednie: 1,2-epoksycykloheksan (2), heksanodiol (3), hydroksycykloheksanon (4), cykloheksanodion (5) i bezwodnik kwasu adypinowego (6) [34].

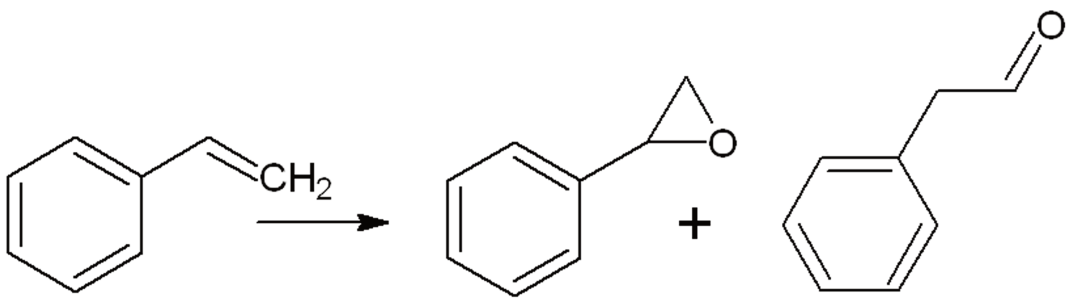
4.2. Utlenianie styrenu

Styren – zwany inaczej fenyloetenem lub winylobenzenem, podobnie jak cykloheksen to związek organiczny zaliczany do nienasyconych węglowodorów aromatycznych. Posiada jedno wiązanie podwójne w związku z tym może ulegać łagodnemu utlenianiu, którego produktem jest diol. Z kolei energiczne utlenianie przy pomocy $KMnO_4$ powoduje powstanie kwasu benzoesowego (rys. 5) [35].



Rys. 5. Klasyczna droga utleniania styrenu [35].

Według Chimentão i wsp. [36] selektywne utlenianie styrenu w temperaturze 537 K prowadzi do uzyskania głównych produktów w postaci tlenku styrenu i fenyloacetaldehydu (rys. 6).



Rys. 6. Produkty selektywnego utleniania styrenu na katalizatorach srebrowych [36].

Proces utleniania styrenu można prowadzić bezpośrednio na nanodrutach srebrowych. Charakteryzują się one wysoką aktywnością (~ 57,6%) i selektywnością w kierunku tworzenia tlenku styrenu (42,5%). Dużo większe przereagowanie zaobserwowano dla nanodrutów domieszkowanych tlenkiem magnezu. W takim przypadku konwersja styrenu wynosi 77,1%, a selektywność do tlenku styrenu 17,1%. Innym katalizatorem procesu utleniania styrenu są nanodruty modyfikowane cezem. Wykazuje on konwersję w granicach 85,5%, a selektywność do tlenku styrenu wynosi aż 72,2% [36].

Jian-Yu Liu i wsp. [37] przeprowadzili utlenianie styrenu wobec różnych utleniaczy, takich jak: $KHSO_5$, NaClO, $NaIO_4$ i H_2O_2. Katalizatorem procesu był kompleks manganu na III stopniu utlenienia i porfiryny - $MnTPPS_4$. W reakcji utleniania styrenu w obecności katalizatora $MnTPPS_4$ i utleniacza H_2O_2 uzyskano mieszaninę następujących produktów: benzaldehydu, fenyloacetaldehydu oraz tlenku styrenu. Początkowo reakcję prowadzono tylko w środowisku wodnym, jednak późniejsze badania wykazały, że pH, struktura, centra aktywne porfiryny, a także ligandy osiowe mają zasadniczy wpływ na aktywność i selektywność. Stwierdzono, że szybkość procesu utleniania styrenu jest wyższa w środowisku obojętnym niż kwasowym (pH 3). Dla katalizatora manganowego nie zaobserwowano tworzenia benzaldehydu przy pH 7, w przeciwieństwie do reakcji prowadzonej przy pH 3. Może to być spowodowane niższą aktywnością porfiryny w środowisku obojętnym, a także faktem, że formowanie benzaldehydu wymaga rozbicia wiązania – C –C – [37].

Reakcję utleniania styrenu przy zastosowaniu H_2O_2 realizowano również w obecności sit molekularnych MFI (TS-1) i BEA (Ti-beta) modyfikowanych tytanem [38]. Wraz ze wzrostem temperatury wzrasta konwersja styrenu jak również selektywność do fenyloacetaldehydu (PhAA). Nadtlenek wodoru w tej reakcji jest czynnikiem utleniającym i w wysokiej temperaturze rozkłada się do tlenu i wody zgodnie z równaniem:

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + ½\ O_2$$

5. Podsumowanie

Wprowadzenie zielonych technologii umożliwia otrzymywanie wysokowartościowych chemikaliów w procesach, które eliminują użycie szkodliwych substancji. Dzięki takim rozwiązaniom możliwe jest utrzymanie równowagi pomiędzy wzrostem produkcji a czystym środo- wiskiem. Kataliza należy do podstawowych narzędzi, które pozwalają realizować wszystkie zasady zielonej chemii, wychodząc od badań podstawowych aż do zastosowań przemysłowych. Szczególne miejsce w tym obszarze zajmują katalityczne procesy utleniania w fazie ciekłej przy zastosowaniu nadtlenku wodoru, ponieważ są przyjazną środowisku alternatywą w stosunku do tradycyjnych procesów utleniania wykorzystywanych w syntezach organicznych. Wzrastające potrzeby uzyskiwania wydajnych i selektywnych katalizatorów tych reakcji stanowią siłę napędową do poszukiwań i syntezy nowych materiałów, które sprostałyby tym wymogom. Cieszące się ogromnym zainteresowaniem naukowców na całym świecie, mezoporowate sita molekularne, są szeroko stosowane w katalitycznych reakcjach dużych cząsteczek lub w procesach prowadzonych w fazie ciekłej, gdzie materiały mikroporowate wykazują pewne ograniczenia dyfuzyjne.

Literatura

[1] T. Paryjczak, *Problemy ekorozwoju – Problems oof sustainable development,* **3** (2008) 39
[2] R.A. Sheldon, R.S. Downing, *Appl. Catal. A*, **189** (1999) 163
[3] R.A. Sheldon, H. van Bekkum, Fine Chemicals through Heterogenous Catalysis, WILEY-VCH, 2001
[4] H.U. Blaser, M. Studer, *Appl. Catal. A*, **189** (1999) 191
[5] M. Klawonn, M. Kin Tse, S. Bhor, Ch. Döbler, M. Beller, *J. Mol. Catal. A*, **218** (2004) 13
[6] M. Ziółek, *Przemysł Chemiczny*, **85/2** (2006) 118
[7] M. Ziółek, *Catal. Today*, **90** (2004) 145
[8] R.A. Sheldon, I.W.C.E. Arends, H.E.B. Lempers, *Catal. Today*, **41** (1998) 387
[9] M.G. Clerici, P. Ingallina, *J. Catal.*, **140** (1993) 71
[10] I. Nowak, B. Kilos, M. Ziółek, A. Lewandowska, *Catal. Today*, **78** (2003) 487
[11] L. Norena-Franco, I. Hermandez-Perez, J. Aguilar-Pliego, A. Maubert-Franco, *Catal. Today*, **75** (2002) 189
[12] W.A. Carvalho, P.B. Varaldo, M. Wallau, U. Schuchardt, *Zeolites*, **18** (1997) 408
[13] M. Ziółek, A. Lewandowska, M. Renn, I. Nowak, Proceedings of the 14th Zeolite Conference, Cape Town, South Africa, April 2004, 2610
[14] R.A. Sheldon, J. Dakka, *Catal. Today*, **19** (1994) 215
[15] F. Figueras, H. Kochkar, *Catal. Lett.*, **59** (1999) 79
[16] A. Corma, M. Domine, J.A. Gaona, J.L. Jorda, M.T. Navarro, F. Rey, J. Perez-Pariente, J. Tsuji, B. Mc-Culloch, L.T. Nemeth, *Chem. Commun.*, (1998) 2211
[17] K. Bahranowski, R. Dula, M. Gąsior, M. Łabanowska, A. Michalik, L. A. Vartikiam, E. M. Serwicka, *Appl. Clay Sci*., **18** (2001) 93
[18] M. Kirihara, J. Yamamoto, T. Noguchi, A. Itou, S. Naito, Y. Hirai, *Tetrahedron,* **65** (2009) 10477
[19] H. R. Mardani, H. Golchoubian, *Tetrahedron Let*., **47** (2006) 2349
[20] F. Shi, M. K. Tse, M. Beller, *J. Mol. Catal. A: Chem*, **270** (2007) 68
[21] P. Menova, R. Cibulka, *J. Mol. Catal. A: Chem*, **363-364** (2012) 362
[22] M. Salete S. Bdula, I.C.M.S. Santos, M.M.Q. Simoes, M. Graca P.M.S. Neves, J.A.S. Cavaleiro, A.M.V. Cavaleiro, *J. Mol. Catal. A: Chem,* **222** (2004) 159
[23] P. Ratnasamy, R. Kumar, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **97** (1995) 367
[24] M. Dusi, T. Mallat, A. Baiker, *Catal. Rev. – Sci. Eng.*, **42** (2000) 213
[25] I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, M. Wallau, U. Schuchardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36** (1997) 1144
[26] T. Blasco, A. Corma, M.T. Navarro, J. Pèrez Pariente, *J. Catal.*, **156** (1995) 65
[27] J. Xin, J. Suo, X. Zhang, Z. Zhang, *New J. Chem*., **24** (2000) 569
[28] I. Nowak, M. Ziółek, *Microp. Mesop. Mat.*, **78** (2005) 281
[29] M. Trejda, J. Kujawa, M. Ziółek, J. Mrowiec-Bialon, K. Maresz, A. B. Jarzebski, *Materiały XIII Forum Zeolitowego*, Polańczyk 2006, 253
[30] M. Trejda, J. Kujawa, M. Ziółek, J. Mrowiec-Bialon, *Catal. Today,* **139** (2008) 196
[31] B. Kilos, A. Tuel, M. Ziółek, J. C. Volta, *Catal. Today*, **118** (2006) 418
[32] T. Sreethawong , Y.Yamada, T. Kobayashi,S. Yoshikawa, *J Mol. Catal. A: Chem*, **241** (2005) 23
[33] [J. Goscianska, I. Nowak, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Chem. Eng. J,* **189-190** (2012) 422
[34] J. Freitag, J. M. Nüchter, B. Ondruschka, *Green Chem.*, **5** (2003) 291
[35] R.T. Morrison, R.N. Boyd, Chemia organiczna, t. 1, PWN, Warszawa 1985
[36] R.J. Chimentao, I. Kirm, F. Medina, X. Rodrıguez, Y. Cesteros, P. Salagre, J.E. Sueiras, J.L.G. Fierro, *Appl. Surf. Sci.,* **252** (2005) 793
[37] J.-Y. Liu, X.-F. Li, Y.-Z. Li, W.-B. Chang, A.-J. Huang, *J Mol. Catal. A: Chem*, **187** (2002) 163
[38] V. Hulea, E. Dumitriu, *Appl. Catal. A: General*, **277** (2004) 99

AGNIESZKA DĘBCZAK[1], JANUSZ RYCZKOWSKI

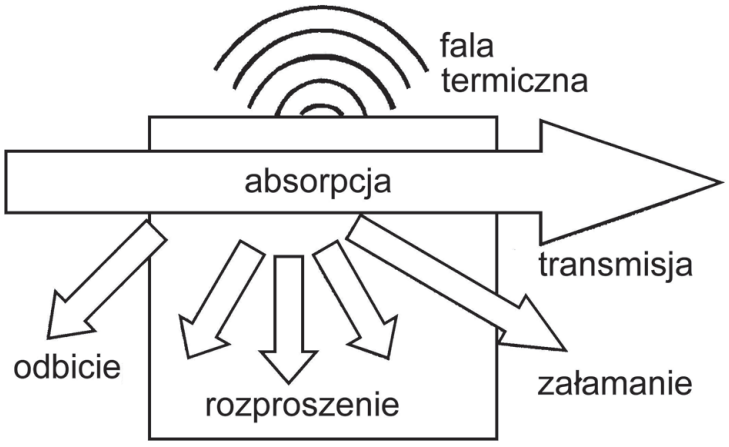
Zakład Technologii Chemicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
Pl. M. Curie-Skłodowskiej, 20-031 Lublin
janusz.ryczkowski@umcs.eu

Rozdział 10

SPEKTROSKOPIA IR W BADANIACH ADSORBENTÓW I KATALIZATORÓW

1. Wprowadzenie

W badaniach struktury materii stosowane są różne metody fizyczne. Najszersze zastosowanie znalazły niewątpliwie metody wykorzystujące zjawiska związane z oddziaływaniem promieniowania elektromagnetycznego z materią. Całością zagadnień z tym związanych zajmuje się spektroskopia, która bada i wyjaśnia efekty tych oddziaływań między innymi poprzez obserwację i analizę rozkładu energii (widm) promieniowania emitowanego, pochłanianego lub rozpraszanego przez dany obiekt fizyczny [1]. Badanie zjawisk towarzyszących oddziaływaniu promieniowania elektromagnetycznego z materią leży u podstaw spektroskopii (rysunek 1) [2].



Rys. 1. Uproszczony schemat oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z analizowaną próbką [2].

Spektroskopia dzieli się według rodzaju badanego promieniowania na radiospektroskopię oraz spektroskopię: mikrofalową, optyczną, rentgenowską, promieniowania gamma, promie-

[1] Doktorantka w Zakładzie Technologii Chemicznej Wydziału Chemii UMCS (obrona pracy 2011).

niowania beta, promieniowania alfa, neutronową. Z historycznego i praktycznego punktu widzenia szczególne miejsce w przedstawionym podziale zajmuje spektroskopia optyczna, zajmująca się światłem (od podczerwieni po ultrafiolet) i jego oddziaływaniem z materią. Pierwotną teorią optyczną była optyka geometryczna, jej podstawowe prawa (prawo odbicia i załamania się światła) podał Snellius. Newton opracował korpuskularną teorię światła (dobrze tłumaczyła prawa optyki geometrycznej). Obserwowano jednak odstępstwa od praw optyki geometrycznej (dyfrakcja i interferencja fal). Równolegle do Newtona, Huygens postawił konkurencyjną hipotezę o falowej naturze światła (teza ta, oprócz praw optyki geometrycznej, tłumaczyła zjawiska dyfrakcji, interferencji i polaryzacji światła). Teoria falowa (optyka falowa) została udoskonalona w XIX wieku przez Fresnela. Maxwell zidentyfikował światło, jako falę elektromagnetyczną (elektromagnetyczna teoria światła). Początek wieku XX to burzliwy rozwój optyki kwantowej, jednoczącej w nowej formie idee teorii korpuskularnej i falowej (dualistyczna natura promieniowania). Teoria ta umożliwiła wyjaśnienie zjawisk emisji i absorpcji promieniowania oraz szereg innych subtelnych zjawisk fizycznych. Wybrane fakty historyczne przedstawiono w tabeli 1.

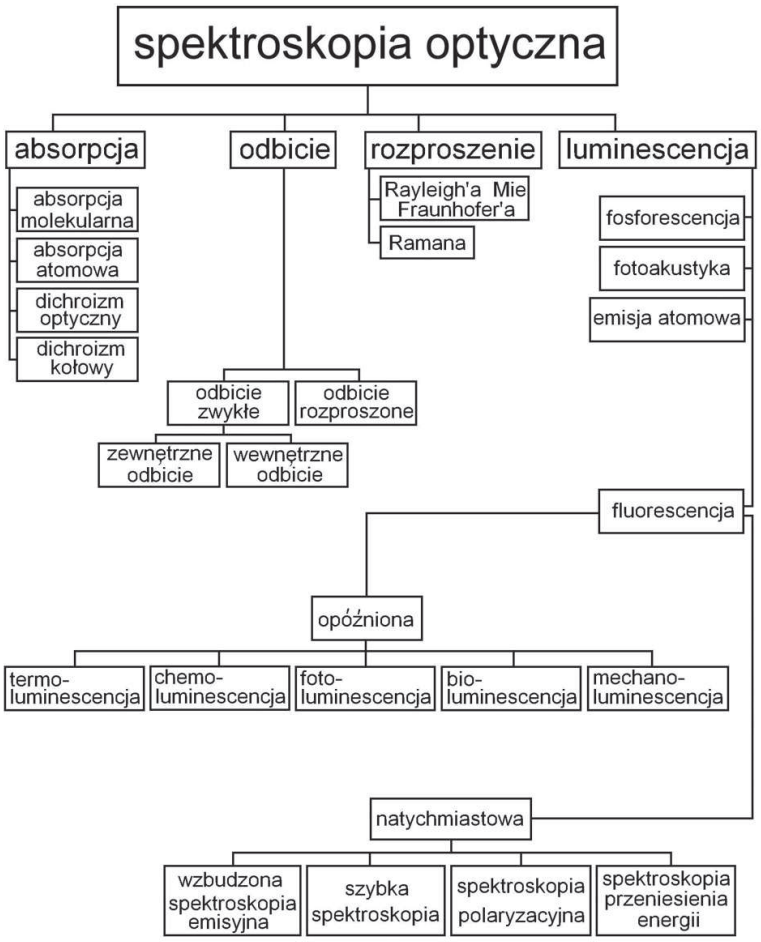
Tabela 1. Wybrane odkrycia związane z optyką oraz oddziaływaniem światła z materią [3].

Rok	Odkrywca	Odkrycie
~300 p.n.e.	Euklides z Aleksandrii	Opisał prawo odbicia światła.
1611	Johannes Kepler	Całkowite wewnętrzne odbicie światła.
1621	Willebrord Snell (Snellius)	Prawo refrakcji (prawo opisujące zmianę kierunku biegu promienia światła przy przejściu przez granicę między dwoma ośrodkami przezroczystymi o różnych współczynnikach załamania).
1637	Rene Descartes (Kartezjusz)	Sformułował prawo załamania i odbicia światła.
~1660	Francesco Maria Grimaldi	Badał zjawiska rozchodzenia się, odbicia i załamania światła, odkrył jego dyfrakcję.
~1670	Sir Isaac Newton	Głosił, że światło ma naturę korpuskularną. Był pierwszym, który zdał sobie sprawę, że widmo barw obserwowane podczas padania białego światła na pryzmat jest cechą padającego światła, a nie pryzmatu.
~1670	Christian Huygens	Podwójne załamanie światła, polaryzacja światła, „falowa" teoria światła.
1800	Sir William Herschel	Odkrył promieniowanie podczerwone w świetle słonecznym.
1880	Alexander Graham Bell	Akustyczno-optyczna detekcja światła.
1886	Albert A. Michelson	Interferometr Michelson'a.
1927	Paul A.M. Dirac	Kwantowa teoria promieniowania.
1928	Chandrasekhara Venkata Raman	Rozpraszanie ramanowskie.
1959	Gordon Gould	Wynalezienie lasera.

Znaczenie metod spektroskopowych, a zwłaszcza metod w zakresie podczerwieni, jako użytecznego narzędzia w pracy naukowo-badawczej jest oczywiste, co odzwierciedla choćby liczba książek poświęconych całkowicie lub w części omówieniu różnorodnych zastosowań tej spektroskopii [4-57]. Znajdują się tu pozycje o charakterze podstawowym [7-10], atlasy i wy-

dania encyklopedyczne [11-14] oraz prace o charakterze podręcznikowym i specjalistycznym [15-56]. Wśród wymienionej literatury na szczególną uwagę zasługują te prace, które dotyczą badań związanych z adsorbentami i katalizatorami [48-57].

Istnieją różne kryteria klasyfikujące metody spektroskopowe, jednym z nich jest forma wymiany energii między promieniowaniem a materią. Na rysunku 2 przedstawiono podział spektroskopii optycznej.



Rys. 2. Podział spektroskopii optycznej ze względu na rodzaj oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materią [2,38].

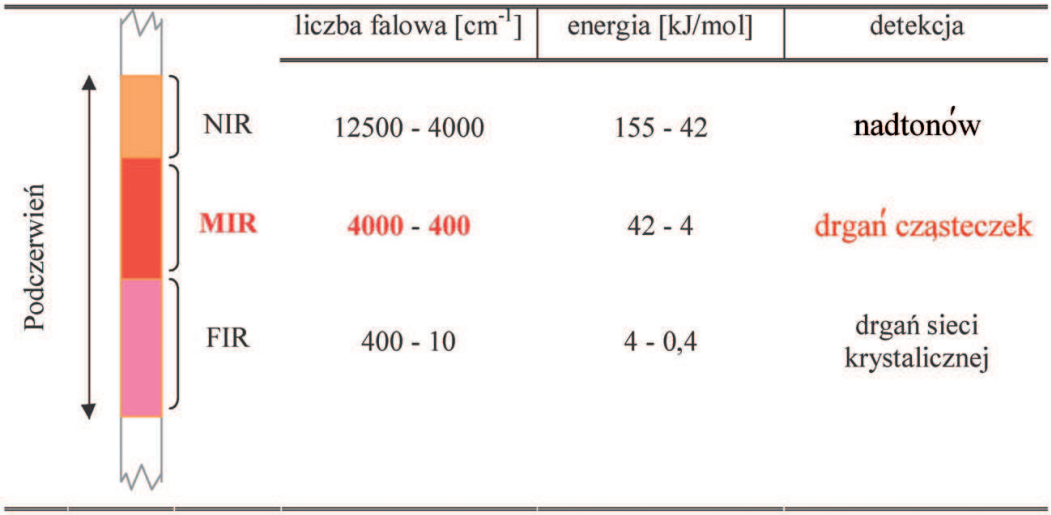
2. Spektroskopia w podczerwieni

Podczerwień (*IR – infrared*) obejmuje część widma promieniowania elektromagnetycznego w zakresie liczb falowych 12500 – 10 cm^{-1} [56]. Podany obszar podzielić można na trzy zakresy o umownych granicach: podczerwień bliską *NIR* (*near infrared*), środkową (właściwą) *MIR* (*mid infrared*) i daleką *FIR* (*far infrared*) (tabela 2). Środkowa podczerwień jest najczęściej wykorzystywanym w celach analitycznych zakresem promieniowania podczerwonego, w którym obserwowanym efektem wzbudzenia są oscylacje/drgania cząsteczek.

Cząsteczka zbudowana jest z dwu lub większej liczby atomów połączonych wiązaniami chemicznymi. Energie poziomów oscylacyjnego i rotacyjnego mające ‘swój wkład’ w całkowitą energię cząsteczki przejawiają się dwiema postaciami jej ruchu. Pierwsza z nich dotyczy sprężystego drgania atomów połączonych wiązaniami chemicznymi wokół położenia równowagi, druga natomiast przejawia się wirowaniem molekuły wokół własnej osi. Aby doszło do zmiany energii rotacyjnej i/lub oscylacyjnej (wzbudzenia odpowiedniego poziomu energii) cząsteczka musi absorbować promieniowanie o odpowiedniej długości fali (energii kwantów). Absorpcja kwantu

promieniowania z zakresu 4000 – 400 cm^{-1} może skutkować przejściem cząsteczki na wyższy poziom energii oscylacyjnej (jeżeli częstość promieniowania odpowiada różnicy energii między dwoma poziomami oscylacyjnymi), któremu równocześnie towarzyszy kilka zmian energii rotacyjnej [58]. Opisane wzbudzenie obserwowane jest w postaci pasm widma oscylacyjno – rotacyjnego. W przypadku cząsteczek ciał stałych i cieczy obecne silne oddziaływania międzycząsteczkowe hamują rotacje, zatem większość energii dostarczanej przekazywana jest na zmiany oscylacyjne, podczas gdy wzbudzenia rotacyjne mają wpływ na poszerzenie pasm absorpcyjnych [6].

Tabela 2. Widmo promieniowania podczerwonego [56].



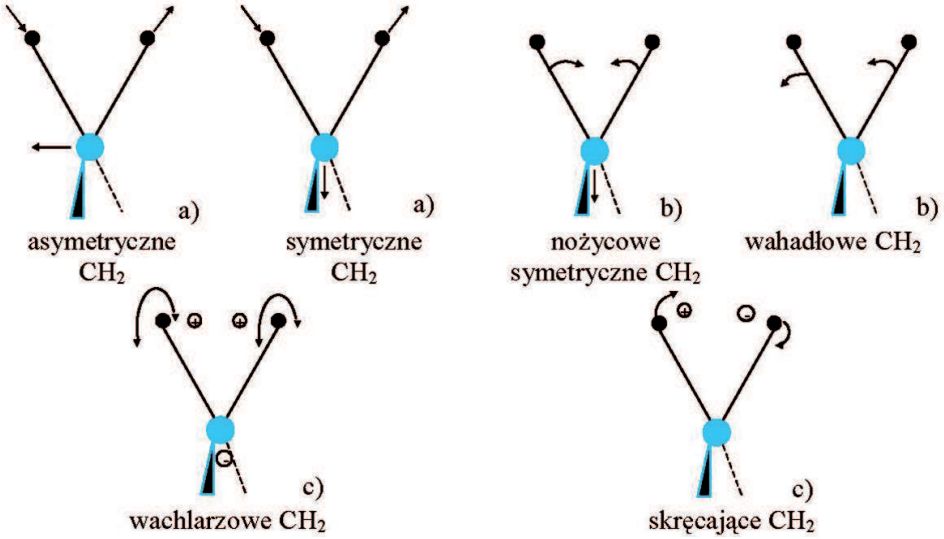
	liczba falowa [cm^{-1}]	energia [kJ/mol]	detekcja
NIR	12500 - 4000	155 - 42	nadtonów
MIR	4000 - 400	42 - 4	drgań cząsteczek
FIR	400 - 10	4 - 0,4	drgań sieci krystalicznej

Cząsteczkę nieliniową, zbudowaną z N atomów opisuje 3N - 6 oscylacyjnych stopni swobody, natomiast dla cząsteczki liniowej liczba ta wynosi 3N – 5, ponieważ w tym przypadku tylko dwa stopnie swobody opisują rotacje. Zmiany momentu dipolowego następujące poprzez wykonywanie drgań normalnych, rotacji, oscylacji, drgań sieci, złożonych drgań kombinacyjnych, różnicowych nadtonów normalnych drgań oscylacyjnych znajdują odzwierciedlenie w widmie złożonym z szeregu pasm absorpcyjnych odpowiadających drganiom określonych wiązań [59]. W trakcie drgania normalnego wszystkie atomy w cząsteczce ulegają jednocześnie wychyleniu zgodnie w fazie, z jednakową częstością, lecz z różnymi amplitudami [60]. W zależności od tego czy podczas drgania ma miejsce odpowiednio zmiana długości wiązań, czy kątów między wiązaniami, wyróżnić można drgania rozciągające - ν (*stretching*) i deformacyjne - δ (zginające, *bending*). Drgania odbywają się względem elementów symetrii cząsteczki lub grupy atomów zatem mogą być sklasyfikowane jako asymetryczne i symetryczne rozciągające (ν_{as}, ν_s) oraz deformacyjne (δ_{as}, δ_s). Na drgania deformacyjne składają się drgania wahadłowe (*wagging*), skręcające (*twisting*), kołyszące (*rocking*) i nożycowe (*scissoring*). Wśród wymienionych drgań deformacyjnych uwzględnić należy drgania zachodzące poza płaszczyzną cząsteczki lub grupy atomów (*out of plane*).

Drgania deformacyjne dotyczyć mogą nie tylko zmiany kątów pomiędzy wiązaniami ze wspólnym atomem ale również przemieszczenia pewnej grupy atomów w stosunku do pozostałej części cząsteczki, na przykład drgania grupy metylenowej (rysunek 3) [58]. Jeżeli pewna grupa atomów w cząsteczce wieloatomowej odznacza się wyraźnie większą amplitudą wychyleń w stosunku do pozostałych atomów, wówczas występuje drganie grupowe [60]. Drgania poszczególnych grup funkcyjnych odzwierciedla położenie pasm absorpcyjnych, które pojawiają się w wąskim zakresie częstości. Aby określić częstość grupową konieczne staje się uwzględnienie wpływu otoczenia danej grupy funkcyjnej, zwłaszcza gdy wiązania połączone wspólnym

atomem oscylują ze zbliżoną częstością silnie oddziaływując ze sobą [6]. Efektem sprzężenia drgań (*sprzężenia mechanicznego*) jest pojawienie się drgań symetrycznego i asymetrycznego, przy czym występowanie asymetrycznych drgań rozciągających i zginających ma miejsce zwykle przy częstościach wyższych w porównaniu z częstościami odpowiednich drgań symetrycznych [6,58].

Złożoność wzajemnych oddziaływań drgań odzwierciedla szczególnie obszar 'odcisku palca' (*'fingerprint region'*) dotyczący środkowej części widma, 1300 – 900 cm^{-1}, w którym pojawiają się pasma absorpcyjne specyficzne dla danej cząsteczki. Zakres 'odcisku palca' obejmuje także drgania szkieletowe związane z przemieszczeniem wielu atomów w cząsteczce, umożliwiając tym samym rozróżnienie związków o podobnej budowie. Częstotliwość drgań szkieletowych jest niewielka i wkracza w zakres dalekiej podczerwieni, w którym występują drgania fononowe sieci krystalicznej, drgania ciężkich atomów związków nieorganicznych czy słabe drgania wiązań wodorowych. Dla pełnej interpretacji widma IR konieczne staje się wykorzystanie informacji pochodzących ze wszystkich jego zakresów [58].



Rys. 3. Typy drgań grupy metylenowej: a) rozciągające, b) deformacyjne w płaszczyźnie grupy CH_2, c) deformacyjne poza płaszczyznę grupy CH_2 [6].

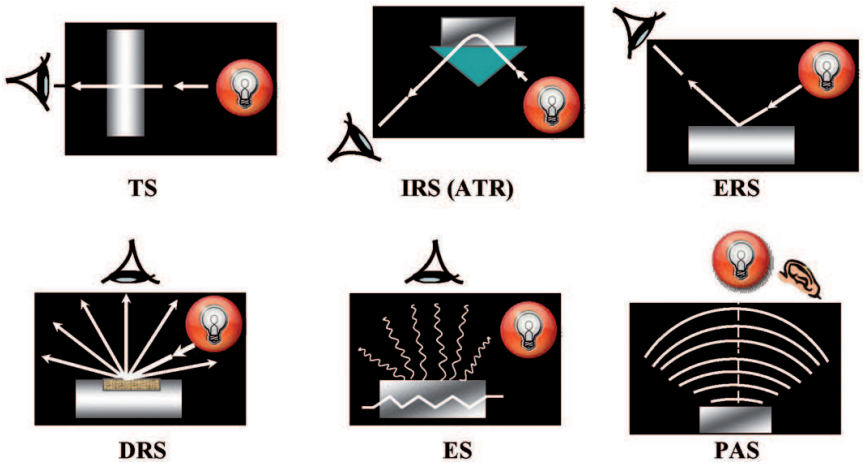
Techniki spektroskopii w podczerwieni należą do jednych z ważniejszych i częściej wykorzystywanych metod eksperymentalnych umożliwiających analizę próbek w różnym stanie skupienia.

Spektroskopia w podczerwieni już od wczesnych lat czterdziestych XX wieku uważana była za pierwszą fizyczną technikę badawczą o niemal wszechstronnym zastosowaniu w identyfikacji budowy cząsteczkowej [61]. Zwieńczeniem analizy IR jest widmo stanowiące bogate źródło informacji, której jakość (wiarygodność, czytelność, powtarzalność) zależy zarówno od sposobu przygotowania próbki jak i odpowiednio dobranej metody pomiaru umożliwiającej względnie szybkie uzyskanie wyniku [17].

Pomiar widm w podczerwieni został niewątpliwie zrewolucjonizowany dzięki rozwojowi spektrometrów z transformacją Fouriera (FT–IR - *Fourier transform infrared spectroscopy*), które obecnie praktycznie zupełnie zastąpiły spektrometry dyspersyjne, szczególnie w przypadku analiz w zakresie środkowej podczerwieni [33]. Pomimo, iż algorytm potrzebny do szybkiego przeliczenia FT (*Fourier transform*) był dostępny już w 1965 roku, to jednak mógł on być w pełni wykorzystany równolegle z wprowadzeniem komputerów z odpowiednią pamięcią. Postęp w dziedzinie komputeryzacji, możliwość cyfrowej obróbki danych oraz wynalazek i mi-

niaturyzacja lasera mające miejsce w latach 70-tych XX wieku pozwalają na pełny rozwój spektroskopii FT–IR. W praktyce, dzięki pełnemu wykorzystaniu zysku multipleksowego i aperturowego przypisanego interferometrii, w technice FT–IR otrzymuje się wielokrotnie wyższy stosunek sygnału użytecznego do szumu SNR (*signal to noise ratio*) w porównaniu z klasyczną metodą dyspersyjną [57]. Wysoka wartość SNR ma wyraźny wpływ na zwiększenie granicy wykrywalności oraz precyzji pomiaru.

Zdolność pomiaru słabych sygnałów bezdyskusyjnie poszerzyła możliwości badawcze spektroskopii FT–IR. Zastosowanie specyficznej geometrii układu pomiarowego poprzez zmiany w konstrukcji spektrometru bądź wykorzystanie stosownych przystawek umożliwia obecnie wykonanie pomiaru nie tylko bezpośrednio w świetle przechodzącym [57]. Pośród używanych aktualnie metod spektroskopowych (rysunek 4) wyszczególnić można techniki: transmisyjną (TS - *transmission spectroscopy*), wewnętrznego odbicia (IRS - *internal reflection spectroscopy*), która określana jest również mianem osłabianego całkowitego odbicia (ATR - *attenuated total reflection*), zwierciadlanego odbicia (ERS - *external reflection spectroscopy*), rozproszonego odbicia (DRS - *diffuse reflection spectroscopy*), emisyjną (ES - *emission spectroscopy*) oraz fotoakustyczną (PAS - *photoacoustic spectroscopy*).



Rys. 4. Schemat przedstawiający sposoby pomiaru za pomocą różnych technik spektroskopii FT-IR [57].

Konstrukcja interferometrów w nowoczesnych spektrometrach FT-IR, choć oparta niezmiennie na idei Michelsona, przechodziła liczne modernizacje i komercjalizacje, dzięki którym możliwa stała się precyzyjna kontrola ruchu zwierciadła. Dostępne obecnie interferometry pracują nie tylko w trybie szybkiego skanowania przy stałej szybkości zwierciadła (*'rapid - scan'* lub '*continuous – scan'*), ale także w opcji skokowej (*'step – scan'* lub *'step – and integrate'*), która eliminuje interferencje związane z modulacją fourierowską [62,63]. Jedną z nieocenionych zalet *step-scan* FT-IR jest modulacja fazowa (*phase modulation*), która poprzez umożliwienie analizy próbek na różnej głębokości (*depth profiling*) znacznie zwiększyła potencjał pomiarowy spektroskopii ATR i PAS [64-67].

Pomiary procesów kinetycznych przebiegających niejednokrotnie w czasie rzędu nanosekund wymagają odpowiedniego rozdziału czasowego, który trudno osiągnąć pracując w opcji *rapid-scan* gdy stosuje się źródło fali ciągłej np. globar. Ograniczenie to zostaje narzucone zależnością istniejącą pomiędzy czasem pomiaru i czasem badanego zdarzenia dynamicznego [62,68,69]. Utrudnienie można wyeliminować stosując spektroskopię czasowo-rozdzielczą (*time–resolved spectroscopy TRS*) z interferometrią *step–scan*, która daje możliwość wstrzymania zwierciadła w określonym punkcie opóźnienia (*retardation point*) aż do momentu pełnego zarejestrowania procesu. Dane z każdego punktu opóźnienia zapisywane są w rozdzielonych

czasowo kolumnach (dane czasowe), po czym są one uśredniane dla uzyskania odpowiedniego stosunku SNR. Dostatecznie wysoki SNR inicjuje przesunięcie zwierciadła do kolejnej pozycji, od której rozpoczyna się zapis następnej kolumny danych, przy czym proces powtarzany jest aż do osiągnięcia żądanego rozdziału w danym zakresie widmowym. Rozdział czasowy w spektroskopii *step–scan* determinowany jest szybkością i czułością dostępnych detektorów IR, profilem czasowym źródła wzbudzenia oraz precyzją kontroli stopniującego zwierciadła. W kontroli położenia zwierciadła stosuje się wiązkę referencyjną lasera He–Ne, którego częstotliwość modulacji odpowiada dokładnie częstotliwości przesunięcia dopplerowskiego generowanego przez poruszające się zwierciadło. Synchronizacja procesów wzbudzenia źródła, zapisu danych i ruchu zwierciadła interferometru odbywa się za pośrednictwem zewnętrznego generatora modulacji cyfrowej, którego pierwszy sygnał wyzwalający zapoczątkowuje proces detekcji z ustalonym rozdziałem czasowym, kolejny natomiast powoduje wzbudzenie źródła po programowanym opóźnieniu [62,68].

Ważnym parametrem wpływającym na jakość uzyskanych widm/czas rozdziału jest liniowość stosowanego detektora. Najczęściej w zakresie środkowej podczerwieni stosuje się detektory; piroelektryczny DTGS (*deuterated triglycine sulfate*) pracujący w temperaturze pokojowej oraz fotoprzewodzący MCT (*mercury-cadmium-telluride*) wymagający schłodzenia do temperatury ciekłego azotu. Pomimo iż detektor MCT charakteryzuje większa czułość i szybsza odpowiedź (wewnętrzny czas narastania ~ 500 ns) w porównaniu z DTGS, odznacza się on jednocześnie dużą nieliniowością (dokładnością niefotometryczną) przy wyższych natężeniach promieniowania [33,62,70]. Nieliniowość w odpowiedzi detektora powodująca poważne odchylenia od prawa Beer'a stanowi szczególny problem wówczas gdy analizowane pasma absorpcyjne są wąskie i odznaczają się niewielką intensywnością. W przypadku wąskopasmowych detektorów MCT istnieje konieczność osłabienia wiązki promieniowania poprzez zmniejszenie szczeliny interferometru bowiem zbyt duży poziom energii powoduje szybkie wysycenie detektora [17].

Niewątpliwą zaletą technik spektroskopii w podczerwieni jest możliwość badania niewielkich ilości materiału, zaś sposób przygotowania próbki zależy od stanu skupienia substancji i jej właściwości chemicznych. Specyficzne techniki pomiaru wymagają jednak użycia stosownych elementów wyposażenia spektrometru, które warunkują odpowiednie usytuowanie próbki wpływając na optyczną powierzchnię rozdziału pomiędzy próbką i spektrometrem [29]. Właściwe wykonanie widma w połączeniu z jego interpretacją pozwala na identyfikację oraz określenie budowy chemicznej i struktury badanej substancji.

Technika spektroskopii w podczerwieni jest jedną z pierwszych nowoczesnych technik spektroskopowych, która znalazła tak szerokie zastosowanie w katalizie, między innymi w identyfikacji form prekursora katalizatora w trakcie jego preparatyki (aktywne w podczerwieni prekursory ulegają rozkładowi pod wpływem suszenia, kalcynacji lub/i redukcji), szczególnie gdy wykorzystywane są prekursory metaloorganiczne. W ocenie powierzchni katalizatora wykorzystuje się chemisorpcję odpowiedniej molekuły próbnej (molekuły-sondy) lub grupy molekuł, których oddziaływanie z danymi centrami aktywnymi odzwierciedla naturę tych miejsc [56].

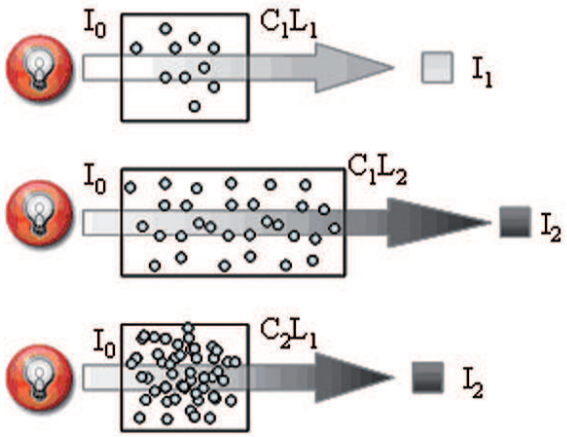
Pierwsze badania spektroskopowe adsorpcji fizycznej na powierzchni porowatego szkła krzemionkowego, w zakresie nadtonów (bliskiej podczerwieni), przeprowadził w 1940 roku Terenin, w zakresie podstawowym natomiast Sidorov (1954) i niezależnie Yates (1955-1956) [61]. Jednak dopiero prace Eischens'a [71], Sheppard'a i Perry'ego rozpowszechniły zastosowanie spektroskopii w badaniach chemisorpcji molekuł na powierzchniach katalizatorów [72].

Standardowo próbki katalizatora badane są w formie prasowanych pastylek, jednak coraz częściej wykorzystuje się możliwość analizy katalizatorów w ich pierwotnej/oryginalnej for-

mie, jaką oferują inne techniki t.j. PAS czy DRIFT (*diffuse reflectance infrared Fourier transform*).

2.1. Spektroskopia transmisyjna (TS)

Technika transmisyjna należy do najstarszych i stosunkowo najmniej skomplikowanych metod badawczych. Pomiar przebiega w świetle przechodzącym i nie wymaga zastosowania dodatkowych akcesoriów spektrometru. Istotna w przypadku pomiaru transmisyjnego staje się zatem grubość odpowiednio przygotowanej próbki. Zależność ilościową pomiędzy intensywnością absorpcji i grubością warstwy absorbującej (grubością próbki) przedstawia prawo Lamberta – Beer'a, słuszne gdy wiązka promieniowania monochromatycznego przechodzi przez jednorodny ośrodek absorbujący (rysunek 5).



Rys. 5. Schemat przedstawiający zależność pomiędzy absorpcją promieniowania, stężeniem (C_1, C_2 – liczba cząsteczek w jednostce objętości) i grubością warstwy próbki absorbującej (L). I_0 – natężenie wiązki padającej, I_1, I_2- natężenie wiązki przechodzącej [73].

Wielkością stosowaną do określenia absorpcji promieniowania jest transmisja wyrażana jako %T. Stosując zależność opisaną równaniem (1) można określić absorpcję promieniowania przy żądanej długości fali (λ) /liczbie falowej *()* (w dowolnym punkcie widma) zależnie od zmierzonej wartości %T [73].

$$A = log_{10} \frac{100}{\%T} \qquad (1)$$

Próbki ciał stałych przygotowywane są najczęściej w postaci sprasowanej pastylki (*discs*), roztartego proszku (*mulling*) lub cienkiego filmu (*thin film*).

W postaci cienkich filmów formowane są głównie polimery, których właściwości mechaniczne uniemożliwiają zastosowanie innych metod przygotowania wymagających subtelnego rozdrobnienia próbki. Bardzo ważną kwestią w przypadku tego typu próbek jest uzyskanie odpowiedniej grubości warstwy, co ściśle zależy od właściwości danego materiału. Polimery silnie absorbujące z dużą ilością polarnych grup funkcyjnych (np. poliestry, etery cykliczne) wymagają formowania w dużo cieńsze filmy (5 - 10 mm), niż ma to miejsce w przypadku węglowodorów alifatycznych (0,1 – 0,2 mm) [74,75]. Próbki materiałów termoplastycznych, w formie proszku, granulek bądź wiór, umieszczane są najczęściej pomiędzy metalowymi płytkami, które po ogrzaniu do żądanej temperatury, stosownie do topliwości polimeru, zostają dociśnięte dla uformowania filmu. W przypadku polimerów niskotopliwych w tym celu mogą być stosowane ogrzane płytki KBr. Jeżeli polimer jest rozpuszczalny w bardzo lotnym rozpuszczalniku wówczas przygotowany odpowiednio roztwór można wkroplić na płytkę szklaną bądź metalową, po czym po odparowaniu rozpuszczalnika odkleić powstałą warstwę filmu i analizować

transmisyjnie. Z nierozpuszczalnych i nietopliwych polimerów można próbować wycinać za pomocą mikrotomu odpowiedniej grubości warstwy, a następnie umieszczać je w drodze wiązki IR, o ile otrzymany 'plaster' ma dostateczną powierzchnię [33]. Tego typu materiały można analizować korzystniej za pomocą techniki ATR, ale tylko wówczas gdy powierzchnia warstwy polimeru jest odpowiednio gładka. Technikami niewymagającymi specjalnego przygotowania próbki, stosowanymi często do badań polimerów w różnej postaci są technika fotoakustyczna i spektroskopia ramanowska.

Próbki ciał stałych (organicznych i nieorganicznych) po dokładnym rozdrobnieniu najczęściej rozcieńczane są związkiem przezroczystym dla promieniowania IR w żądanym zakresie widmowym. Średnica cząstek w sproszkowanej próbce powinna być utrzymana w granicach 1 – 2 μm, bowiem większe cząstki powodują znaczne rozpraszanie promieniowania, co w efekcie prowadzi do 'zafałszowania' informacji widmowej [76]. Obserwuje się wówczas znaczne nachylenie linii bazowej w kierunku niższych wartości liczb falowych. Drugim niekorzystnym zjawiskiem występującym przy zbyt dużej różnicy współczynników załamania światła próbki i matrycy jest pojawienie się typowej dla efektu Christiansen'a asymetrii pasm absorpcyjnych [33,74].

Konieczność rozcierania materiału może prowadzić do modyfikacji struktury krystalicznej, co w efekcie uniemożliwia uzyskanie informacji o stanie fizycznym próbki (np. odmianie polimorficznej ciała stałego). W trakcie mielenia zmianie ulegać mogą również właściwości powierzchniowe proszku (np. zwiększa się liczba miejsc aktywnych na powierzchni), co w efekcie wpływa znacząco na adsorpcję [76]. W przypadku próbek o dużym stopniu twardości (np. korund) do rozdrabnianego materiału wkraplany jest etanol dla ułatwienia homogenizacji [75]. Bardzo twarde próbki lepiej analizować stosując inne techniki typu DRIFT, ATR, PAS.

W przygotowaniu zawiesin stosuje się dwa związki rozcieńczające, Nujol i Fluorolube, których współczynniki załamania światła w zakresach przezroczystych dla promieniowania IR (Nujol;1350 – 400 cm^{-1}, Fluorolube; 4000 – 1350 cm^{-1}) są zbliżone do współczynników załamania wielu związków organicznych. Stosowanie obu związków rozcieńczających jednocześnie umożliwia analizę próbki w pełnym zakresie środkowej podczerwieni [75,77]. Niestety pasma absorpcyjne Nujol i Fluorolube niejednokrotnie mogą być źródłem interferencji, zwłaszcza w zakresie drgań grupy C-H. Odpowiednio przygotowany proszek rozcierany jest z niewielką ilością wkraplanego oleju aż do uformowania pasty, którą umieszcza się następnie pomiędzy dwoma okienkami KBr rozprowadzając w ten sposób cienką warstwę filmu. Prawdopodobieństwo zniszczenia struktury próbki w przypadku tej metody jest stosunkowo niewielkie.

Związkami rozcieńczającymi stosowanymi w przygotowaniu prasowanych pastylek są halogenki metali alkalicznych. Najczęściej stosuje się w tym celu bromek potasu. Pomimo iż czysty KBr nie posiada żadnych pasm interferencyjnych aż do 300 cm^{-1}, to jednak jest on silnie higroskopijny a najwięcej wilgoci 'pochłania' w trakcie rozcierania z próbką przed sprasowaniem pastylki [75]. Skutkiem tego jest pojawienie się na widmie intensywnych pasm pochodzących od zaadsorbowanej wody (~ 3450 i 1630 cm^{-1}), co jest szczególnie niekorzystne gdy analizuje się grupy hydroksylowe pochodzące od próbki. Przygotowanie pastylki z KBr pozwala na użycie mniejszej ilości próbki (0,5 – 2%) w porównaniu z poprzednio opisaną metodą. Niestety rozcieranie z bromkiem potasu doprowadzić może do znacznych zmian strukturalnych próbki [75].

Pewne materiały można preparować w formie tzw. pastylki samonośnej (*self–supported*) bez dodatku związku rozcieńczającego. Sposób taki stosuje się między innymi obok próbek tlenków (m.in. Alumina C, Titania P25) czy pochodnych krzemionki (np. Ca-O-Sil, Aerosil) również w przypadku katalizatorów, których rozcieranie z bromkiem potasu bądź innym związkiem rozcieńczającym blokuje miejsca aktywne na powierzchni, a tym samym utrudnia adsorpcję mo-

lekuł próbnych w testach *in situ* (łac. *w miejscu*). Przygotowanie takiej pastylki jest jednak skomplikowane, bowiem siła nacisku w trakcie prasowania musi być odpowiednia by finalnie zapewnić możliwą trwałość mechaniczną pastylki i jednocześnie nie spowodować znacznych zmian w strukturze materiału. W kontekście badań in situ niekorzystne w trakcie procesu prasowania staje się formowanie 'stref' w obrębie próbki katalizatora, które są niedostępne w reakcji z adsorbowanymi cząsteczkami [76].

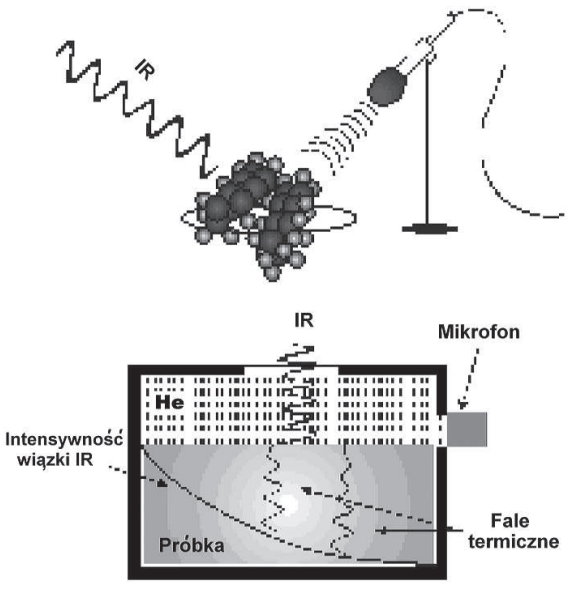
Obecnie dużego znaczenia w badaniach katalizatorów, nabrały techniki nieniszczące i jednocześnie nie wymagające specjalnego przygotowania próbki jak m.in. DRIFT czy PAS, w przypadku których silne rozpraszanie (drobno zmielone proszki) czy absorpcja (pastylki samonośne) nie utrudnia analizy w takim stopniu jak przy zastosowaniu techniki transmisyjnej [76].

2.2. Spektroskopia fotoakustyczna (PAS)

Zastosowanie techniki fotoakustycznej umożliwia wykrywanie sygnału akustycznego emitowanego z próbki w następstwie selektywnej absorpcji modulowanego promieniowania elektromagnetycznego. Zastosowanie zjawiska fotoakustycznego odkrytego przez Aleksandra Graham Bell'a (1880 rok) w badaniach spektroskopowych stało się możliwe dopiero w latach 70-tych XX wieku dzięki naukowcom z Bell Laboratories i Uniwersytetu John'a Hopkins'a, którzy stworzyli podwaliny techniczne dla nowej wówczas techniki spektroskopowej [57,61]. Rozwój spektroskopii fourierowskiej umożliwił pełne wykorzystanie zalet techniki PAS, także w pomiarach w zakresie podczerwieni. Pierwsze widmo fotoakustyczne par metanolu uzyskali Busse i Bullemer (w 1978 roku), którzy zastosowali komercyjny spektrometr FT-IR i komorę absorpcyjną połączoną z mikrofonem [78]. Choć nie bez ograniczeń, technika FT-IR/PA stała się niepowtarzalnym i cennym narzędziem w analizie powierzchni i oddziaływań międzyfazowych.

Technika fotoakustyczna posiada wiele zalet, które czynią ją niejednokrotnie bezkonkurencyjną w porównaniu z innymi metodami spektroskopowymi. Przede wszystkim FT-IR/PA jest techniką nie destruktywną, można ją stosować w badaniu próbek stałych występujących niemal w każdej formie (polimerów, gum, barwników, papieru) i kształcie (objętościowe, sproszkowane lub włókniste), zwłaszcza gdy próbki są trudne w homogenizacji i mogą ulec trwałemu uszkodzeniu w trakcie procesu rozdrabniania.

Sygnał fotoakustyczny powstaje w następstwie absorpcji przez badany materiał wiązki modulowanego promieniowania optycznego (częstotliwość modulacji w zakresie akustycznym). Próbka znajdująca się w szczelnej komorze wypełnionej gazem (najczęściej helem) w następstwie absorpcji promieniowania IR ulega ogrzaniu a powstająca fala cieplna dyfundując do otaczającego ośrodka powoduje wytworzenie fluktuacji o częstotliwości zgodnej z częstotliwością modulacyjną promieniowania. Detekcja powstałej w wyniku wahań ciśnienia gazu fali akustycznej odbywa się za pośrednictwem czułego mikrofonu (rysunek 6) [65].



Rys. 6. Schemat ilustrujący powstawanie i detekcję sygnału fotoakustycznego [67].

Technika fotoakustyczna jest jedyną metodą, która umożliwia bezpośredni pomiar absorpcji promieniowania IR, a złożone zależności mogą zostać wyprowadzone w oparciu o właściwości cieplne próbki i otoczenia [73]. Normalizowany sygnał fotoakustyczny P_n wyraża poniższe równanie (w odniesieniu do właściwości absorpcyjnych sadzy, *carbon black*) [73]:

$$P_n = \frac{KI_0}{\sqrt{\omega}} \qquad (2)$$

gdzie: K - stała proporcjonalności uwzględniająca wiele stałych cieplnych, ω - częstotliwość modulacji.

Gdy pomiar wykonywany jest w trybie ciągłego skanowania wówczas częstotliwość modulacji jest proporcjonalna do liczby falowej promieniowania, a uzyskane widmo przedstawia zależność intensywności sygnału fotoakustycznego PA od liczby falowej (przy odtwarzalnych warunkach eksperymentalnych możliwy jest pomiar ilościowy). Położenie pasm absorpcyjnych na widmie fotoakustycznym pokrywa się z położeniem pasm transmisyjnych.

Niezwykłą zaletą techniki fotoakustycznej jest możliwość badania próbek wielowarstwowych (liczba, charakter warstw oraz powierzchni międzyfazowych) na różnych głębokościach (*depth profiling*) z wykorzystaniem zmiany częstotliwości modulacji. Możliwość taka istnieje również w przypadku techniki ATR, jednak głębokość próbkowania nie jest tak duża jak w przypadku FT-IR/PA (~15-20 μm) [64,66,79].

Sygnał fotoakustyczny powstaje w warstwie powierzchniowej materiału, której grubość jest niemal równa zasięgowi dyfuzji termicznej próbki μ_s. Wielkość sygnału PA (siła) oraz jego faza (oznaczenie pochodzenia przestrzennego) są ściśle uzależnione od właściwości termicznych/cieplnych i optycznych badanego materiału. Sygnał fotoakustyczny jest niemal proporcjonalny do $\log_{10}(\beta\mu)$ w zakresie $-1 < \log_{10}(\beta\mu) < +1$, gdzie β oznacza współczynnik absorpcji optycznej, μ_s jest zasięgiem dyfuzji termicznej (odległość w głąb próbki, z której powstałe ciepło może osiągnąć granicę faz, bądź odległość powyżej której fala termiczna ulega zanikowi do wartości 1/e jego wyjściowej amplitudy, e = 2,7183) [65,78]:

$$\mu_s = (\alpha / \pi f)^{1/2} \qquad (3)$$

gdzie: f – częstotliwość modulacji [Hz], α – dyfuzyjność termiczna próbki [cm/s];

$$\alpha = \frac{k}{\rho C} \qquad (4)$$

gdzie: k – przewodnictwo cieplne, ρ – gęstość, C – ciepło właściwe próbki.

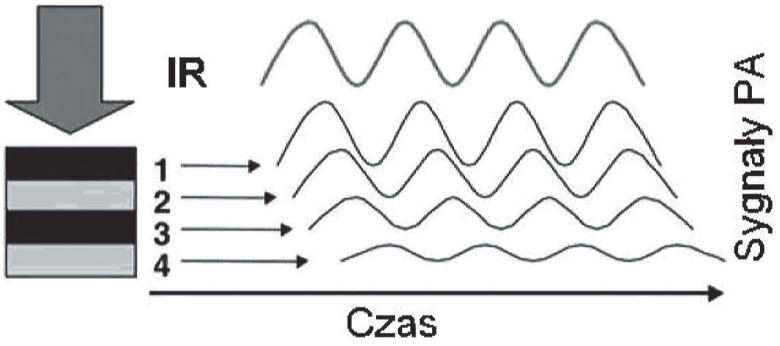
Wielkość opóźnień fazowych sygnału fotoakustycznego generowanego z różnych głębokości próbki jest podstawą analizy *depth profiling*. Nawet próbki homogeniczne mogą wykazywać opóźnienia fazy sygnałów PA w odpowiedzi na modulację optyczną ponieważ dyfuzyjność termiczna materiału jest wolniejsza niż absorpcja (penetracja optyczna). Opóźnienia fazowe znajdują się pod bezpośrednim wpływem częstotliwości modulacji spektrometru i pochodzenia przestrzennego sygnałów. Zależność pomiędzy skończonym opóźnieniem czasowym (Δt) sygnału PA (czas po którym sygnał PA dociera do mikrofonu) generowanym z głębszych warstw próbki i przesunięciem fazowym przedstawia równanie (5) [67]:

$$\Delta\Phi = 2\pi f(\Delta t) \qquad (5)$$

Sygnały PA z głębszych warstw próbki inicjowane są większymi opóźnieniami fazy w porównaniu z sygnałami generowanymi z płytszych warstw (rysunek 7).

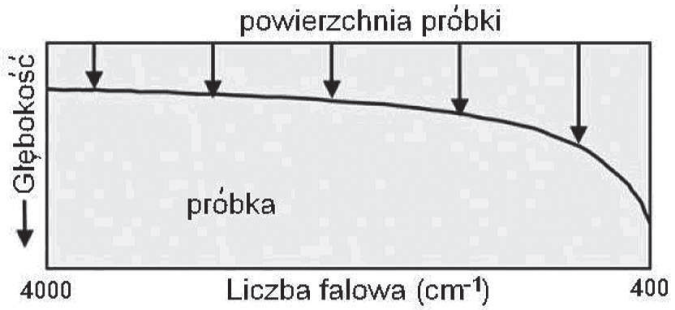
Opóźnienia fazowe są mniejsze i wiążą się z występowaniem silniejszych pasm pochodzących z tej samej warstwy materiału gdy jest ona termicznie cienka (przewodząca) lub optycznie przezroczysta (warstwa cieńsza niż głębokość penetracji optycznej). W przypadku próbek optycznie przezroczystych lecz nie przewodzących (termicznie grubych), wielkość sygnału PA jest niezależna od grubości próbki. W tej sytuacji na uzyskaną wielkość sygnału wpływ ma jedynie promieniowanie zaabsorbowane w zasięgu dyfuzji termicznej. Jeżeli natomiast

głębokość, na której absorbowana jest większość energii promieniowania, jest mniejsza niż zasięg dyfuzji termicznej, wówczas występuje zjawisko całkowitego nasycenia sygnału PA. Dzieje się tak w przypadku materiałów optycznie nieprzezroczystych np. termicznie cienka sadza stosowana jako materiał referencyjny w normalizacji sygnału fotoakustycznego. Zmiany częstotliwości modulacji μ_s umożliwiają sterowanie zasięgiem dyfuzji termicznej *f* a tym samym rejestrację widm z różnych warstw badanej próbki.



Rys. 7. Schemat ilustrujący opóźnienie fazy sygnału fotoakustycznego w próbce wielowarstwowej (warstwy 1-4) [67].

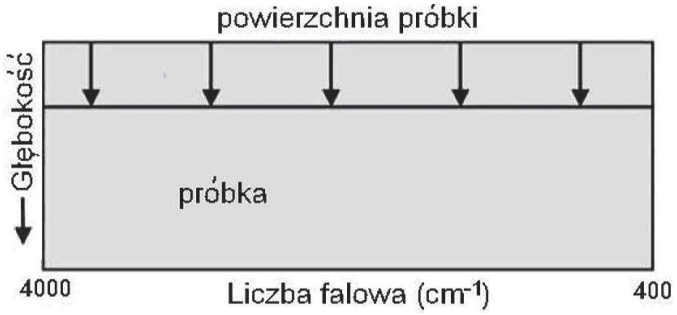
W przypadku pomiaru FT-IR/PA prowadzonego w opcji *continuous scan* (*rapid scan)* rzeczywistą częstotliwością modulacji promieniowania jest częstotliwość Fouriera, wyrażona w postaci $f_F = 2Vv$ (gdzie *V* - prędkość zwierciadła [cm/sek.], *v*- liczba falowa promieniowania IR [cm^{-1}]) [67]. Oznacza to, że każda długość fali na widmie ma inną częstotliwość modulacji, w efekcie czego także inny zasięg dyfuzji termicznej. Zmianę zasięgu dyfuzji termicznej μ_s w całym zakresie widma (4000-400 cm^{-1}) przedstawia rysunek 8.



Rys. 8. Wykres przedstawiający zależność głębokości próbkowania od liczby falowej [cm^{-1}] w *rapid-scan* FT-IR/PA [67].

Przy stałych prędkościach poruszającego się zwierciadła, sygnał PA staje się słabszy w miarę wzrostu wartości liczby falowej (krótsze długości fali) zgodnie z zależnością $f_F = 2Vv$. Dlatego analiza FT/PA w zakresie widzialnym w opcji *rapid-scan* jest niewykonalna [67]. Różnice w głębokościach próbkowania widoczne w całym zakresie widmowym uniemożliwiają interpretację widma PA uzyskanego w opcji *continuous-scan*, bowiem mierzone właściwości widmowe pochodzą z różnych warstw próbki.

Utrudnienia w badaniach próbek heterogenicznych lub warstwowych na różnej głębokości można wykluczyć prowadząc pomiar z modulacją fazową *step-scan* ($S^2\Phi M$, *step-scan* phase modulation) [66,67,78]. Modulacja fazowa pojedynczej częstości, taka jaką posiada nieruchome zwierciadło interferometru, stosowana jest w generowaniu sygnału PA przy wszystkich długościach fali, co w konsekwencji umożliwia uzyskanie stałej głębokości próbkowania w całym zakresie widma (rysunek 9):



Rys. 9. Wykres obrazujący stałą głębokość próbkowania uzyskaną przez analizę FT-IR/PA w opcji *step-scan* [67].

W ten sposób w pojedynczym pomiarze uzyskać można skład warstw materiału. $S^2ΦM$ umożliwia prowadzenie pomiaru FT-IR/PA nie tylko w zakresie środkowej podczerwieni (MIR) ale także w bliskiej podczerwieni (NIR), w zakresie widzialnym (VIS) i nadfiolecie (UV). Osiągnięcie stałej częstości modulacji (niezależnej od długości fali), które jest możliwe z zastosowaniem interferometrów w opcji *step-scan* w połączeniu z modulacją fazową umożliwia ekstrakcję informacji pochodzącej zarówno z powierzchni jak i warstw podpowierzchniowych wielowarstwowej próbki.

Zastosowanie interferometrów *step-scan* w spektroskopii FT-IR/PA umożliwia badanie próbek polimerów i gumy w różnej postaci; m.in. proszków, wiór, filmów, pianki, materiałów wieloskładnikowych, półfabrykatów laminatów zbrojonych [80-84]. FT-IR/PA z modulacją fazową *step-scan* zastosowano w oznaczeniach składu chemicznego papieru i biodegradowalnych pokryć skrobiowych papieru [85], pokryć ochronnych dzieł sztuki [86].

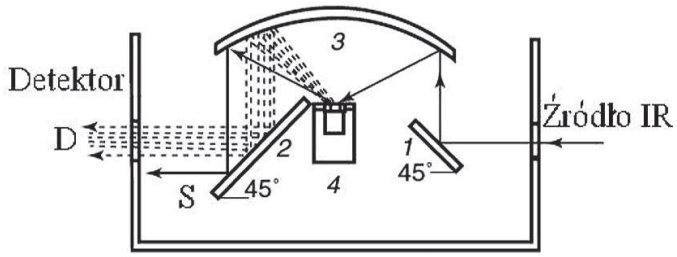
Technika fotoakustyczna jest niedestruktywna i nie powoduje odkształceń dzięki czemu umożliwia badanie oddziaływań cząsteczkowych polimerów w mieszankach dwuskładnikowych wytłaczanych materiałów poliestrowych/polistyrenowych [87].

Spektroskopia FT-IR/PA znalazła zastosowanie w badaniu składu leków w preparatach stałych i półstałych oraz w oznaczeniach wnikliwości przez błony sztuczne i biologiczne (skóra) [88]. Zastosowanie techniki PAS w opcji *step-scan* pozwala na uzyskanie informacji dotyczących grubości, nawarstwiania, składu chemicznego i stanu ludzkiej skóry [89,90].

2.3. Spektroskopia rozproszonego odbicia (DRS)

Technika spektroskopii rozproszonego odbicia DRS (*diffuse reflectance spectroscopy*) stosowana jest w badaniu proszków i powierzchni chropowatych różnych materiałów. Widmo powstaje w wyniku zebrania przez układ optyczny o odpowiedniej geometrii promieniowania rozproszonego na próbce. Początkowo pomiary prowadzono jedynie w zakresie UV/VIS (od lat 1980' w zakresie podczerwieni), natomiast obecnie dostępne przystawki pomiarowe stwarzają możliwość rejestracji widm w pełnym zakresie promieniowania optycznego, także (w odpowiednich komorach reakcyjnych) w warunkach *in situ* [57,73]. Analiza DRS wymaga często jedynie minimalnego przygotowania próbki [91,92].

W idealnym pomiarze DRS do detektora dociera jedynie promieniowanie, które przenika powierzchnię próbki, jest w niej częściowo absorbowane i poprzez procesy rozpraszania we wnętrzu powraca do powierzchni [33,74]. W rzeczywistości jednak w uzyskane widmo ma również wkład frakcja promieniowania ulegająca odbiciu zwierciadlanemu (Fresnel'a) ujawniająca się w postaci pasm określanych jako *reststrahlen bands*. Największe zniekształcenia występują w przypadku pomiarów techniką rozproszonego odbicia w zakresie środkowej podczerwieni DRIFT (*diffuse reflectance infrared fourier transform*; rysunek 10), bowiem w tym zakresie są wysokie współczynniki absorpcji pasm [93].



Rys. 10. Schemat przedstawiający elementy wyposażenia spektrometru DRIFT: 1) zwierciadło płaskie (50 × 50 mm), 2) zwierciadło płaskie (70 × 70 mm), 3) zwierciadło sferyczne, wklęsłe, 4) komora próbki; D - rozproszone odbicie (*diffuse reflection*); S - odbicie zwierciadlane (*specular reflection*); linią przerywaną i ciągłą oznaczono odpowiednio drogę optyczną rozproszonego odbicia zwierciadlanego [76].

Rozcieńczenie próbki z nie absorbującym związkiem jak KBr czy KCl umożliwia w tym przypadku zmniejszenie intensywności pasm a tym samym zredukowanie powstałych zniekształceń. Specjalnego przygotowania (rozcieńczania) przed pomiarem nie wymagają natomiast próbki przeznaczone do analiz DRS/NIR, bowiem współczynniki absorpcji pasm są w tym zakresie są niemal rząd wielkości niższe niż w zakresie środkowej podczerwieni [74]. Technikę NIR/DRS częściej stosuje się w pomiarach ilościowych (np. czystych sproszkowanych polimerów), DRIFT natomiast w identyfikacji i charakterystyce materiałów.

Porównanie widma DRS danej substancji z widmem substancji nieabsorbującej (100% R) prowadzi do powstania skali R%. Zastosowanie (poprzez analogię do absorbancji, bowiem istnieje zależność pomiędzy głębokością próbki, z której pochodzi sygnał i absorpcją próbki w trakcie pomiaru) preferowanej dla NIR/DR rzędnej $\log_{10}(1/R)$ nie pozwala jednak na wyeliminowanie nieliniowości. W tym przypadku stosowana jest funkcja poprawkowa do danych widmowych wyprowadzona z zależności Kubelka-Munka (K-M), dla nieskończenie grubej warstwy [73,93]:

$$f(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \qquad (6)$$

gdzie: R- całkowite odbicie przez warstwę, K – współczynnik absorpcji, S – współczynnik rozpraszania.

Współczynnik odbicia (*R - reflectance*) dany jest jako stosunek dwu stałych, K i S. W analizie ilościowej stosowane jest równanie (7) [93]:

$$f(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} = \frac{(\ln 10)ac}{S} \qquad (7)$$

gdzie: c – stężenie analitu, a – współczynnik absorpcji.

Parametrami, które mają wpływ na postać mierzonych widm DRIFT są rozmiar ziaren próbki, kąt padania wiązki i/lub wielkość sfery obejmującej promieniowanie rozproszone [57]. Uzyskanie widm DRIFT o dużym kontrastowaniu wymaga zatem subtelnego rozdrobnienia próbki (wielkość ziarna < 2μm). Dla próbek w postaci filmów i włókien oraz kompozytów (próbek złożonych) technika z wartstwą nadścielającą proszku KBr umożliwiała zarówno zminimalizowanie artefaktów odbicia Fresnela jak i wzmocnienie wpływu warstw powierzchniowych. Technika DRIFT okazała się konkurencyjną w stosunku do ATR w pomiarach piankowych polimerów niezależnie od stopnia ich elastyczności [94].

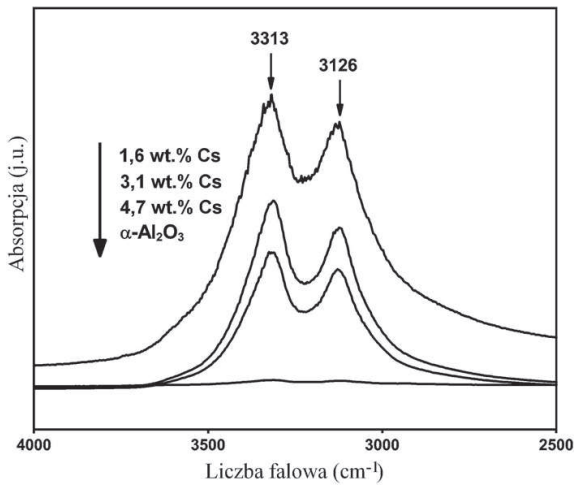
Spektroskopia DRIFT jest chętnie wykorzystywana w katalizie w ocenie oddziaływania prekursorów metaloorganicznych z powierzchnią tlenków nieorganicznych w kolejnych etapach

przygotowania katalizatora. Dobór prekursora jest niezwykle ważny w procesie preparatyki, bowiem determinuje podatność materiału na redukcję.

Obiektem badań Guzmana i współpracowników były katalizatory Au/MgO przygotowane z roztworów acetyloacetonianów złota $Au^{III}(CH_3)_2(acac)$ [95]. Spektroskopia DRIFT w połączeniu ze spektrometrią mas umożliwiła ocenę charakteru oddziaływania kompleksów metalu z grupami hydroksylowymi obecnymi na powierzchni nośnika oraz produktów rozkładu powstających w podwyższonych temperaturach. Pozostałości acetyloacetonianów i grup hydroksylowych ulegają rozkładowi do CO_2, ligandów octanowych oraz wody, bądź gdy zachodzi oddziaływanie form $Au^{III}(CH_3)_2(acac)$ z grupami OH, do CH_4 oraz tlenku złota(III) zgrupowanego w formie klasterów. W badaniu kompleksów acetyloacteonianów w innych układach typu Co/SiO_2 [96], $Co/Al_2O_3,SiO_2,TiO_2$ [97], Fe,Cr,Cu/MCM-48, SBA-15, MCF, MSU [98], Fe/ZrO_2 [99], $Mo,Cu,V/SiO_2$, Al_2O_3 [100], V/SiO_2 [101] wykorzystano oprócz spektroskopii DRIFT także UV-Vis-DR, FT-IR oraz FT-IR/PAS.

Katalizatory z fazą V_2O_5 na nośniku Al_2O_3-SiO_2 badano z wykorzystaniem technik ^{51}V, ^{1}H MAS NMR oraz DRIFT [102]. Widma DRIFT potwierdziły obecność form wanadu w koordynacji tetraedrycznej (~940 cm^{-1}) zarówno przy niskiej jak i średniej zawartości fazy V_2O_5. Tworzenie aglomeratów V_2O_5 przy dużych zawartościach tlenku wanadu(V) znajduje odzwierciedlenie w postaci pasm drgań V=O na widmie DRIFT oraz przesunięć ^{51}V na widmie NMR. Przeważający charakter kwasowy nośnika Al_2O_3-SiO_2 nad właściwościami redoks aktywnej fazy wanadowej ujawnił się w postaci dużej selektywności układów V/Al-Si w procesie odwodnienia eteru dimetylowego, produktu częściowego utlenienia metanolu.

Wpływ dodatku Cs na aktywność katalizatorów Ag/AlOOH udowodniono w badaniach DRIFT i mikrokalorymetrycznych pomiarach adsorpcji CO_2 i NH_3 [103]. Oddziaływanie jakie zachodzi pomiędzy Cs i nośnikiem ilustruje na widmie DRIFT zakres 3500-3000 cm^{-1}. Intensywność pasm drgań grup hydroksylowych (3313, 3126 cm^{-1}) wyraźnie maleje w miarę wzrostu ilości wprowadzanego Cs (rysunek 11). Dla porównania zestawiono także widmo α-Al_2O_3, który odznacza się dużą aktywnością w procesie epoksydowania i wykazuje pasma OH o bardzo niewielkiej intensywności. Pomiary mikrokalorymetryczne oraz DRIFT potwierdziły, że zobojętnianie silnych grup kwasowych na powierzchni boehmitu jest konieczne dla uzyskania aktywnego katalizatora procesu epoksydowania o ograniczonej dezaktywacji. Cs niewątpliwie wpływa na zobojętnienie grup OH o silnych właściwościach kwasowych i jest promotorem Ag osadzonego na nośniku AlOOH. Za najefektywniejszy sposób prowadzący do uzyskania zadowalającej dyspersji Cs na powierzchni Ag/AlOOH uznano procedurę sekwencyjną.



Rys. 11. Widmo DRIFT katalizatorów Cs/Ag/AlOOH w temperaturze 180ºC [103].

Efektywność procesu usuwania koksu ze struktury zeolitów FAU, BEA, MOR w drodze regeneracji płynem nadkrytycznym (SFR - *supercritical fluid regeneration*) badano z wykorzystaniem spektroskopii rozproszonego odbicia w dwu zakresach; UV-Vis oraz IR [104]. Próbki katalizatorów dezaktywowano w warunkach reakcji izobutan/buten potem traktowano w strumieniu nadkrytycznym izobutanu. W przypadku wszystkich badanych katalizatorów stwierdzono spadek aktywności w drodze powtarzanego cyklicznie procesu reakcja/SFR. Dzięki możliwości badania próbek bez uprzedniego przygotowania jaką daje spektroskopia odbiciowa, można było bez wątpli-

wości oznaczyć formy węglowodorów przy czym węglowodory nienasycone najefektywniej oznaczono w zakresie UV-Vis.

Zastosowanie techniki DRIFT w zakresie bliskiej podczerwieni okazało się trafne w oznaczeniach grup hydroksylowych amorficznych oraz krystalicznych glinokrzemianów w zakresach pasm drgań podstawowych (~3700 cm^{-1}), kombinacyjnych (~4600 cm^{-1}) oraz nadtonów (~7300 cm^{-1}) [105]. Właściwości kwasowe grup SiOH w przypadku Al-MCM-41 znajdują się pod wpływem efektu indukcyjnego, pochodzącego od obecnych w strukturze atomów glinu, choć nie zaobserwowano zmiany częstości drgań grup silanolowych. Uznano, iż szczepienie atomów glinu w drodze modyfikacji po procesie syntezy materiału Si-MCM-41 ma istotny wpływ na tworzenie nowych miejsc Brønsteda (właściwości kwasowe).

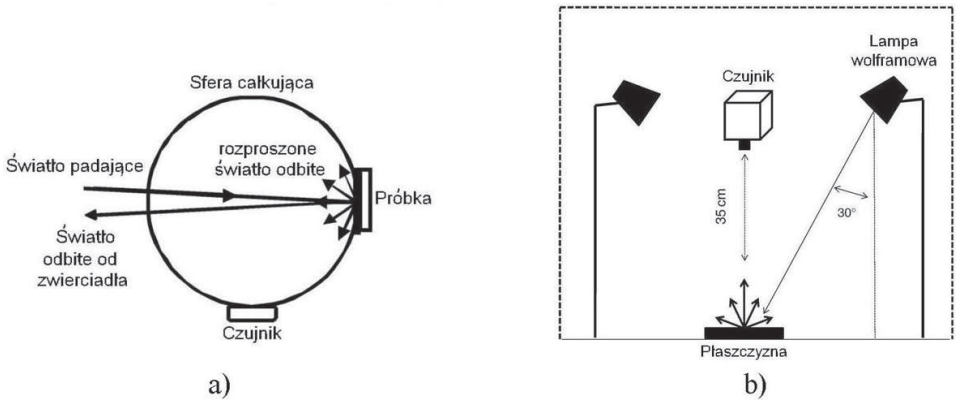
Wpływ modyfikacji chlorometylosilanów (trimetylochlorosilanami TMCS, dimetylochlorosilanami DMCDS, metylochlorosilanami MTCS) oraz tetrachlorosilanu ($SiCl_4$) na właściwości krzemionki badano z zastosowaniem technik DRIFT, NMR oraz XPS [106]. Oddziaływanie pomiędzy krzemionką i modyfikatorami ilustruje na widmach DRIFT zakres 3000-2000 cm^{-1}, w którym najbardziej widoczne zmiany zaobserwowano w obrębie asymetrycznych pasm drgań grup metylowych (~2962 cm^{-1}) oraz izolowanych grup OH (~3746 cm^{-1}). Największą intensywnością charakteryzują się pasma $\nu_{asym}CH_3$ próbki modyfikowanej TMCS, w tym przypadku zauważono również zanik pasm drgań izolowanych grup OH. Wyniki przeprowadzonych badań pozostają w zgodności z badaniami reaktywności modyfikowanych materiałów, która przedstawia się następująco: TMCS>DCMS>MTCS>TCS.

Widma DRIFT grup hydroksylowych na powierzchni sproszkowanej krzemionki, tlenku glinu (γ-Al_2O_3), kwarcu i skalenia (próbek naturalnych i syntetycznych) badano przed i po usunięciu zaadsorbowanej fizycznie wody [107]. W przypadku spektroskopii FT-IR badanie grup hydroksylowych na granicy faz ciało stałe-roztwór stanowi spory problem, bowiem woda silnie absorbuje promieniowanie podczerwone. Pomiary DRIFT krzemianów pozwalają natomiast uwzględnić wpływ kompleksowania na grupy hydroksylowe obecne na powierzchniach minerałów znajdujących się w roztworach wodnych. Porównanie wyników uzyskanych dla naturalnych i syntetycznych próbek skalenia i kwarcu potwierdziło obecność krańcowych grup SiOH na powierzchni (3742-3745 cm^{-1}). Brak na widmach pasm przypisywanych grupom $AlOH_2^0$ i Al-OH-Si nie pozwala jednak zupełnie wykluczyć ich obecności na powierzchni naturalnego skalenia. Odwoływanie się zatem do modelu grup hydroksylowych na powierzchni γ-Al_2O_3 okazuje się być niewystarczające w określeniu specjacji wodoru w próbkach naturalnych.

Kalcyt, montmorylonit, palagonit i andezyt, materiały będące analogami składników gleby marsjańskiej, badano z wykorzystaniem spektroskopii odbiciowej w zakresie 400-6000 cm^{-1} [108]. Widma DRIFT badanych materiałów wykazują przesunięcia pasm *p* w zależności od zwartości Si (im większa zawartość tym pasmo położone przy niższych częstościach). Duża różnorodność składników andezytu (plagioklaz, biotyt, kwarc, hornblenda, piroksen, szkło) znajduje odzwierciedlenie w postaci licznych pasm. Pasmo drgań Si-O widoczne na widmie transmisyjnym andezytu (~1010 cm^{-1}) odpowiada pasmom *restrahlen* na widmach odbicia rozproszonego i zwierciadlanego przy 1040 cm^{-1}. Palagonit odznacza się mniejszą w stosunku do montmorylonitu i andezytu zawartością Si. Wyniki badań wskazują na konieczność 'zmywania' pyłu z ziaren próbki po zmieleniu, bowiem 'zlepiające' się ziarna są źródłem błędów i zafałszowań.

Oznaczenia niewielkich ilości getytu (α-FeOOH) i hematytu (Fe_2O_3), minerałów występujących w glebach, przeprowadzono w zakresie Vis-NIR technikami DRS i BDRS (odbicia dwukierunkowego) odpowiednio z wykorzystaniem sfery całkującej oraz w przygotowanym laboratoryjnym układzie pomiarowym (rysunki 12a i 12b) [109]. Uzyskane z wykorzystaniem technik widma zawierały informacje dotyczące zarówno natury (np. koloru) jak i składu che-

micznego badanego materiału glebowego. W przypadku hematytu zawartości tlenku żelaza określone technikami spektroskopowymi korelowały z parametrami barwy Munsell'a.



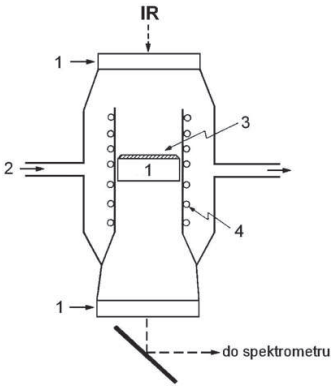
Rys. 12. Schemat ilustrujący: a) sferę całkującą DR oraz b) układ laboratoryjny do pomiaru odbicia dwukierunkowego (BDRS); linią przerywaną oznaczono odcięcie układu optycznego BDRS od wpływu światła zewnętrznego [109].

Analiza DRIFT nie wymaga specjalnego przygotowania próbki, które narażałoby badany materiał (jak w trakcie sporządzania pastylek z KBr) na zniekształcenie morfologii i przekrystalizowanie wpływając niekorzystnie na wiarygodność uzyskanych wyników. Technikę można stosować z dobrym efektem w badaniach takich naturalnych materiałów jak klinoptylolit w próbkach skał zeolitowych czy próbkach FZ (naturalny klinoptylolit zawierający Fe^{2+}) [110,111].

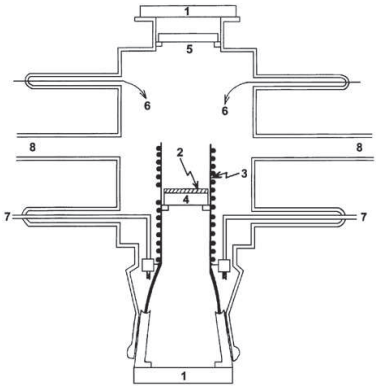
2.4. Badania in situ oraz technika operando

Już w latach 50-tych XX wieku Eischens i współpracownicy [112] badając efekt pokrycia powierzchni na widma chemisorbowanego CO zwrócili uwagę, że gwarancją efektywnych badań tego rodzaju jest opracowanie urządzeń (kamer, reaktorów) do badań in situ. Opracowanie pierwszych reaktorów do wspomnianych badań znacznie rozszerzyło możliwości badawcze w charakterystyce powierzchni ciał stałych [112,113]. W początkowym okresie, w literaturze naukowej ukazywało się wiele opisów różnych rozwiązań zestawów badawczych do badań in situ [114-118]. Obecnie coraz częściej w opisach publikacji pojawia się stwierdzenie o wykonaniu badań in situ bez opisu urządzenia/reaktora, w którym je wykonano.

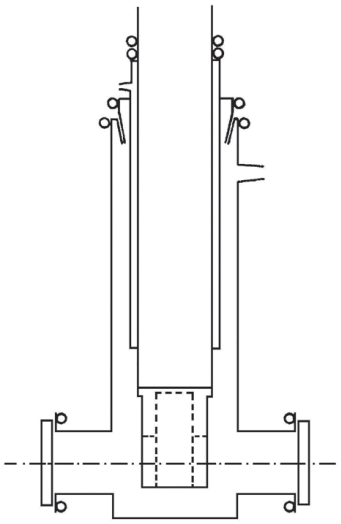
Na poniższych rysunkach (rys. 13-41) przedstawiono schematy wybranych reaktorów do badań w warunkach przeprowadzanej reakcji. Bliższe szczegóły dotyczące ich budowy oraz sposobu wykorzystania znajdują się w cytowanej literaturze [119-147].



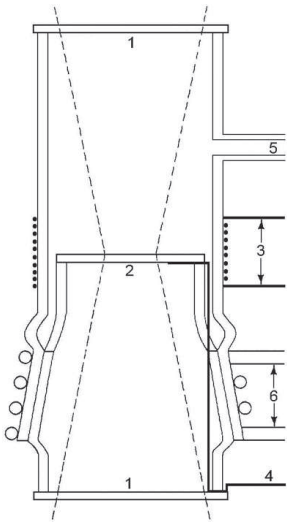
Rys. 13. Schemat reaktora do badania chemisorpcji gazów metodą IR: 1 – okienka z CaF_2, 2 – gaz, 3 – próbka katalizatora, 4 – piec [119].



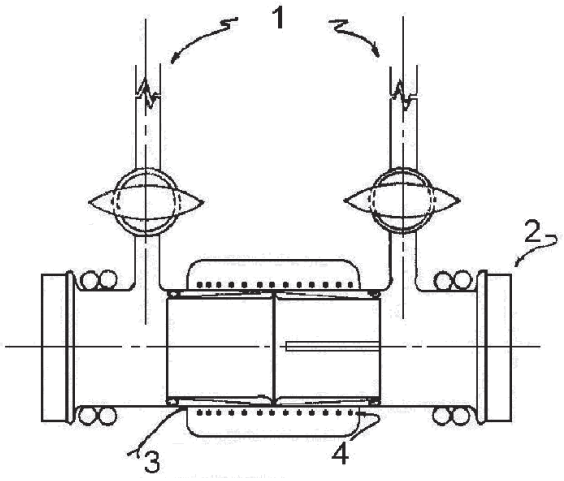
Rys. 14. Schemat reaktora do badań in situ: 1 – okienka z CaF_2, 2 – próbka, 3 – piec, 4 – płytka z CaF_2, 5 – gazowy wymiennik ciepła, 6 – termopara, 7 – drut grzejny, 8 – podłączenie do próżni [112,113].



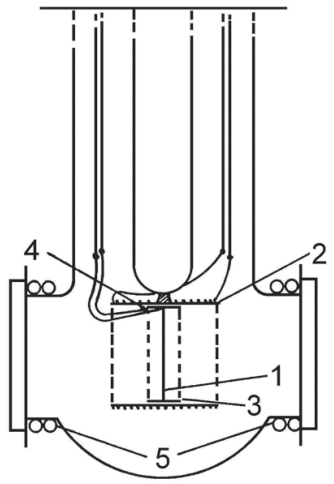
Rys. 15. Reaktor do badań IR w warunkach in situ [120].



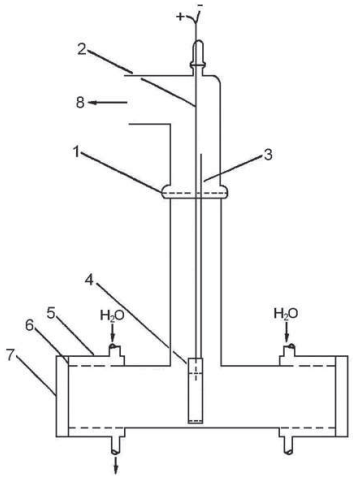
Rys. 16. Reaktor do badań chemisorpcji CO w zakresie IR: 1 – okienka z CaF_2, 2 - płytka z CaF_2, 3 – grzanie, 4 – termopara, 5 – złącze do próżni, 6 – chłodzenie [121].



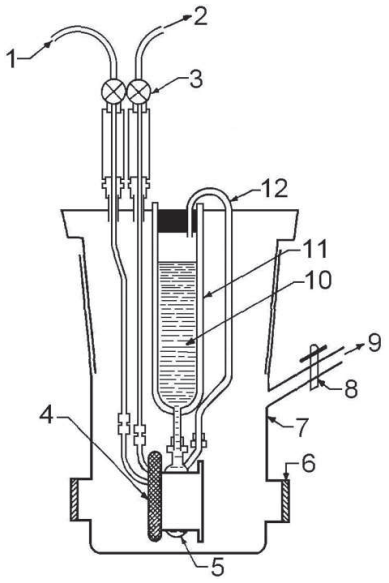
Rys. 17. Schemat reaktora szklanego do badań in situ: 1 – przyłączenie do próżni, 2 – okienko z NaCl, 3 – termopara, 4 – element grzejny [122].



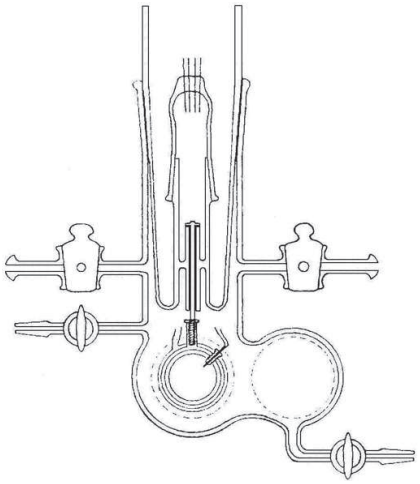
Rys. 18. Schemat reaktora do pomiarów transmisyjnych: 1 – pastylka, 2 – piec, 3 – sprężyny, 4 – termopara, 5 – chłodzenie [123].



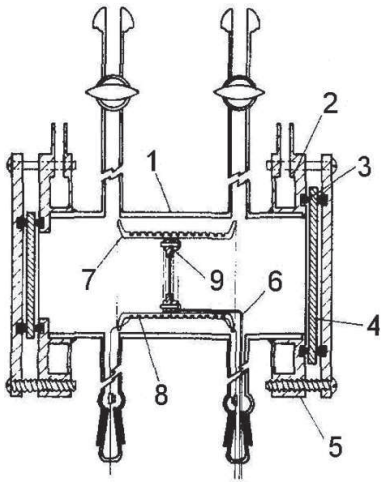
Rys. 19. Schemat reaktora do badań w wyskokiej temperaturze: 1 – uszczelka, 2 – termopara, 3 – prowadnica próbki, 4 - uchwyt próbki, 5 – chłodzenie, 6 – uszczelnienie, 7 – okienko z KBr, 8 – złacze do dozowania gazów i podłączenia do próżni [124].



Rys. 20. Niskotemperaturowa kuweta cieczowa: 1 – doprowadzenie próbki, 2 – odprowadzenie próbki, 3 – zawory, 4 – kuweta metalowa z okienkami ZnS, 5 – chłodzenie, 6 – okienko z NaCl, 7 – korpus szklany, 8 – zawór, 9 – odprowadzenie do próżni, 10 – chłodziwo, 11 – naczynie Dewara, 12 – linia zwrotna chłodziwa [125].

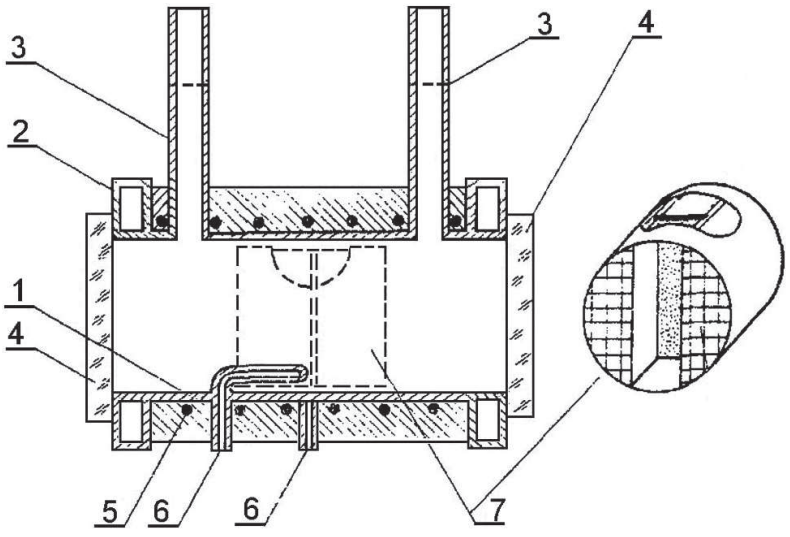


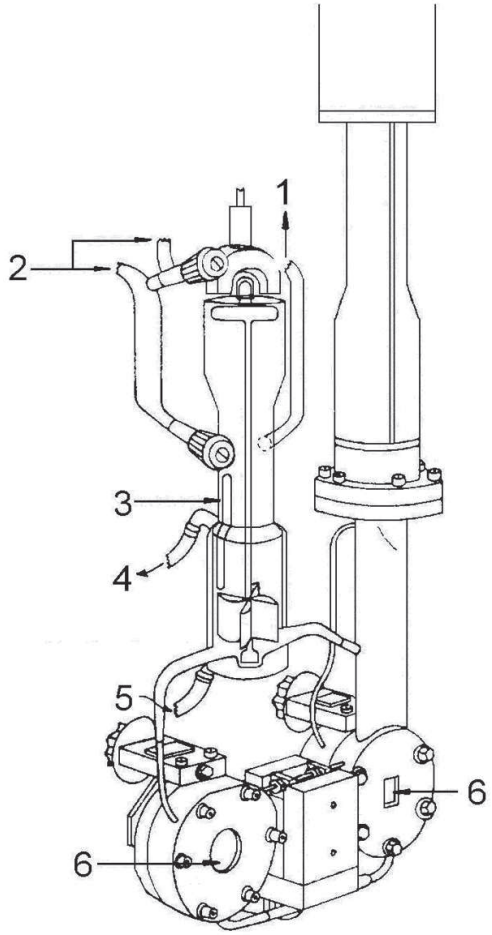
Rys. 21. Dwuwiązkowa kuweta do pomiarów adsorpcyjnych w zakresie podczerwieni [126].



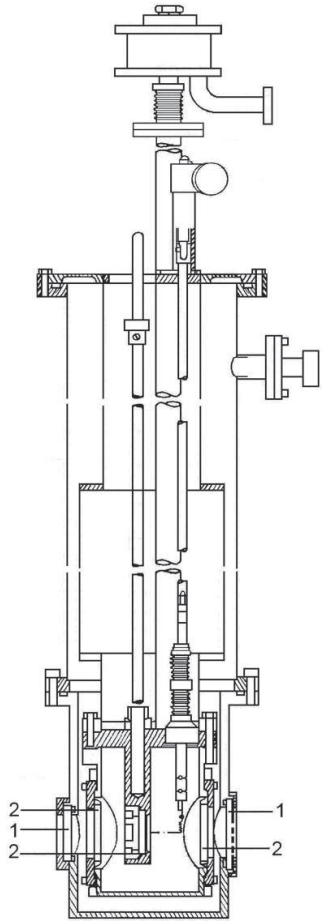
Rys. 22. Reaktor IR do badań adsorpcyjnych: 1 – korpus reaktora, 2 – chłodzenie, 3 – uszczelka, 4 – okienko, 5 – mocowanie okienka, 6 – termopara, 7 – strefa grzania, 8 – drut grzejny, 9 – uchwyt próbki [127].

Rys. 23. Schemat reaktora szklanego do badań IR: 1 – element konstrukcyjny, 2 – chłodzenie, 3 – doprowadzenie i odprowadzenie gazów oraz przyłączenie do próżni, 4 – okienka, 5 – grzałka, 6 – wejście dla termopary, 7 – uchwyt próbki [128].

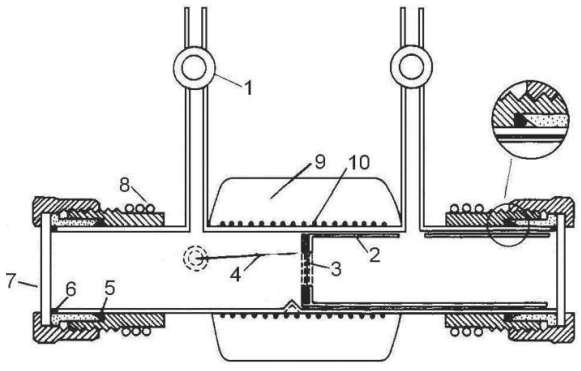




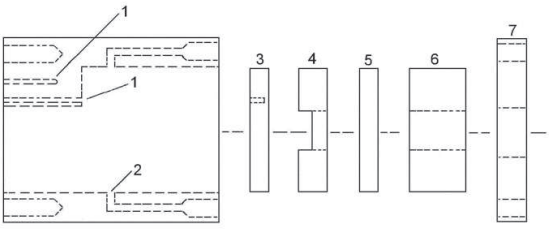
Rys. 24. Schemat kuwety do badań in situ w zakresie podczerwieni: 1 – odprowadzenie do próżni, 2 – doprowadzenie cieczy, 3 – termopara, 4 – odprowadzenie wody, 5 – doprowadzenie wody, 6 – okienka z CaF_2 [129].



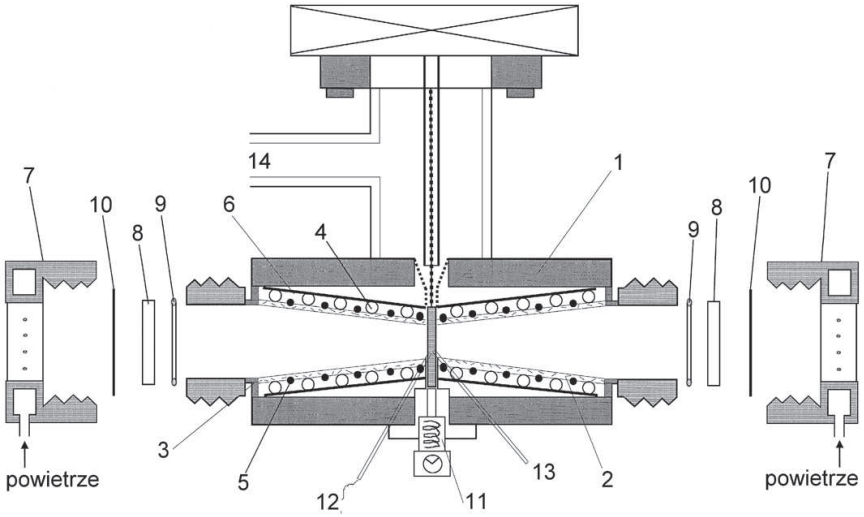
Rys. 25. Schemat kuwety do badań adsorpcyjnych: 1 – okienka z KBr, 2 – okienka z CsBr [130].



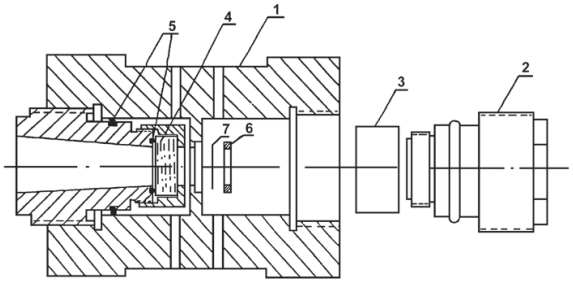
Rys. 26. Schemat ciśnieniowego reaktora do badań IR: 1 – zawór próżniowy, 2 – uchwyt próbki, 3 – pastylka katalizatora, 4 – termopara, 5,6 – uszczelki witonowe, 7 – okienko z NaCl, 8 – chłodzenie, 9 – izolacja termiczna, 10 – drut grzejny [131].



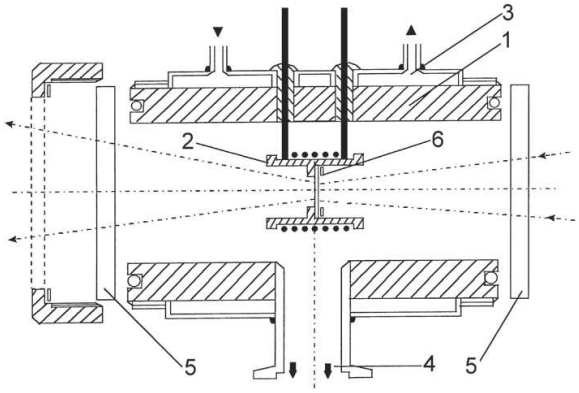
Rys. 27. Widok z boku na reaktor wysokotemperaturowy do badań IR: 1 – wejścia na termopary, 2 – kanały dla gazu przemywającego, 3 – „nośnik" próbki wykonany z KBr, 4,6 – element dystansowy, 5 – okienko z KBr, 7 – element mocujący [132].



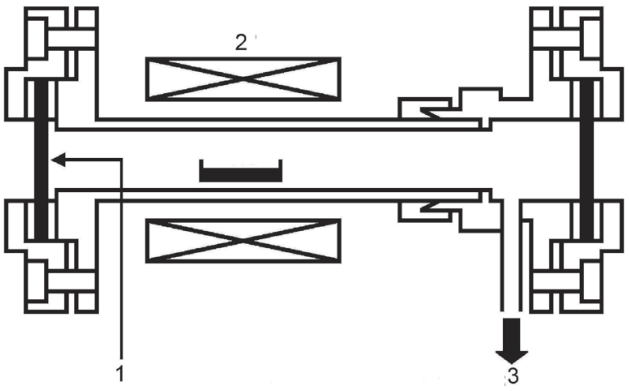
Rys. 28. Schemat reaktora IR do badań transmisyjnych: 1 – korpus metalowy, 2 – blok grzejno/chłodzący, 3 – element ceramiczny, 4 – obieg ciekłego azotu, 5 – element grzejny, 6 – powłoka grzejna, 7 – nakrętki mocujące okienka, 8 – okienka z CaF_2, 9 – uszczelki witonowe, 10 – przekładki teflonowe, 11 – element pozycjonujący próbkę, 12 – termopara, 13 – doprowadzenie gazu do próbki, 14 – złącze do gazów oraz do próżni [134].



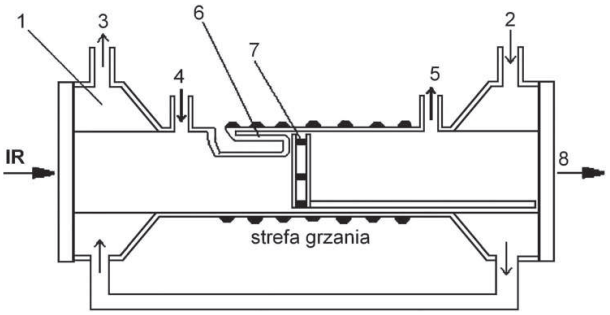
Rys. 29. Schemat reaktora do badań in situ: 1 – korpus reaktora, 2 – element konstrukcyjny, 3 – oprawa okienka, 4 – okienko z NaCl, 5 – uszczelka, 6 – pierścień mocujący, 7 – spastylkowana próbka [133].



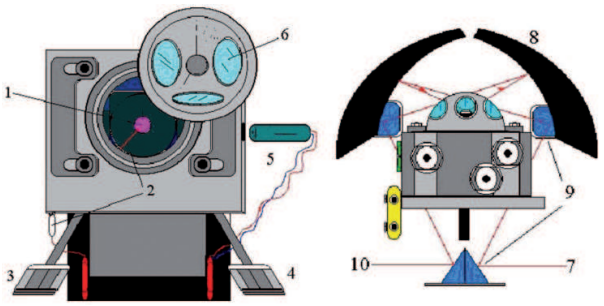
Rys. 30. Przekrój poprzeczny reaktora IR do badań in situ: 1 – korpus reaktora, 2 – piec, 3 – chłodzenie, 4 – złącze do próżni, 5 – okienko z KBr, 6 – uchwyt próbki [135].



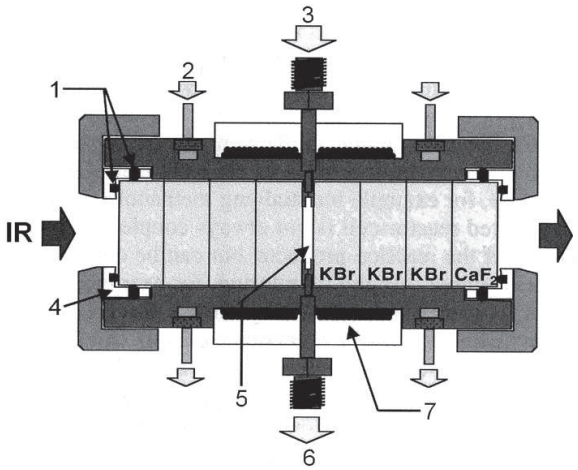
Rys. 31. Schemat reaktora do badań w podczerwieni: 1 – okienko z AgCl, 2 – piec, 3 – złącze do próżni [136].



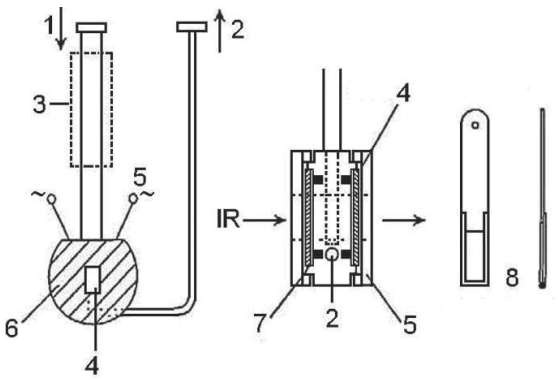
Rys. 32. Kuweta kwarcowa do bada in situ: 1 – strefa chłodzenia, 2 – doprowadzenie wody chłodzącej, 3 – odprowadzenie wody chłodzącej, 4 – doprowadzenie gazu, 5 – odprowadzenie gazu, 6 – wejście termopary, 7 – próbka, 8 – okienko z KBr [137].



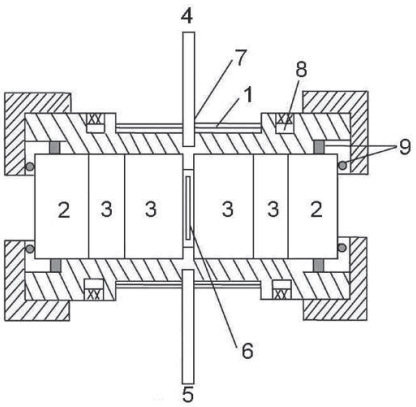
Rys. 33. Diagram reaktora do badań in situ (po lewej stronie) wraz z układem optycznym (po prawej stronie): 1 – katalizator, 2 – termopara, 3 – doprowadzenie gazu, 4 – odprowadzenie gazu, 5 – grzanie, 6 – okienko z KBr, 7 – wejście wiązki IR, 8 – lustra elipsoidalne, 9 – regulacja ustawienia luster, 10 – wyprowadzenie wiązki IR do detektora [138].



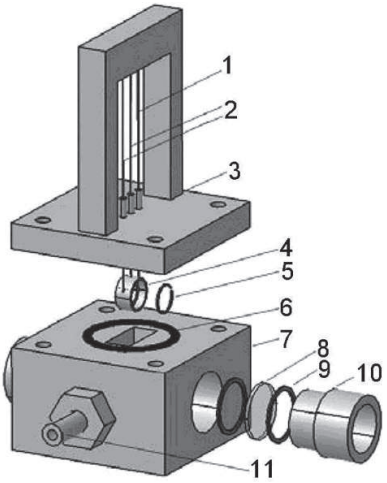
Rys. 34. Schemat reaktora do pomiarów transmisyjnych: 1 – uszczelka, 2 – chłodzenie powietrzem, 3 – doprowadzenie gazu, 4 – element teflonowy, 5 – pastylka próbki, 6 – odprowadzenie gazu, 7 – grzanie [139].



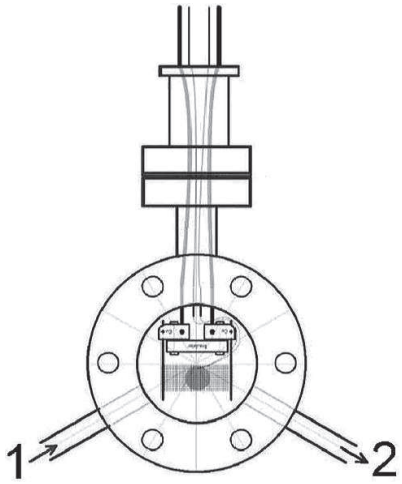
Rys. 35. Schemat reaktora przepływowego do badań in situ: 1 – doprowadzenie gazu, 2 – odprowadzenie gazu, 3 – piec, 4 – okienko, 5 – grzałka, 6 – termopara, 7 – uszczelka, 8 – uchwyt próbki [140].



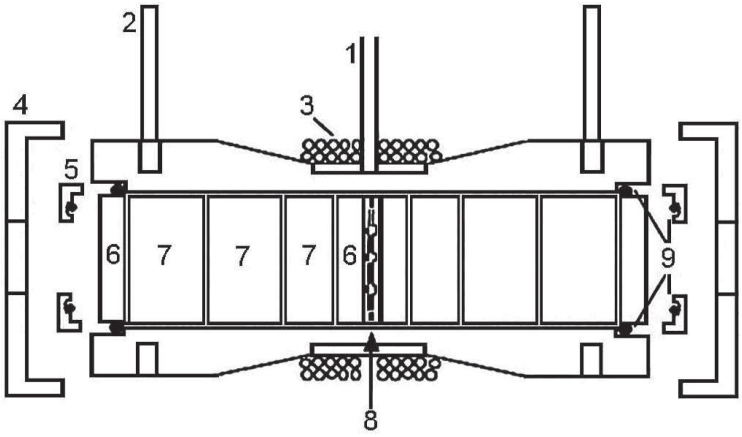
Rys. 36. Schemat reaktora IR do badania reakcji in situ w przepływie: 1 – grzałka, 2 – okienko z CaF_2, 3 – okienko z KBr, 4 – doprowadzenie gazu, 5 – odprowadzenie gazu, 6 – uchwyt próbki, 7 – termopara, 8 – chłodzenie [141].



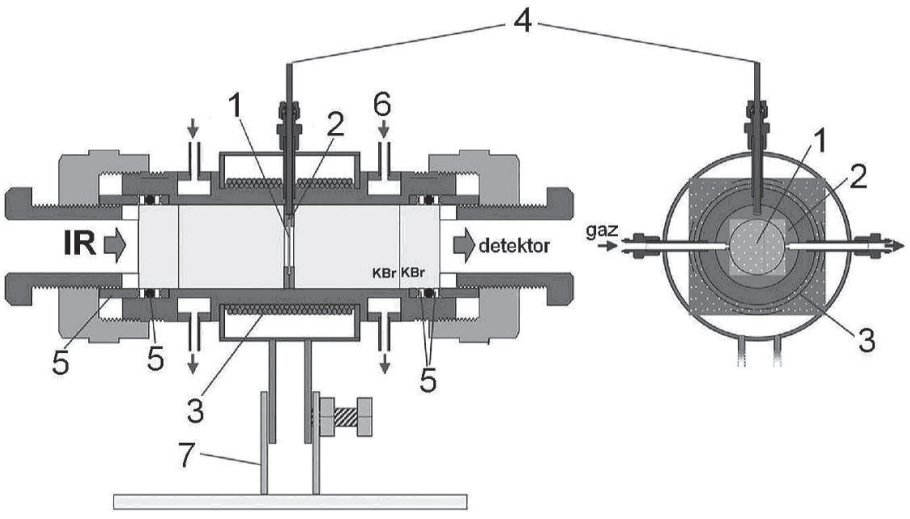
Rys. 37. Schemat reaktora przepływowego do badań IR: 1 – termopary, 2 – druty grzejne, 3 – pokrywa reaktora, 4 – uchwyt próbki, 5 – pierścień ze stali kwasoodpornej, 6 – uszczelka, 7 – korpus metalowy, 8 – okienko z CaF_2, 9 – uszczelka teflonowa, 10 – śruba, 11 – doprowadzenie/odprowadzenie gazów [142].



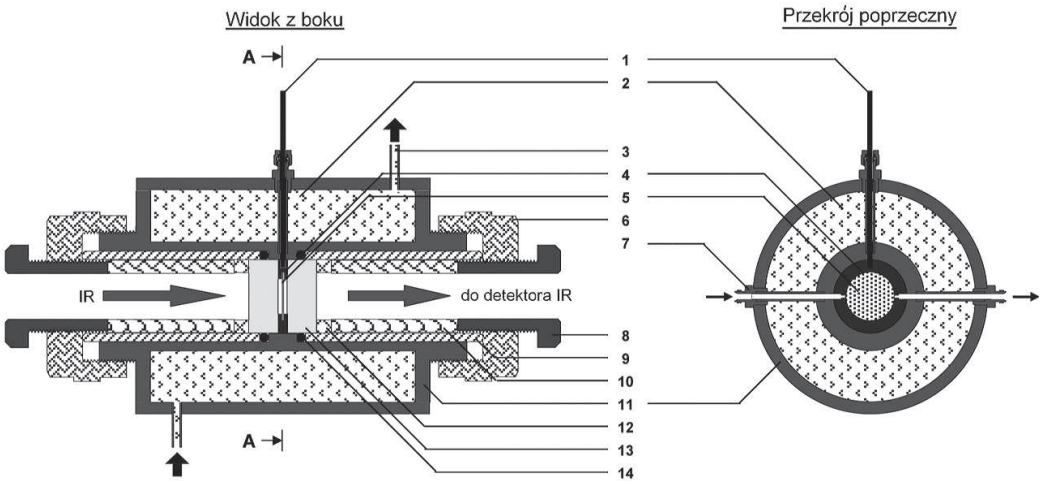
Rys. 38. Schemat reaktora do badań transmisyjnych: 1 – doprowadzenie gazów, 2 – odprowadzenie gazów [143].



Rys. 39. Schemat reaktora do badań in situ: 1 – wejście termopary, 2 – doprowadzenie wody chłodzącej, 3 – grzałka, 4 – element mocujący okienka, 5 – prowadnice teflonowe, 6 – okienka z CaF_2, 7 – okienka z KCl, 8 – uchwyt próbki, 9 – uszczelki [144].



Rys. 40. Schemat reaktora do badań techniką operando: 1 – próbka, 2 – uchwyt próbki, 3 – grzanie, 4 – termopara, 5 – uszczelki, 6 – system chłodzenia powietrzem, 7 – uchwyt reaktora [146,147].



Rys. 41. Schemat reaktora do badań in situ i techniką operando: 1 – termopara, 2 – zbiornik z olejem, 3 – połączenie do kriostatu, 4 – uchwyt próbki, 5 – próbka, 6 – nakrętka, 7 – doprowadzenie gazu, 8 – nakrętka do pozycjonowania okienka z KBr, 9 – pierścień ze stali kwasoodpornej, 10 – pierścień teflonowy, 11 - korpus reaktora ze stali kwasoodpornej, 12 – pierścień z polieteroetero ketonu, 13 – okienko z KBr, 14 – uszczelka [145].

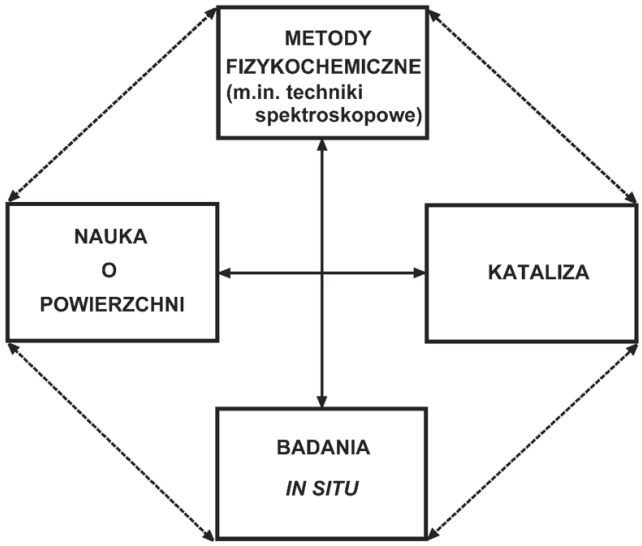
Choć klasyczne techniki spektroskopowe stwarzają możliwość badania danego materiału katalitycznego w kolejnych etapach jego preparatyki (przygotowanie, kalcynacja, redukcja, dezaktywacja), to jednak zdobyte w ten sposób informacje nie pozwalają na ocenę procesów fizykochemicznych przebiegających w aktywnym katalizatorze w czasie rzeczywistym w warunkach reakcji [78]. Dużym potencjałem w identyfikacji stanów przejściowych na drodze reakcji chemicznej oraz miejsc aktywnych w powiązaniu z aktywnością 'pracującego' katalizatora odznacza się spektroskopia *in situ* (łac. 'na miejscu' – pomiar odbywa się w tych samych warunkach, w których 'traktowano' próbkę). Metodologia tej techniki obejmuje [78,148]:

- *in situ* klasyczne , gdy widmo uzyskuje się w tym samym otoczeniu, w którym próbka została wstępnie przygotowana, zatem po obróbce termicznej próbkę przed pomiarem schładza się do temperatury pokojowej,
- *in situ* z jednoczesnym pomiarem widma w trakcie procedury przygotowania próbki
- *in situ* z zapisem widm TP (temperaturowo programowanych), gdy wszystkie przemiany jakim ulega próbka w trakcie temperaturowo programowanego procesu (redukcji, utleniania, reakcji powierzchniowej substancji adsorbowanej np. molekuły próbnej) rejestrowane są w postaci widm (w trakcie stopniowego ogrzewania rejestrowane są widma po każdej zmianie temperatury),
- *in situ* z pomiarem w warunkach odnoszących się do rzeczywistych warunków danej reakcji katalitycznej. Połączenie pomiaru spektroskopowego z analizą on-line (np. MS, GC) umożliwia kontrolę przebiegu procesu katalitycznego w trakcie pracy katalizatora uwiarygodniając tym samym uzyskiwane jednocześnie widma. Niekorzystnie na pomiar kinetyczny wpływać mogą duże objętości martwe komory *in situ* (duża absorpcja fazy gazowej powoduje interferencje absorpcji fazy aktywnej katalizatora) bądź problemy dyfuzyjne.
- *operando*, wówczas gdy pomiar odbywa się w rzeczywistych warunkach katalizowanego procesu z jednoczesnymi pomiarami on-line aktywności i/lub selektywności katalizatora. Termin *operando* pozwala na sprecyzowanie warunków doświadczalnych, w których powinien przebiegać pomiar by uzyskać informacje niezbędne do określenia zależności pomiędzy strukturą katalizatora i jego aktywnością. Połączenie technik spektroskopowych z aparaturą do pomiaru aktywności znajduje odzwierciedlenie w nomenklaturze np. w *operando* Raman-GC; pomiar widm Ramana odbywający się w trakcie procesu katalitycznego z jednoczesną analizą on-line gazowych produktów reakcji (chromatograf gazowy).

Badania spektroskopowe *in situ* obejmują cały arsenał technik spektroskopowych; IR, Ramana, XAS (*X-ray absorption spectroscopy*), NMR, spektroskopię elektronową w zakresie UV-VIS, paramagnetyczny rezonans elektronowy EPR (*electron paramagnetic resonance*), SFG (*sum-frequency generation*), spektroskopię Mössbauera.

3. Podsumowanie

W badaniach adsorbentów i katalizatorów istotne są obserwacje zaliczane do tak zwanych badań podstawowych. Wyniki badań fizykochemicznych dostarczają niezbędnych danych (np. powierzchnia aktywna, dyspersja, kwasowość) o testowanych obiektach. Na rysunku 42 w sposób poglądowy przedstawiono wzajemne relacje pomiędzy podmiotem badań i metodami służącymi do jego charakterystyki.



Rys. 42. Schemat wzajemnych korelacji w badaniach katalitycznych [149].

Wśród stosowanych metod fizykochemicznych na szczególną uwagę zasługują techniki spektroskopowe, które obok zastosowań klasycznych stwarzają możliwości badawcze w warunkach *in situ*. Jedną z najczęściej wykorzystywanych technik spektroskopowych do badań katalitycznych jest spektroskopia w zakresie podczerwieni [5,53]. Jej powszechna dostępność oraz duża uniwersalność sprawia, że badania IR (*infrared*) należy zaliczyć do standardowych analiz fizykochemicznych stosowanych w badaniach katalitycznych [116-118].

4. Literatura

[1] Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1992.
[2] J. Ryczkowski, *Laboratoria Aparatura Badania (LAB)*, **6** (2007) 6.
[3] Y.B. Band, *Light and matter. Electromagnetism, optics, spectroscopy and lasers*, John Wiley and Sons, Ltd., Chichester 2006, pp 1-11.
[4] W. Szczepaniak, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
[5] A. Davydov, *Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces*, John Wiley and Sons, Inc., Chichester 2003.
[6] A. Rajca, W. Zieliński, *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*, Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, Warszawa, 2000.
[7] J.M. Hollas, *Modern spectroscopy*, 3rd ed., John Wiley and Sons, Ltd., Chichester 1996.
[8] J.M. Hollas, *High resolution spectroscopy*, 2nd ed., John Wiley and Sons, Ltd., Chichester 1998.
[9] R.L. Carter, *Molecular symmetry and group theory*, John Wiley and Sons, Inc. 1998.

[10] R.D. Hudson, Jr., *Infrared system engineering*, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2006.
[11] *The Aldrich library of FT-IR spectra*, 2nd Ed., Vol. 1-3, Sigma-Aldrich Co 1997.
[12] B. Schrader, *Raman/infrared atlas of organic compounds*, 2nd ed., VCH, Weinheim 1989.
[13] *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry* (J.C. Lindon, G.E. Tranter, J.L. Holmes, Eds.), Vol. 1-3, Academic Press, London 2000.
[14] *Handbook of vibrational spectroscopy* (J.M. Chalmers, P.R. Griffiths, Eds.), John Wiley and Sons, Ltd., Chichester 2002.
[15] A. Rosencwaig, *Photoacoustics and photoacoustic spectroscopy*, John Wiley and Sons, Inc., New York 1980.
[16] D.W. Vidrine, *Applications to chemical systems*, in: *Fourier transform infrared spectroscopy* (J.R. Ferraro, L.J. Basile, Eds.), Vol. 3, Academic Press, New York 1982, Chap. 4, pp 125-148.
[17] *Practical sampling techniques for infrared analysis* (P.B. Coleman, Ed.), CRC Press, Inc., Boca Raton 1993.
[18] N.P.G. Roeges, *A guide to the complete interpretation of infrared spectra of organic structures*, John Wiley and Sons, Ltd., Chichester 1994.
[19] *Infrared and Raman spectroscopy* (B. Schrader, Ed.), VCH, Weinheim 1995.
[20] W. Suetaka, *Surface infrared and Raman spectroscopy. Methods and applications*, Plenum Press, New York 1995.
[21] B.C. Smith, *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*, CRC Press, Boca Raton 1996.
[22] S.E. Bialkowski, *Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis*, John Wiley and Sons, Inc., New York 1996.
[23] J.M. Chalmers and G. Dent, *Industrial analysis with vibrational spectroscopy*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1997.
[24] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 5th ed. J. Wiley and Sons, New York 1997.
[25] R.A. Nyquist, R.O. Kagel, C.L. Putzig, *The handbook of infrared and Raman spectra of inorganic compounds and organic salts*, Academic Press, San Diego 1997.
[26] E.W. Ciurczak, *Molecular spectroscopy workbench. Advances, applications and practical advice on modern spectroscopic analysis*, John Wiley and Sons, Inc. 1998.
[27] B. Stuart, B. George, P. McIntyre, *Modern infrared spectroscopy*, John Wiley and Sons, Chichester 1998.
[28] F.M. Mirabella, *Modern techniques in applied molecular spectroscopy*, John Wiley and Sons, Inc., New York 1998.
[29] J. Workman, Jr., A.W. Springsteen, *Applied spectroscopy. A compact reference for practitioners*, Academic Press, San Diego 1998.
[30] B. Smith, *Infrared spectral interpretation. A systematic approach*, CRC Press, Boca Raton 1999.
[31] D. Whittaker, *Interpreting organic spectra*, Royal Society of Chemistry, Cambridge 2000.
[32] G. Socrates, *Infrared characteristic group frequencies. Tables and charts*, 3rd ed., John Wiley and Sons, Chichester 2001.
[33] H. Gunzler, H.-U. Gremlich, *IR spectroscopy. An introduction*, Wiley-VCH, Wenheim 2002.
[34] R.J. Anderson, D.J. Bendell, P.W. Groundwater, *Organic spectroscopic analysis*, Royal Society of Chemistry, Cambridge 2004.
[35] D.W. Mayo, F.A. Miller, R.W. Hannah, *Course notes on the interpretation of infrared and Raman spectra*, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2004.
[36] J.G. Sole, L.E. Bausa, D. Jaque, *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*, John Wiley and Sons, Ltd., Chichester 2005.
[37] Y.-C. Ning, *Structural identification of organic compounds with spectroscopic techniques*, Wiley-VCH, Weinheim 2005.
[38] W. Schmidt, *Optical spectroscopy in chemistry and life sciences. An introduction*, Wiley-VCH, Wenheim 2005.
[39] T.J. Bruno, P.D.N. Svoronos, *CRC handbook of fundamental spectroscopic correlation charts*, CRC Press, Boca Raton 2006.
[40] P.R. Griffiths, J.A. de Haseth, *Fourier transform infrared spectrometry*, 2nd ed., John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2007.
[41] *Infrared and Raman spectroscopic imaging* (R. Salzer, H.W. Siesler, Eds.), Wiley-VCH, Weinheim 2009.

[42] K.H. Michaelian, *Photoacoustic IR spectroscopy. Instrumentation, applications and data analysis*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim 2010.
[43] *Vibrational spectroscopy of biological and polymeric materials* (V.G. Gregoriou, M.S. Braiman, Eds.), CRC Press, Boca Raton 2006.
[44] *Vibrational spectroscopy of polymers: principles and practice* (N.J. Everall, J.M. Chalmers, P.R. Griffiths, Eds.), John Wiley and Sons, Ltd., Chichester 2007.
[45] *Near-infrared spectroscopy in food science and technology* (Y. Ozaki, W.F. McClure, A.A. Christy, Eds.), John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2007.
[46] *Applications of vibrational spectroscopy in pharmaceutical research and development* (D.E. Pivonka, J.M. Chalmers, P.R. Griffiths, Eds.), John Wiley and Sons, Ltd., Chichester 2007.
[47] *Applications of vibrational spectroscopy in food science* (E.C.Y. Li-Chan, P.R. Griffiths, J.M. Chalmers, Eds.), John Wiley and Sons, Ltd., Chichester 2010.
[48] B. Hendersom, G.F. Imbusch, *Optical spectroscopy of inorganic solids*, Clarendon Press, Oxford, 1989.
[49] M.L. Hair, *Infrared spectroscopy in surface chemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York 1967.
[50] J.R. Ferraro, in D.R. Rossington, R.A. Condrate, R.L. Snyder (Eds.), *Advances in materials characterization*, Plenum Publishing Corp. 1983, pp 171-198.
[51] E.M. Eyring, S.M. Risemann, F.E. Massoth, in: *Catalytic materials: relationship between structure and reactivity* (T.E. Whyte, Jr., R.A. Dalla Betta, E.G. Derouane, R.T.K. Baker, Eds.), American Chemical Society, ACS Symposium Series No. 248, 1984, Chap. 20, pp 399-410.
[52] J.B. Benziger, S.J. McGovern, B.S.H. Royce, in: *Catalyst characterization science* (M.L. Deviney, J.L. Gland, Eds.), American Chemical Society, ACS Symposium Series No. 288, 1985, Chapt. 38, pp 449-463.
[53] A.A. Davydov, *Infrared spectroscopy of adsorbed species on the surface of transition metal oxides*, John Wiley and Sons, Ltd., Chichester 1990.
[54] P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy. Principles and spectral interpretation*, Elsevier, Amsterdam, 2011.
[55] *In-situ spectroscopy of catalysts* (B.M. Weckhuysen, Ed.), American Scientific Publishers, California 2004.
[56] J.W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in catalysis*, 3rd Ed., Wiley-VCH, Weinheim 2007.
[57] M. Handke, Cz. Paluszkiewicz, *Metody i Techniki Pomiarowe w Spektroskopii Oscylacyjnej*, Wydawnictwo 'Akapit', Kraków 1998.
[58] M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.
[59] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications*, John Wiley and Sons, Ltd, Chichester 2004.
[60] P. Borowski, *Wybrane zagadnienia spektroskopii molekularnej*, Wydawnictwo UMCS, Lublin 2001.
[61] N. Sheppard, *The historical development of experimental techniques in vibrational spectroscopy*, in: *Handbook of vibrational spectroscopy* (J.M. Chalmers, P.R. Griffiths), Vol. 1, John Wiley and Sons, Chichester 2002, pp 1-33.
[62] R.S. Jackson, *Continuous scanning interferomters for mid-infrared spectrometry*, in: *Handbook of vibrational spectroscopy* (J.M. Chalmers, P.R. Griffiths), Vol. 1, John Wiley and Sons, Chichester 2002, pp 264-283.
[63] C.J. Manning, *Instrumentation for step-scan FT-IR modulation spectrometry*, in: *Handbook of vibrational spectroscopy* (J.M. Chalmers, P.R. Griffiths), Vol. 2, John Wiley and Sons, Chichester 2002, pp 283-298.
[64] P.M. Federicks, *Depth profiling by microspectroscopy*, in: *Handbook of vibrational spectroscopy* (J.M. Chalmers, P.R. Griffiths), Vol. 2, John Wiley and Sons, Chichester, 2002 pp 1493-1533.
[65] S. Ekgasit, H. Ishida, *Depth profiling by ATR*, in: *Handbook of vibrational spectroscopy* (J.M. Chalmers, P.R. Griffiths), Vol. 2, John Wiley and Sons, Chichester 2002, pp 1508-1521.
[66] M. Urban, *Depth profiling by photoacoustic spectroscopy*, in: *Handbook of vibrational spectroscopy* (J.M. Chalmers, P.R. Griffiths), Vol. 2, John Wiley and Sons, Chichester 2002, pp 1521-1533.
[67] E.Y. Jiang, *Advanced FT-IR spectroscopy*, Thermo Electron Corporation 2003.
[68] C. Rödig, F. Siebert, *Instrumental aspects of time-resoved spectra generated using step-scan interferometers*, in: *Handbook of vibrational spectroscopy* (J.M. Chalmers, P.R. Griffiths), Vol. 1, John Wiley and Sons, Chichester 2002 pp 641-655.

[69] G.D. Smith, R.A. Palmer, *Fast time-resolved mid-infrared spectroscopy using an interferometer*, in: *Handbook of vibrational spectroscopy* (J.M. Chalmers, P.R. Griffiths), Vol. 1, John Wiley and Sons, Chichester 2002, pp 611-625.
[70] J.M. Chalmers, *Mid-infrared spectroscopy: anomalies, artifacts and common errors*, in: *Handbook of vibrational spectroscopy* (J.M. Chalmers, P.R. Griffiths), Vol. 3, John Wiley &Sons, Chichester 2002, pp 2320-2327.
[71] G.D. Blyholder, B.H. Davis, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **105** (1995) 7.
[72] J.F. Haw, *In-situ spectroscopy in heterogeneous catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim 2002.
[73] J. Coates, *Classical methods of quantitative analysis*, in: *Handbook of vibrational spectroscopy* (J.M. Chalmers, P.R. Griffiths), Vol. 3, John Wiley and Sons, Chichester 2002, pp 2225-2235.
[74] J.M. Chalmers, N.J. Everall, *Qualitative and quantitative analysis of plastics, polymers and rubbers by vibrational spectroscopy*, in: *Handbook of vibrational spectroscopy* (J.M. Chalmers, P.R. Griffiths), Vol. 4, Wiley and Sons, Chichester 2002, pp 2389-2419.
[75] R.W. Hannah, *Standard sampling techniques for infrared spectroscopy*, in: *Handbook of vibrational spectroscopy* (J.M. Chalmers, P.R. Griffiths), Vol. 2, John Wiley and Sons, Chichester 2002, pp 933-953.
[76] V.P. Tolstoy, I.V. Chernyshova, V.A. Skryshevsky, *Handbook of ultrathin films*, John Wiley and Sons, New Jersey 2003.
[77] D.W. Vidrine, *Optical materials for infrared spectroscopy*, in: *Handbook of vibrational spectroscopy* (J.M. Chalmers, P.R. Griffiths), Vol. 1, John Wiley and Sons, Chichester 2002, pp 368-383.
[78] K.H. Michaelian, *Photoacoustic Infrared spectroscopy*, John Wiley & Sons, New Jersey 2003.
[79] D.A. Saucy, S.J. Simko, R.W. Linton, *Anal. Chem*., **57** (1985) 871-875.
[80] B.R. Kilanda, M.W. Urbana, R.A. Ryntz, *Polymer*, **41** (2000) 1597.
[81] B.D. Penningtona, R.A. Ryntzb, M.W. Urbana, *Polymer*, **40** (1999) 4795.
[82] B.R. Kilanda, M.W. Urbana, R.A. Ryntz, *Polymer*, **42** (2001) 337.
[83] A. Kumar, S. Commereuc, L. Gonon, V. Verney, *Polym. Deg. Stab*., **75** (2002) 509.
[84] J.M. Stegge, M.W. Urban, *Polymer*, **42** (2001) 5479.
[85] M. Halttunen, J. Tenhunen, T. Saarinen, P. Stenius, *Vib. Spec*., **19** (1999) 261.
[86] M.T. Doménech-Carbó, *Anal. Chim. Acta*, **621** (2008) 109.
[87] A. Mohamed, S.H. Gordon, G. Biresaw, *Polym. Deg. Stab*., **92** (2007) 1177.
[88] S. Wartewig, R.H.H. Neubert, *Adv. Drug Delivery Rev*., **57** (2005) 1144.
[89] B. Gotter, W. Faubel, R.H.H. Neubert, *Skin Pharmacol. Physiol*., **21** (2008) 156.
[90] B.D. Hanha, R.H.H. Neuberta, S. Wartewig, J. Lasch, *J. Con. Rel*., **70** (2001) 393.
[91] M.P. Fuller, P.R. Griffiths, *Anal. Chem*., **50** (1978) 1906.
[92] K. Krivacsy, J. Hlavay, *J. Molec. Struct*., **349** (1995) 289.
[93] P.R. Griffiths, J.M. Olinger, *Continuum theories of diffuse reflection*, in: *Handbook of vibrational spectroscopy* (J.M. Chalmers, P.R. Griffiths), Vol. 2, John Wiley and Sons, Chichester 2002, pp 1125-1140.
[94] S.G. Dmitrienko, O.A. Sviridova, L.N. Pyatkova, V.M. Senyavin, *Anal. Bioanal. Chem*., **374** (2002) 361.
[95] J. Guzman, B.G. Anderson, C.P. Vinod, Kanaparthi Ramesh, J.W. Niemantsverdriet, B.C. Gates, *Langmuir*, **21** (2005) 3675.
[96] L.B. Beckman, A. Rautiainen, A.O.I. Krause, M. Lindblad, *Catal. Today*, **43** (1998) 11.
[97] L. Backman, *Rozprawa doktorska: supported cobalt catalysts – preparation, characterization and reaction studies*, Espoo 2009.
[98] P. Kuśtrowski, L. Chmielarz, R. Dziembaj, P. Cool, E.F. Vansant, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 11552.
[99] P.Van De Voort, R. Welzenis, M. Ridder, H.H. Brongersma, M. Baltes, M. Mathieu, P.C. Ven, E.F. Vansant, *Langmuir*, **18** (2002) 4420.
[100] M. Baltes, O. Collart, P. Van Der Voort, E. F. Vansant, *Langmuir*, **15** (1999) 5841.
[101] M. Baltes, P. Van Der Voort, O. Collart, E.F. Vansant, *J. Porous Mater*., **5** (1998) 317.
[102] J.M. Miller, L.J. Lakshimi, *Appl. Catal. A: Gen*., **190** (2000) 197.
[103] E.J. Doskocil, G.M. Mueller, *J. Catal*., **234** (2005) 143.
[104] L.M. Petkovic, D.M. Ginosar, K.C. Burch, *J. Catal*., **234** (2005), 328.
[105] V.L. Zholobenko, D. Plant, A.J. Evans, S.M. Holmes, *Micropor. Mesopor. Mater*., **44-45** (2001) 793.
[106] F. Garbassi, L. Balducci, P. Chiurlo, L. Deiana, *Appl. Surf. Sci*., **84** (1995) 145.
[107] C.M. Koretsky, D.A. Sverjensky, J.W. Salisbury, D.M. D'Aria, *Geochim Cosmochim. Acta*, **61** (1997) 2193.

[108] E. Palomba, F. Esposito, L. Colangeli, A. Rotundi, E. Bussoletti, *Phys. Chem. Earth*, **24** (1999) 609.
[109] V.M. Sellitto, R.B.A. Fernandes, V. Barron, C. Colombo, *Geoderma*, **149** (2009) 2.
[110] Z. Krivacsy, J. Hlavay, *Zeolites*, **15** (1995) 551.
[111] B. C. Rosabal, J. B. Era, G. R. Fuentes, *Micropor. Mesopor. Mater*., **38** (2000) 161.
[112] R.P. Eischens, S.A. Francis, W.A. Pliskin, *J. Phys. Chem*., **60** (1956) 194.
[113] R.P. Eischens, W.A. Pliskin, *Adv. Catal*., **10** (1958) 1.
[114] L.H. Little, *Infrared spectra of adsorbed species*, Academic Press Inc. (London Ltd) 1966.
[115] A.V. Lygin, V.I. Kiselev, *Infrared spectra of surface compounds*, Wiley & Sons, New York 1975.
[116] J. Ryczkowski, Int. J. Vibr. Spectrosc. [www.ijvs.com], **6** (2) (2002) 2.
[117] J. Ryczkowski, *Catal. Today*, **68** (2001) 263.
[118] J. Ryczkowski, *Przem. Chem*., **82** (2003) 760.
[119] R.P. Eischens, *Z. Elektrochem*., **60** (1956) 782.
[120] N. Sheppard, D.J.C. Yates, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **238** (1956) 69.
[121] A.C. Yang, C.W. Garland, *J. Phys. Chem*., **61** (1957) 1504.
[122] G. Blyholder, L.D. Neff, *J. Phys. Chem*., **66** (1962) 1464.
[123] H. Heyne, F.C. Tompkins, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **292** (1966) 460.
[124] P.E. Eberly, Jr., *J. Phys. Chem*., **71** (1967) 1717.
[125] L.G. Spears, N. Hackerman, *Rev. Sci. Instrum*., **39** (1968) 688.
[126] R.P. Young, N. Sheppard, *Trans. Faraday Soc*., **63** (1967) 2291.
[127] A. Igarashi, Y. Ogino, S. Onodera, *Rev. Sci. Instrum*., **44** (1973) 321.
[128] Yu.M. Garmashev, A.I. Trokhimets, L.I. Vladyko, S.V. Markevich, L.V. Alkevich, *Zh. Prikl. Spektrosk*., **24** (1976) 736.
[129] A.D. Auckland, C.H. Rochester, D.-A. Trebilco, K. Wigfield, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **74** (1978) 2393.
[130] D. Hanoch, M. Dolman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **75** (1979) 1788.
[131] S.H. Moon, H. Windawi, J.R. Katzer, *Ind. Eng. Chem. Fundam*., **20** (1981) 396.
[132] R.J. Karpowicz, *Rev. Sci. Instrum*., **61** (1990) 188.
[133] Q. Sun, Ch.-W. Liu, W. Pan, Q.-M. Zhu, J.-F. Deng, *Appl. Catal. A: Gen*., **171** (1998) 301.
[134] R. Mariscal, H.R. Reinhoudt, A.D. van Langeveld, J.A. Moulijn, *Vibr. Spectrosc*., **16** (1998) 119.
[135] H. Vigue, P. Quintard, T. Merle-Mejean, V. Lorenzelli, *J. Europ. Ceram. Soc*., **18** (1998) 305.
[136] Y. Sato, R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Fluorine Chem*., **110** (2001) 31.
[137] D. Liu, G.-H. Que, Z.-X. Wang, Z.-F. Yan, *Catal. Today*, **68** (2001) 155.
[138] A.A. Fonseca, P. Gardner, R. Torbati, B.H. Sakakini, K.C. Waugh, *J. Catal*., **221** (2004) 313.
[139] J. Saussey, F. Thibault-Starzyk, *Infrared spectroscopy: classical methods*, in: *In-situ spectroscopy of catalysts* (B.M. Weckuysen, Ed.), Chapt. 2, American Scientific Publisher, Stevenson Ranch, California 2004, pp 15-31.
[140] H.G. Karge, *C. R. Chimie*, **8** (2005) 303.
[141] J.N. Kondo, S. Yang, Q. Zhu, S. Inagaki, K. Domen, *J. Catal*., **248** (2007) 53.
[142] Ch. He, K. Kohler, *Phys. Chem. Chem. Phys*., **8** (2006) 898.
[143] H. Tiznado, M. Bouman, B.-Ch. Kang, I. Lee, F. Zaera, *J. Molec. Catal. A: Chem*., **281** (2008) 35.
[144] X. Guo, C. Bartholomew, W. Hecker, L.L. Baxter, *Appl. Catal. B: Environ*., **92** (2009) 30.
[145] S. Rousseau, O. Marie, P. Bazin, M. Dauturi, S. Verdier, V. Harle, *J. Am. Chem. Soc*., **132** (2010) 10832.
[146] T. Lesage, C. Verrier, P. Bazin, J. Saussey, M. Dauturi, *Phys. Chem. Chem. Phys*., **5** (2003) 4435.
[147] I. Malpartida, E. Ivanova, M. Mihaylov, K. Hadjiivanov, V. Blasin-Aube, O. Marie, M. Daturi, *Catal. Today*, **149** (2010) 295.
[148] M.A. Bañares, *Catal. Today*, **100** (2005) 71.
[149] J. Ryczkowski, Rozprawa habilitacyjna, UMCS, Lublin, 2004.

SYLWIA TURCZYNIAK

Zakład Technologii Chemicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Pl. M. Curie-Skłodowskiej, 20-031 Lublin
s.turczyniak@onet.pl

Rozdział 11

RENTGENOWSKA SPEKTROSKOPIA FOTOELEKTRONÓW

1. Wprowadzenie

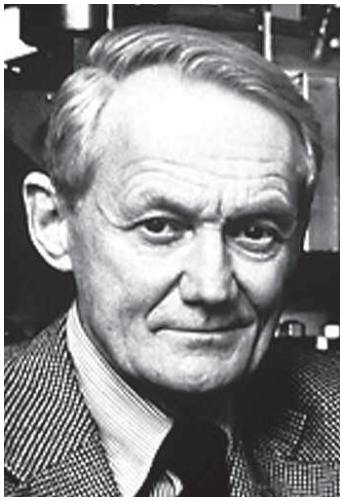
Istnieje wiele technik badawczych, które służą do uzyskania informacji o właściwościach fizykochemicznych materiału. Spośród nich najbardziej uprzywilejowane miejsce zajmuje spektroskopia fotoelektronów. W metodzie tej mierzy się rozkład energetyczny elektronów emitowanych z próbki pod wpływem naświetlania jej promieniowaniem ultrafioletowym (ang. *UPS - Ultraviolet photoelectron spectroscopy*) lub promieniowaniem rentgenowskim (ang. *XPS - X-ray photoelectron spectroscopy*). Obie metody mają podobną idee fizyczną i umożliwiają bezpośredni pomiar elektronowych stanów energetycznych. Jedyna różnica polega na energii padających na próbkę fotonów (UPS: 10-150 eV oraz XPS: ~ 150- 3000 eV). Ze względu na możliwość uzyskania informacji o elektronach powłok wewnętrznych XPS stał się jedną z podstawowych metod badania struktury elektronowej ciał stałych.

2. Rys historyczny

Spektroskopia fotoemisyjna jest oparta na emisji elektronów z powierzchni próbki pod działaniem promieniowania ultrafioletowego. Zjawisko to, nazwane efektem fotoelektrycznym, stało się przedmiotem badań wielu naukowców. Efekt fotoelektryczny został zaobserwowany przez Hertza (Rys. 1) w 1887 roku podczas eksperymentu nad wyładowaniami iskrowymi między dwoma powierzchniami metalicznymi. Fizyk zauważył, że pierwotna iskra z jednej powierzchni wytwarza wtórną iskrę na drugiej, oraz udowodnił, że wtórna iskra jest spowodowana przez światło pierwszej. Wiadomo było, że iskry zawierają w swoim widmie znaczną ilość nadfioletu, więc Hertz prawidłowo uznał, że światło ultrafioletowe przechodząc między elektrodami cewki indukcyjnej ułatwia wyładowanie iskrowe. Hertz jednak ograniczył się jedynie do opublikowania uzyskanych wyników bez próby ich wyjaśnienia [1].

Rys. 1. H.R. Hertz.

W 1888 roku Hallwachs wykazał, że wypolerowana płytka cynkowa, naładowana ujemnie traci ładunek wskutek oświetlania promieniowaniem nadfioletowym. Efekt ten nie występował, gdy cynk był naładowany dodatnio. Tym samym Hallwachs odkrył zjawisko fotoelektryczne zewnętrzne. Wyników Hertza nie udało się wyjaśnić aż do roku 1899, kiedy to Thomson, badając promieniowanie ultrafioletowe w lampie katodowej uznał, że jest ono strumieniem cząstek o ładunku ujemnym.



Rys. 2. K.M. Siegbahn.

Kluczowego odkrycia dokonał w 1902 roku Lenard, stwierdzając, że: 1) liczba emitowanych z powierzchni fotokatody elektronów jest proporcjonalna do natężenia padającego promieniowania elektromagnetycznego; 2) maksymalna energia kinetyczna elektronów jest wprost proporcjonalna do częstości promieniowania, nie zależy natomiast od jego natężenia; 3) istnieje graniczna częstość v_{gr}, poniżej której efekt nie zachodzi, tzn. promieniowanie o częstości niższej niż charakterystyczna dla danego metalu częstość graniczna nie powoduje emisji elektronów [2]. Otrzymane przez Lenarda rezultaty nie dawały się wyjaśnić na podstawie fizyki klasycznej. W klasycznej teorii energia magazynuje się w naświetlanym ciele w sposób ciągły i niezależnie od częstości światła – po dostatecznie długim czasie naświetlania elektrony muszą zacząć z metalu wychodzić.

Wyjaśnienie zjawiska fotoelektrycznego przedstawił w 1905 roku Einstein w *„Annalen der Physik”* opierając się na założeniach mechaniki kwantowej. Einstein założył, że światło jest strumieniem cząstek (nazwanych później fotonami), których energia jest proporcjonalna do częstości fali świetlnej [3].

Późniejsze badania, w których próbkę wzbudzano fotonami o energii z zakresu promieniowania rentgenowskiego reprezentują początki techniki XPS. W 1907 roku Innes oświetlał metale używając lampy rentgenowskiej z platynową antykatodą. Do wytworzenia jednorodnego pola magnetycznego i rozdziału emitowanych fotoelektronów zastosował on układ dwóch cewek Helmholtza. Układ detekcji stanowiła płyta fotograficzna. W rezultacie Innes otrzymał pierwsze widmo fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim. Badania te zostały rozwinięte przez Rutherforda i jego współpracowników, którzy posiadali odpowiednie doświadczenie zarówno w zakresie spektroskopii promieniowania β jak i spektroskopii rentgenowskiej, które było skutecznym narzędziem do zrozumienia struktury elektronowej atomu. W 1911 roku Rutherford opublikował pracę, w której opisał model budowy atomu. Jego badania zbiegły się w czasie z pracami Moseleya, który w 1913 roku rozszerzył znaczenie liczby atomowej dzięki badaniu widma promieni rentgenowskich w zależności od wysyłającego je ciała. Również w 1913 roku Bohr opisał postulaty, z których wynika, że promienie orbit elektronu oraz energie elektronu na poszczególnych orbitach są skwantowane. Rutherford toteż był doskonale przygotowany do zrozumienia znaczenia wczesnych doświadczeń z fotonami rentgenowskimi dla badań nad strukturą atomu. Kluczowym posunięciem było zastąpienie promieniotwórczej próbki w spektrometrze β próbką, która mogła być poddana działaniu promieniowania X. Pierwsze eksperymenty przeprowadzone zostały przez Moseleya, Rawlisona i Robinsona. W 1914 roku gdy opublikowano pierwsze wyniki badań Rutherford usiłował wstępnie powiązać energię kinetyczną promieniowania β z energią promieni X [3,4].

Po pierwszej wojnie światowej prace nad spektroskopią fotoelektronów kontynuowali niezależnie od siebie Robinson (Anglia) i de Broglie (Francja). Obaj uczeni w swoich badaniach stosowali analizator magnetyczny z rejestracją na błonie fotograficznej. W tym czasie uzyskano wiele widm fotoelektronów, które mogły zostać w pełni zinterpretowane dopiero po roku 1925,

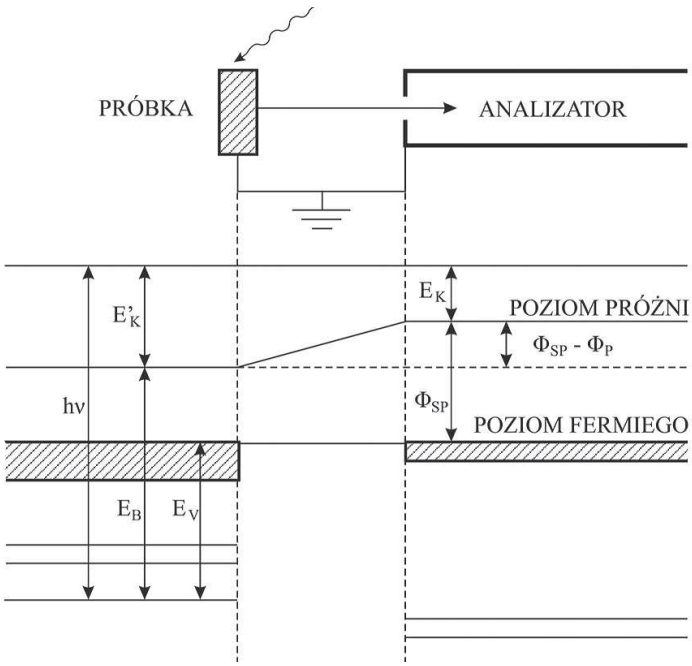
kiedy to Auger opisał proces bezpromienistego przejścia elektronów. Jednakże spektroskopię fotoelektronów jako potencjalne narzędzie analityczne, szczególnie do badań składu warstw powierzchniowych wykorzystano dopiero po drugiej wojnie światowej. W 1950 roku Steinhardt pod kierunkiem promotora opublikował pracę, o proroczym wówczas tytule „*Spektroskometr fotoelektronów wybijanych promieniowaniem rentgenowskim do celów analizy chemicznej*". Przełomowe znaczenie dla techniki XPS mają lata pięćdziesiąte. Siegbahn (Rys. 2) udoskonalił magnetyczny, podwójnie ogniskujący spektrometr elektronowy służący pierwotnie do badania promieniowania β i zastosował go do niskoenergetycznej spektroskopii elektronowej. Dzięki dalszym udoskonaleniom aparatury szwedzki uczony otrzymał w 1945 roku pierwsze wysokorozdzielcze widmo fotoelektronowe z przełamu kryształu chlorku sodu [6]. W 1967 roku ukazała się pierwsza publikacja, w której Siegbahn opisał szczegóły stosowanej przez niego techniki i nazwał ją spektroskopią elektronową do celów analizy chemicznej (ESCA). Siegbahn za wkład w rozwój spektroskopii elektronowej, a w szczególności za spektroskopową analizę wpływu promieniowania elektromagnetycznego na materię otrzymał w 1981 roku nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki. W latach 1969- 1970 pojawiły się pierwsze komercyjne instrumenty. Z czasem miejsce analizatorów magnetycznych zajęły analizatory elektrostatyczne zaś płytki wielokanałowe wprowadzono w miejsce powielaczy elektronowych. Bardzo szybki rozwój spektroskopii fotoelektronów możemy w dużej mierze przypisać pojawieniu się zaawansowanych technik próżniowych.

3. Podstawy fizyczne metody

W rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów zogniskowana wiązka promieni rentgenowskich, zawierająca kwanty promieniowania linii Kα Mg lub Kα Al pada na próbkę powodując wybicie elektronu z wewnętrznej powłoki atomu. Wybity elektron przechodzi w stan swobodny z określoną energią E'_K. Podstawowym równaniem, które opisuje zjawisko fotoelektryczne, na którym oparta jest spektroskopia fotolelektronów, jest równanie Einsteina (1):

$$h\nu = E'_K + E_B \qquad (1)$$

gdzie: E_B – energia wiązania elektronu w rdzeniu atomowym mierzona względem poziomu próżni (E_V), E'_K – energia kinetyczna wybitego fotoelektronu, hν – energia padającego na próbkę fotonu.



Rys. 3. Schemat poziomów energetycznych w próbce i spektrometrze.

Z powyższego równania wynika, że jeśli zostanie zmierzona energia kinetyczna E_K wybitych fotoelektronów możliwe staje się określenie energii wiązania elektronów na poszczególnych powłokach. Wielkości E'_K oraz E_K są różne (Rys. 3), co wynika z różnic pracy wyjścia elektronu z próbki Φ_P i z materiału, z którego zrobiony jest analizator spektrometru Φ_{SP}. W spektrometrach elektronów energia wiązania elektronów w ciele stałym mierzona jest względem poziomu Fermiego materiału analizatora. Na skutek kontaktu elektrycznego, poziomy Fermiego próbki i spektrometru wyrównują się w związku z tym wyżej przedstawione równanie przyjmuje postać (2) [7]:

$$h\nu = E_B + \Phi_{SP} + (E_K + \Phi_{SP} - \Phi_P) \qquad (2)$$

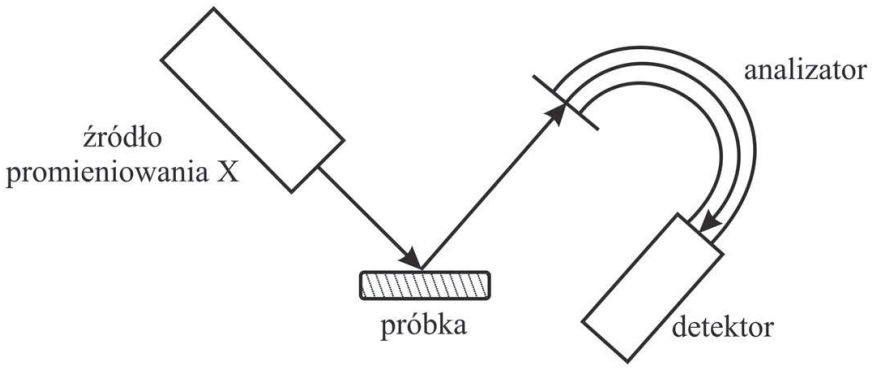
Energia kinetyczna wyemitowanego fotoelektronu jest zależna od jego energii wiązania na odpowiedniej powłoce elektronowej atomu i jest opisana zależnością (3):

$$E_K = h\nu - E_B - \Phi_{SP} \qquad (3)$$

Wyznaczenie energii wiązania w przypadku próbek przewodzących nie stanowi większego problemu. W przypadku materiałów półprzewodzących i nieprzewodzących wyznaczenie tej wartości staje się bardziej złożone. Dokładność z jaką określana jest energia wiązania zależy bowiem nie tylko od dokładności pomiaru energii kinetycznej fotoelektronów, monochromatyzacji padającej wiązki, ale również od prawidłowo przeprowadzonej kalibracji uzyskanego widma. Do tego celu stosuje się linię C1s węgla występującego w układzie. Precyzyjnie wykonane pomiary stwarzają szerokie możliwości, dostarczając tym samym ważnych informacji o danej próbce.

4. Aparatura

Idea eksperymentu fotoemisyjnego wydaje się dosyć prosta. Jednak warunki techniczne jakie musi spełnić aparatura są dosyć restrykcyjne, dlatego do przeprowadzenia pomiaru techniką XPS niezbędna jest unikatowa aparatura. Schemat instrumentu do badań XPS przedstawia poniższy rysunek (Rys. 4.). Podstawowymi komponentami aparatury są: układ próżniowy, źródło promieniowania X, analizator energii elektronów oraz detektor.



Rys. 4. Ogólny schemat aparatury do pomiarów metodą XPS.

4.1 Układ próżniowy

Istnieją trzy powody, dla których wysoka próżnia stanowi niezbędny element do przeprowadzenia badań metodą XPS Po pierwsze wbity z powierzchni próbki fotoelektron musi dotrzeć do analizatora bez kolizji z cząsteczkami w fazie gazowej. Po drugie, niektóre elementy aparatury, jak np. źródło promieniowania X do poprawnej pracy wymagają warunków próżniowych. Trzecim, bardzo ważnym warunkiem jest dobry stan powierzchni próbki. Pierwsze dwa wymogi można spełnić w próżni rzędu 10^{-4} – 10^{-5} Pa. Bardziej restrykcyjnych warunków próżnio-

wych wymaga spełnienie trzeciego warunku. W efekcie wymagana jest praca warunkach bardzo wysokiej próżni. Do większości prowadzonych badań wystarcza próżnia rzędu 10^{-8} Pa, w przypadku badań materiałów polimerowych dobre wyniki uzyskuje się stosując próżnię 10^{-6} Pa. Próbki na odpowiednim nośniku najczęściej wprowadzane są do układu wysokiej próżni przez śluzę lub z komory preparatywnej. W wielu przypadkach przed wprowadzeniem próbki do komory analitycznej wymaga się złożonych procesów jej przygotowania, dlatego układ do badań XPS zaopatrzony jest dodatkowo np. w źródła nanoszenia par metali. Po umieszczeniu próbki w komorze analitycznej, za pomocą manipulatorów ustawia się jej pozycję w trzech kierunkach. Istnieje również możliwość obracania próbką w jednym lub dwóch kierunkach [8].

Od 1996 roku, polska firma Prevac Sp. z.o.o. specjalizuje się w produkcji unikalnej aparatury dla techniki próżniowej. Firma ta, należy do nielicznych na świecie producentów rozbieralnych lamp rentgenowskich, które są stosowane w badaniach XPS.

4.2 Źródła promieniowania

Źródło promieniowania w spektroskopii fotoelektronów musi spełniać przynajmniej dwa podstawowe wymagania. Po pierwsze, padająca wiązka fotonów musi być monochromatyczna, drugim wymogiem jest wysoka intensywność wiązki. W celu osiągnięcia wykrywalnego przez detektor strumienia fotoelektronów wymagana jest intensywność wiązki rzędu $10^{10} – 10^{12}$ fotonów s^{-1} [8].

Promieniowanie rentgenowskie otrzymuje się w wyniku bombardowania wysokoenergetycznymi elektronami (10 – 15 keV) metalu anody. Elektrony wiązki pierwotnej (emitowane z rozgrzanego włókna wolframowego) wybijają elektron z wewnętrznej powłoki atomów znajdujących się w warstwie powierzchniowej, co skutkuje powstaniem luki, którą wypełnia elektron z wyższej powłoki. Przeskokowi elektronu towarzyszy emisja fotonu rentgenowskiego. Jeśli elektron przeskakuje z powłoki L na powłokę K wówczas wiązka promieni rentgenowskich zawiera kwanty promieniowania linii Kα.

W badaniach XPS jako źródła promieniowania używa się zazwyczaj lampy rentgenowskiej lub lampy rentgenowskiej z monochromatorem, chociaż duże znaczenie ostatnio zyskuje promieniowanie synchrotronowe. Powszechnie stosowane materiały anody, oraz energie i szerokości połówkowe ich linii charakterystycznych przedstawiono w tabeli (Tabela 1). Standardowe achromatyczne źródło promieniowania zaopatrzone jest w podwójną anodę Al/Mg.

Stosowanie lampy, o której mowa spełnia wymagania stawiane natężeniu wiązki oraz szerokości naturalnej linii Kα promieniowania rentgenowskiego, która stanowi granicę instrumentalnej zdolności rozdzielczej.

Tabela 1. Zestawienie powszechnie stosowanych anod oraz cech ich linii charakterystycznych.

Materiał anody	Linie emisyjne	Energia (eV)	Szerokość połówkowa (eV)
Mg	Kα	1253.6	0.7
Al	Kα	1486.6	0.85
Si	Kα	1739.5	1.0
Zr	Lα	2042.4	1.7
Ag	Lα	2984	2.6
Ti	Kα	4510	2.0
Cr	Kα	5415	2.1

Wiązkę achromatycznego promieniowania rentgenowskiego można bezpośrednio kierować na próbkę, jednak tego typu postępowanie posiada pewne wady. Po pierwsze na widmie ciągłym oprócz linii promieniowania charakterystycznego mogą pojawić się dodatkowe linie (satelity),

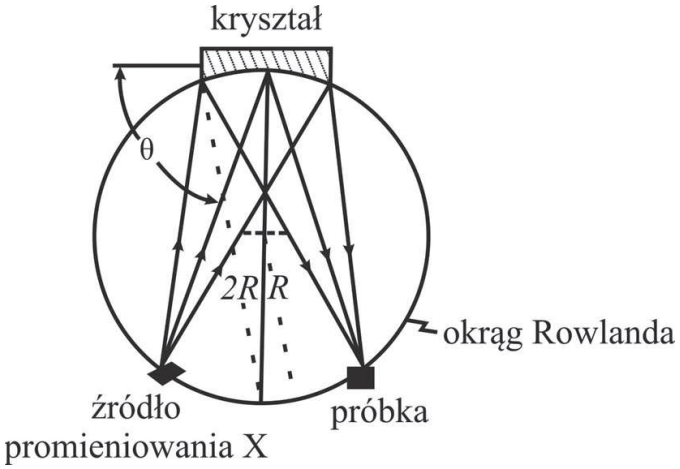
które komplikują widmo fotoelektronów. Po drugie wysokoenergetyczne elektrony, promieniowanie hamowania (niem. *bremsstrahlung*), oraz wytworzone ciepło padają bezpośrednio na próbkę, co może prowadzić do jej zniszczenia [9]. Aby zminimalizować strumień elektronów i wpływ promieniowania hamowania stosuje się cienką, przezroczystą folię, którą wprowadza się pomiędzy źródło promieniowania a próbkę. W przypadku anod Al i Mg powszechnie stosuje się folię o grubości ~ 2μm.

Najlepszą drogą do uzyskania wiązki promieniowania o ściśle określonej energii jest zastosowanie monochromatora. W monochromatorach wykorzystuje się odbicie wiązki promieni rentgenowskich na powierzchni kryształu kwarcu, równoległej do wybranej płaszczyzny d_{hkl}. Warunkiem, który należy spełnić w celu zogniskowania padającej wiązki, jest umieszczenie źródła promieniowania, kryształu kwarcu, oraz ogniska na okręgu Rowlanda (Rys. 5.). Dzięki zastosowaniu monochromatora, można pozbyć się promieniowania hamowania oraz znacznie poprawić zdolność rozdzielczą.

Oprócz oczywistych zalet wynikających ze stosowania monochromatora, można wskazać również pewne wady. Przede wszystkim wadą monochromatora jest obniżenie natężenia promieniowania rentgenowskiego, które jednak może być kompensowane przez użycie soczewek skupiających, analizatorów i wielokanałowych detektorów.

Monochromatory zostały wprowadzone na rynek w 1970 roku i od tego czasu, są one powszechnie stosowane w aparaturze XPS. W ostatnich latach w technice XPS pojawiła się możliwość wykorzystania promieniowania synchrotronowego jako źródła wzbudzającego (ang. *ERXPS – Energy-Resolved XPS)*. Promieniowanie synchrotronowe ma widmo ciągłe, które rozciąga się od podczerwieni do twardego promieniowania rentgenowskiego (Rys. 6). Dzięki temu możliwe jest wykonywanie pomiarów przy dowolnej energii promieniowania.

Inną zaletą stosowania promieniowania synchrotronowego jest uzyskanie koherentnej wiązki, spolaryzowanej liniowo.

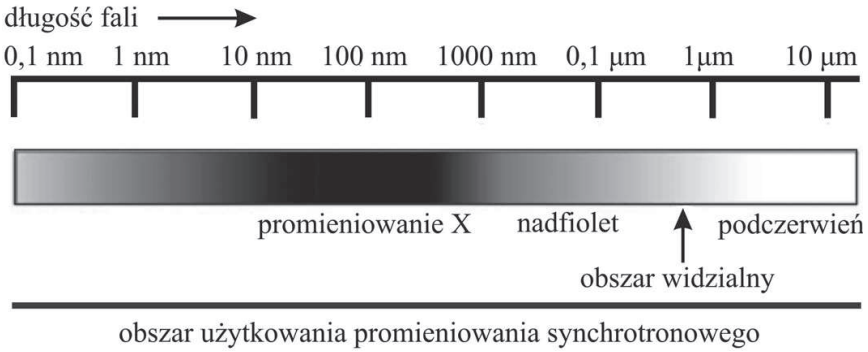


Rys. 5. Schemat mochromatyzacji metodą Rolanda.

4.3 Analizator energii elektronów

Zadaniem analizatora jest określenie rozkładu ilości fotonów w funkcji ich energii kinetycznej. W przeszłości obok analizatorów elektrostatycznych w użytku były również analizatory magnetyczne. Obecnie w technice XPS znaczenie mają dwa typy analizatorów elektrostatycznych: cylindryczny analizator zwierciadlany (ang. *CMA – Cylindrical Mirror Analyzer*) i analizator cylindryczny półkulisty (ang. *HEA – Hemispherical Energy Analyzer)*. Spośród dwóch wyżej wymienionych analizatorów najczęściej używanym jest HEA ze względu znacznie lepszą rozdzielczość i transmisję. CMA zapewnia rozdzielczość energetyczną około 0,4 – 0,6% w od-

niesieniu do energii do której urządzenie jest dostrojone, HEA pozwala osiągnąć dziesięciokrotnie lepsze rezultaty [4]. HEA zbudowany jest z dwóch koncentrycznych półkul. Półkula wewnętrzna ma dodatni potencjał względem półkuli zewnętrznej. Tory elektronów przebiegają pomiędzy okładkami kondensatora, a ich kształty zbliżone są do półokręgu. Pomiędzy próbką a wejściem do analizatora znajduje się soczewka, bądź układ soczewek, które spełniają rolę układu opóźniającego. Energia kinetyczna fotoelektronów emitowanych z powierzchni jest zbyt duża do uzyskania odpowiednio wysokiej rozdzielczości, dlatego elektrony muszą być opóźniane.



Rys. 6. Rozkład widmowy promieniowania synchrotronowego. Zacieniony pasek ilustruje poglądowo charakterystyczny rozkład natężenia (jasności) wiązki promieniowania synchrotronowego w funkcji długości fali.

Energia elektronów przechodzących przez HEA (energia przejścia) wynosi $E_0 \equiv eV_0$. Elektrony są rozpraszane przez potencjał V_2 (ujemny w odniesieniu do V_0) oraz przyciągane przez V_1 (dodatni w odniesieniu do V_0).

Ogniskowanie nastąpi gdy elektrony zakreślą łuk o promieniu $R_0 = (R_1 + R_2)/2$ [10,11] przy potencjałach V_1, V_2, które są związane z R_0, R_1 i R_2 zależnością (4):

$$v_1 = v_0\left(3 - 2\frac{R_0}{R_1}\right)$$
$$v_2 = v_0\left(3 - 2\frac{R_0}{R_2}\right) \qquad (4)$$

Różnica potencjałów między okładkami kondensatora określona jest wzorem (5):

$$v_2 - v_1 = v_0\left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2}\right) \qquad (5)$$

4.4 Układ detekcyjny

Obecnie w spektrometrach elektronowych powszechnie stosuje się kanalikowe powielacze elektronowe (channeltrony) oraz płytki mikrokanalikowe.

Channeltrony zbudowane są z materiału izolującego w kształcie rurki pokrytej od wewnątrz substancją charakteryzującą się wysokim współczynnikiem emisji wtórnej. Stosunek długości do średnicy rurki wynosi ~50 [4]. W wyniku przyłożenia wysokiego napięcia (2 – 4 kV) do końców rurki, elektrony zderzają się wielokrotnie ze ściankami channeltronu, przy czym na skutek emisji wtórnej ich liczba szybko rośnie. Na wyjściu detektora otrzymuje się sygnał, który po wzmocnieniu jest rejestrowany. Przy użyciu channeltronu uzyskuje się wzmocnienie rzędu 10^7 – 10^8.

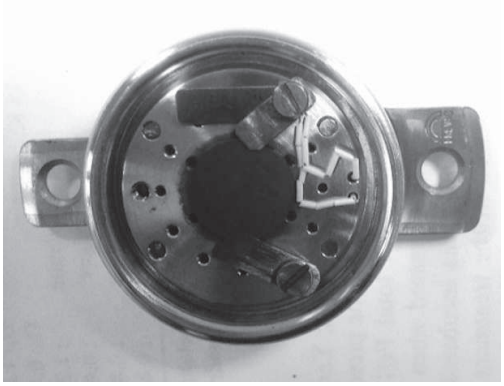
Płytka mikrokanałowa zbudowana jest ze szkła z otworami (kanałami) o średnicy 6 – 20 μm, a odległość między nimi wynosi 15 μm. Do zewnętrznych powierzchni płytki przykłada się napięcie rzędu 100 – 170 V i elektron uderzając o ściankę kanału wybija lawinę elektronów wtórnych. Osiągane wzmocnienie jest rzędu 10^2 – 10^3.

5. Przygotowanie próbek

Sposób przygotowania powierzchni o określonej strukturze atomowej i utrzymania jej podczas pomiaru były bardzo istotnym czynnikiem ograniczającym rozwój techniki XPS przed rokiem 1909. Początkowo technika XPS została opracowana do badania prostych materiałów. Obecnie zastosowanie metody XPS nie ogranicza się jedynie do badań ciał stałych. Badaniom XPS poddawane są także ciecze oraz gazy [12-15].

W większości dostępnych komercyjnie aparatów XPS nośniki zaprojektowane są do badań materiałów litych, stąd próbka przeznaczona do badania powinna być w postaci litego kawałka materiału o minimalnych wymiarach od 4 mm x 4 mm do 20 mm x 20 mm i o grubości nie przekraczającej 5 mm. Próbka taka poddawana jest zazwyczaj dodatkowym procesom czyszczenia. W przeciwieństwie do próbek litych, analiza próbek proszkowych prowadzona jest na ich niezmodyfikowanej powierzchni. Jak zostało wcześniej wspomniane, umieszczana w uchwycie próbki (*sample holder*) próbka powinna być materiałem litym, dlatego w przypadku próbek proszkowych konieczne jest użycie specjalnych technik montażu. Proszek można swobodnie wsypać do specjalnie zaprojektowanego uchwytu próbek, jednak istnieje ryzyko, że ulegnie on rozsypaniu podczas pompowania lub transportu próbki wewnątrz aparatury. Inną niedogodnością jest brak możliwości badania próbki w pozycji pionowej bądź odwróconej. W związku z tym najczęściej próbki przymocowuje się do uchwytu próbki. W tym celu można próbkę nakleić na dwustronną, przewodzącą taśmę adhezyjną lub wprasować próbkę w folię indową. W przypadku wymienionych rozwiązań do widma XPS wprowadza się dodatkowy sygnał pochodzący od materiału wiążącego. W przypadku materiałów o dużym stopniu rozdrobnienia można nanieść na powierzchnię nośnika kroplę ich zawiesiny w lotnym rozpuszczalniku np. w alkoholu lub w eterze. Jednak i w tym rozwiązaniu należy liczyć się z faktem uzyskania dodatkowych sygnałów na widmie XPS. Dobrym sposobem na uzyskanie próbki jest sprasowanie proszku do postaci tabletki (Rys. 7) jednak nie wszystkie materiały dają się łatwo prasować [15].

Przygotowanie próbki jest uzależnione nie tylko od formy badanego materiału, ale i od posiadanych możliwości technicznych, oraz planowanych badań. Odpowiednio przygotowana próbka wymaga przeniesienia do bardzo wysokiej próżni. Przed umieszczeniem próbki w komorze analitycznej należy zatem usunąć z jej powierzchni lotne składniki. W tym celu próbkę umieszcza się w niezależnym urządzeniu bądź komorze próżni wstępnej.



Rys. 7. Próbka katalizatora proszkowego, sprasowana w formę pastylki, zamontowana na nośniku reaktorowym. Zdjęcie wykonane w Centrum Nanomateriałów Funkcjonalnych w Lublinie.

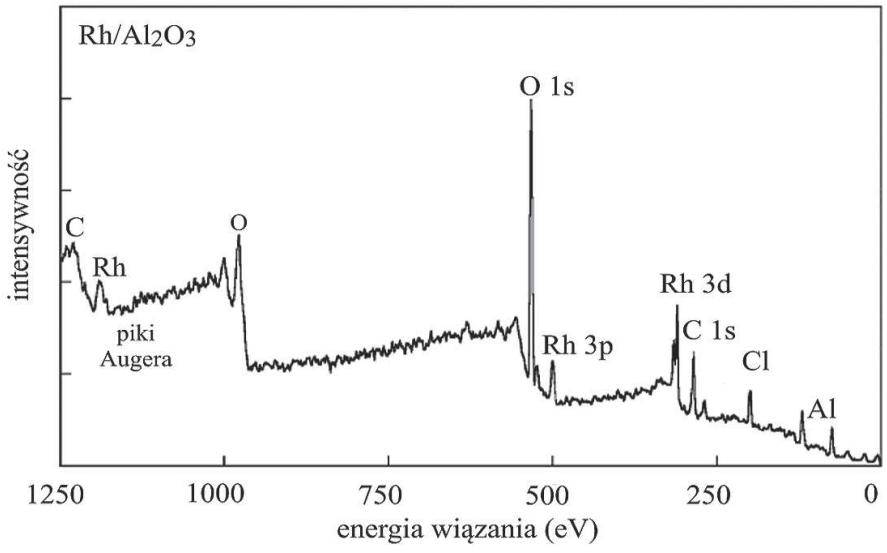
6. Opracowanie danych

Przystępując do badania próbki metodą XPS w pierwszej kolejności wykonuje się tzw. widmo zbiorcze. Widmo to, obejmuje cały zakres energii, który interesuje badacza, jednak pomiar prowadzony jest z mniejszą rozdzielczością niż pomiar szczegółowy. Czas trwania takiego pomiaru wynosi zwykle kilka minut. Typowe widmo XPS przedstawiono na poniższym rysunku (Rys. 8). Widma XPS przestawia się na wykresie zależności liczby zliczeń na sekundę w funkcji energii wiązania lub energii kinetycznej fotoelektronu (eV). Wzrost energii kinetycznej przyjmuje się w kierunku od strony lewej do prawej. Na widmie widoczne są charakterystyczne piki pochodzące od fotoelektronów (węższe linie) jak również piki Augera (szersze linie), które są generowane w procesie relaksacji. Źródłem tła są niesprężyście rozproszone fotoelektrony [17]. Widmo zbiorcze umożliwia, określenie granic energetycznych dla pomiarów szczegółowych, jak również dokładne określenie pierwiastków znajdujących się w warstwie powierzchniowej. Wartości energii wiązania charakterystycznych pików fotoelektronów zostały stabelaryzowane, stąd analiza jakościowa składu warstwy powierzchniowej jest dosyć prosta.

Widmo szczegółowe jest widmem wysokorozdzielczym. W zależności od długości czasu pomiaru w jednym punkcie oraz zakresu energetycznego, długość trwania pomiaru wynosi od około godziny do kilku godzin.

Jak już zostało wspomniane, oprócz linii charakterystycznych, na widmie XPS pojawiają się linie satelitarne. Powstają one przy przejściach w atomach podwójnie zjonizowanych. Innymi liniami, pojawiającymi się na widmie, są linie strat energii (plazmony). Plazmony są skutkiem zbiorowych oscylacji we wnętrzu, bądź na powierzchni ciała stałego. Na widmie można zaobserwować również rozszczepienie multipletowe, powstające na skutek oddziaływania spinowego i orbitalnego momentu elektronu wewnętrznego ze spinowym i orbitalnym momentem elektronu na niezapełnionej powłoce. Zjawisko to jest typowe dla metali przejściowych, które mają niewypełnione poziomy d i f [7] .

Dodatkowe linie mogą się pojawić w przypadku gdy fotoelektron powoduje emisję dwóch (rzadziej trzech) elektronów. Ostatecznie drugi elektron zostanie wzbudzony do wyżej leżących stanów związanych (ang. *shake- up*) bądź do stanów niezwiązanych (ang. *shake- off*). W rezultacie fotoelektron traci energię kinetyczną i pojawia przy wyższej energii wiązania na widmie. Obserwowane straty energii mają istotną wartość diagnostyczną, gdyż obrazy strat energii zależą od otoczenia atomu [1].



Rys. 8. Widmo XPS katalizatora Rh/Al_2O_3 otrzymanego metodą impregnacji [1].

Otrzymane widmo podlega usunięciu linii satelitarnych, wygładzeniu, procedurze odjęcia tła, oraz rozdzieleniu nakładających się linii w celu przeprowadzenia dokładnej analizy ilościowej.

Innym zjawiskiem, prowadzącym do zniekształcenia widma XPS jest ładowanie próbki wywołane emisją fotoelektronów. Jeśli ładunek powstaje w próbkach przewodzących, wówczas jest on kompensowany przez elektrony pochodzące ze spektrometru. Jeśli między drobinami proszku nie ma dobrego kontaktu, który umożliwiłby przepływ elektronów, bądź próbka jest izolatorem wówczas kompensacja ta nie jest możliwa. Niekiedy powierzchnia próbki ładuje się niejednorodnie i dochodzi do zjawiska określanego jako ładowanie różnicowe. Niejednorodność rozkładu ładunku prowadzi do przesunięcia, zniekształcenia i poszerzenia linii fotoelektronów. W takim przypadku ładunek należy skompensować strumieniem powolnych elektronów z działa neutralizującego [15].

Widmo XPS dostarcza wielu, niezwykle ważnych informacji o stanie powierzchni i zjawiskach na niej zachodzących co zdecydowało o kierunkach zastosowań tej techniki.

7. Kierunki zastosowań metody XPS

Badania prowadzone na przełomie lat sześćdziesiątych i siedemdziesiątych wyznaczyły podstawę dla aktualnie prowadzonych eksperymentów. Siegbahn jako pierwszy zauważył potencjalne możliwości wykorzystania techniki XPS. Obecnie badania wykonane metodą XPS znajdują zastosowanie nie tylko na płaszczyźnie akademickiej, ale również i przemysłowej. Dzięki tej technice możliwe jest określenie defektów oraz składu powierzchniowego proszków, włókien oraz modyfikowanych materiałów polimerowych. Istnieje także możliwość uzyskania informacji dotyczącej grubości powłok jak również głębokościowej lokalizacji różnych pierwiastków [17].

Rzeczywisty zasięg metody XPS wynosi kilka nanometrów. Wynika to z faktu, że przy ustawieniu próbki względem osi spektrometru pod kątem 90º, grubość warstwy, z której elektrony opuszczają materiał bez strat energii kinetycznej jest równa (6):

$$d_{max} = 3\lambda \qquad (6)$$

gdzie d_{max} – głębokość analizy, λ – średnia droga swobodna elektronów.

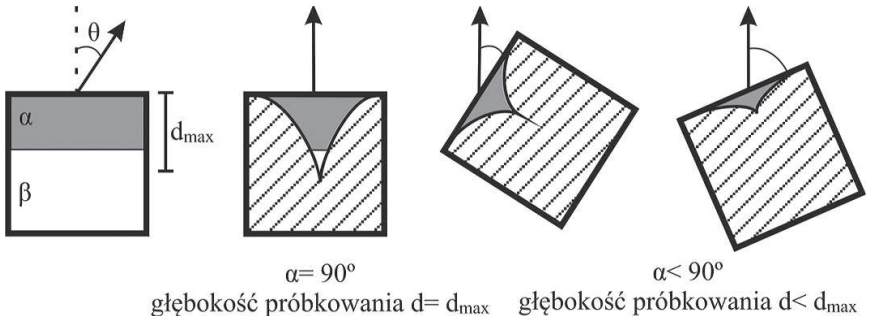
W celu zmniejszenia głębokości próbkowania stosuje się analizę kątowo- rozdzielczą XPS (ang. *ARXPS – Angle- Resolved XPS*). Metoda ta polega na ustawieniu próbki względem osi spektrometru pod kątem mniejszym niż 90º (Rys. 9). Dzięki manipulacji próbką możliwe jest uzyskanie informacji o głębokościowej lokalizacji różnych pierwiastków w danym materiale. W miarę zmniejszania kata zasięg analizy maleje i wynosi (7):

$$d = 3\lambda\sin\theta \qquad (7)$$

gdzie: θ – kat emisji analizowanych fotoelektronów.

Zwiększenie głębokości analizy XPS można uzyskać przez zastosowanie trawienia jonowego. Metoda ta polega na usuwaniu kolejnych warstw materiału przy użyciu wiązki jonowej co umożliwia prowadzenie analizy do głębokości ~1000 nm. Jednak trawienie jonowe jest metodą niszczącą, a ponadto posiadającą wiele wad. Rozpylanie jonowe może być nierównomierne, tzn. jon padającej wiązki pierwotnej może spowodować wybicie różnej liczby atomów z powierzchni. Ponadto zaburzony zostaje skład ilościowy powierzchni, a także istnieje możliwość częściowej zmiany wartościowości niektórych pierwiastków [18].

Otrzymanie informacji z kilku warstw powierzchniowych jest także możliwe w sposób nieniszczący, przy użyciu promieniowania rentgenowskiego o różnych energiach. Doskonałym przykładem może być wykorzystanie w tym celu źródeł synchrotronowych [19].



Rys. 9. Zmiana kąta zbierania elektronów (θ) pozwala uzyskać widma pochodzące od pierwiastków znajdujących się na różnych głębokościach próbki.

Badania wewnętrznej struktury białek umożliwiły powiązanie ich struktury chemicznej z czynnościami fizjologicznymi [21]. XPS znalazł również zastosowanie w medycynie do charakteryzacji nanocząstek krzemowych do badań *in vitro* i *in vivo* [22].

Nayak i Banerijee wykorzystali XPS do wyznaczenia udziału wiązania jonowego w cienkiej warstwie Zn_3P_2 osadzonego na podłożu przez odparowanie wiązką elektronów [23].

Metodę XPS można wykorzystać do określenia wiązań węgla występujących na powierzchni badanych materiałów, ma to istotne znaczenie przy określaniu rodzajów grup funkcyjnych w związkach organicznych.

Flieu Jr. i in wykorzystali XPS w celu obserwacji zmiany składu chemicznego w trakcie zachodzących procesów korozji w stopie magnezowo- glinowym [24].

Dzięki zastosowaniu XPS stwierdzono zjawiska segregacji powierzchniowej w stopach, a także zjawiska wzbogacania powierzchni w jeden ze składników tlenkowych w mieszanych układach tlenkowych.

Innym zastosowaniem badań XPS jest oznaczenie zanieczyszczeń znajdujących się na powierzchni [20].

Możliwość określenia składu powierzchni oraz badania zmian na niej zachodzących pod wpływem reakcji sprawiła, że XPS znalazł szerokie zastosowanie w katalizie.

7.1 Zastosowanie XPS do badania katalizatorów

Charakterystyka układu katalitycznego obejmuje między innymi określenie struktury warstwy powierzchniowej faz uczestniczących w reakcji katalitycznej oraz zjawisk na niej zachodzących w zetknięciu z reagentami.

W krótkim opracowaniu nie sposób wyliczyć wszystkich możliwości zastosowania techniki XPS w katalizie. Aktualnie badania katalizatorów metodą XPS prowadzone są w wielu kierunkach. Najbardziej podstawowe zastosowanie XPS obejmuje określenie składu ilościowego i jakościowego warstwy powierzchniowej katalizatora [25]. XPS umożliwia detekcję i analizę ilościową prawie wszystkich pierwiastków (wyjątek stanowi wodór i hel) z czułością 0,1 – 0,5 at.% w warstwie powierzchniowej dla materiału o grubości rzędu kilku nanometrów.

W praktyce, ocena zawartości danego pierwiastka na powierzchni próbki sprowadza się do założenia, że intensywność sygnału pochodzącego od fotoelektronów jest wprost proporcjonalna do jego stężenia w próbce (8):

$$c_i = \frac{I_{K_i} / S_{K_i}}{\sum_j I_{L_j} / S_{L_j}} \qquad (8)$$

gdzie: i, j – pierwiastki obecne na powierzchni próbki, K_i, L_j – linie spektralne K lub L analizowane dla danego pierwiastka, c_i – stężenie atomowe pierwiastka i, I_{Ki} – natężenie linii spektralnej K_i, S_{Ki}– względny atomowy współczynnik czułości dla linii spektralnej K_i, definiowany następująco (9):

$$S_{K_i} = C\,\sigma_{K_i} L_K \lambda_{K_i} T_{K_i} \qquad (9)$$

gdzie: C – pewna stała, tak dobrana aby $S_{C1s} \equiv 1$, σ_{Ki}– przekrój czynny na jonizację danego pierwiastka, L_K – współczynnik asymetrii kątowej (określający zależność intensywności emitowanych fotoelektronów od kąta pomiędzy kierunkiem padania promieni X na próbkę, a kierunkiem ich analizy),λ_{Ki} – średnia droga swobodna fotoelektronów o określonej energii kinetycznej, T_{Ki}– funkcja transmisji analizatora.

Położenie maksimum analizowanego sygnału lub zmiana kształtu danego piku na widmie sugeruje zmianę stanu chemicznego danego pierwiastka.

Brinen i Melera [26] prowadząc badania XPS katalizatorów rodowych wykazali, że istnieje bezpośrednia zależność pomiędzy aktywnością katalityczną badanego katalizatora a stosunkiem tlenku do metalu. Kolejnym przykładem zastosowania badań XPS jest charakterystyka powierzchni katalizatora przed i po reakcji chemicznej [27,28].

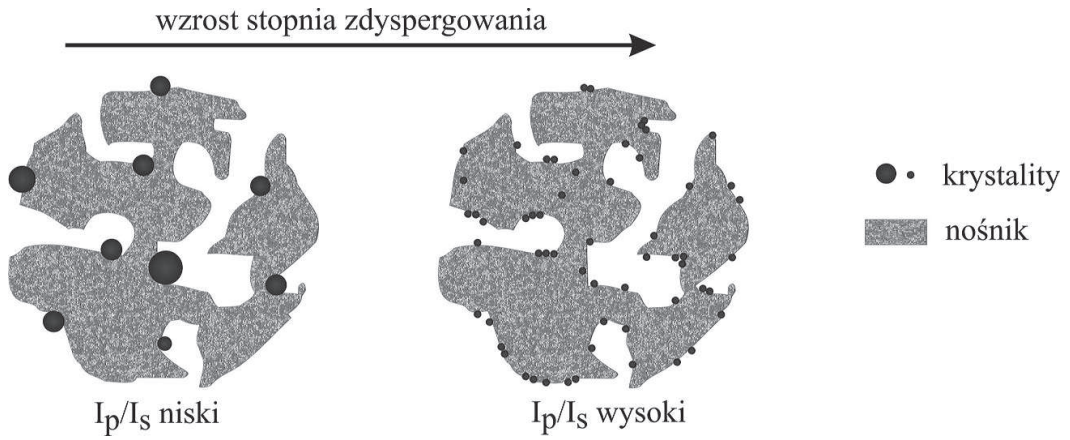
Możliwe jest również określenie wpływu preparatyki katalizatora oraz jego obróbki na skład powierzchniowy [29,30]. Wpływ preparatyki katalizatora badany jest również po przeprowadzeniu reakcji [31].

Duża czułość powierzchniowa techniki XPS pozwala na ocenę stopnia dyspersji cząstek na nośniku. Na poniższym rysunku (Rys. 10) przedstawiono schematycznie dwa katalizatory o różnym stopniu zdyspergowania krystalitów na powierzchni nośnika. W przypadku małego stopnia rozproszenia krystalitów, w pomiarze metodą XPS, uzyskuje się niską intensywność sygnałów pochodzących od krystalitów (I_p) oraz względnie wysoką intensywność sygnałów od nośnika (I_s). W związku z tym stosunek wartości I_p/I_s jest niski. Dla katalizatorów o dużym stopniu dyspersji stosunek intensywności I_p/I_s przyjmuje wysoką wartość [1,32].

Badania prowadzone są również w kierunku określenia zmian aktywnych form katalizatora w czasie jego obróbki termicznej w określonej atmosferze [33,34] lub użyciu określonej reakcji chemicznej. Torres i in. za pomocą techniki XPS badali wpływ promotora na redukowalność kobaltowej fazy aktywnej [35].

Szeroko zakrojone prace badawcze, dowiodły istnienie silnych oddziaływań wysoko zdyspergowanego zredukowanego metalu i nośnika w katalizatorach (ang. *SMSI – strong metal- suport interaction*). Dowodem na obecność omawianych oddziaływań są przesunięcia chemiczne wartości energii wiązania na widmie XPS [36].

Wspomniana wcześniej technika ARXPS w połączeniu z możliwością analizy głębokościowej jest potężnym narzędziem służącym do charakteryzacji modelowych katalizatorów heterogenicznych [37,38].



Rys 10. Zastosowanie metody XPS do oszacowania stopnia dyspersji krystalitów na powierzchni nośnika [1].

Przedstawione informacje pozwalają ocenić jak potężnym narzędziem badawczym jest technika XPS. W ciągu ostatnich 50 lat pojawiła się szeroka gama publikacji świadczących o możliwościach praktycznego i powszedniego wykorzystania badań uzyskanych tą metodą. Mnogość zastosowań XPS oraz nieustanny rozwój aparatury sprawia, że XPS jeszcze długo pozostanie dominującą techniką, odgrywającą ogromną rolę w kształtowaniu naszej wiedzy w zakresie fizykochemii powierzchni.

Literatura

[1] J.W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis. An Introduction*, Wiley, Weinheim 1993
[2] A. Łukasik, *Filozofia Atomizmu*, UMCS, Lublin 2006
[3] H.P. Bonzel, CH. Kleint, *Prog. Surf. Sci.*, **49** (1995) 107-153
[4] *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (pod red. D. Briggs, J.T. Grant), IM Publications, Chichester, 2003
[6] *Fizykochemiczne metody badań katalizatorów kontaktowych* (pod red. M. Najbar), Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, 2001, 79- 97
[7] *Fizyczne metody badań w biologii, medycynie i ochronie środowiska* (pod red. A.Z. Hryniewicz, E. Rokita), PWN, Warszawa 1999, 8- 238
[8] *Encyclopedia Of Spectroscopy & Spectrometry* (pod red. J.C. Lindon, G.E. Tranter, J.L. Holmes), Elsevier Science, USA 2000
[9] G. Gauglitz, T. Vo-Dinh, *Handbook Of Spectroscopy*, Wiley, Weinheim 2003, 586- 591
[10] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications,* Springer, Berlin 1994
[11] *Surface Analysis Methods in Materials Science* (pod red. D.J. O'Connor, B.A. Sexton, R. St. C. Smart), Springer, Heidelberg 1992
[12] B. Winter, M. Faubel, *Chem. Rev*., 106 (2996) 1176- 1211
[13] H. Bluhm, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, M. Kiskinova, Schlögl R., Salmeron M., *MRS Bulletin*, **32** (2007) 1022-1030
[14] S.C. Avanzino, W.L. Jolly, *J. Am. Chem. Soc*., **100** (1978) 2228- 2230
[15] *Nauka i przemysł metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości* (pod red. Z. Hubicki), UMCS, Lublin 2011
[16] *Nanotechnologie* (pod red. R.W. Kelsall, I.W. Hamley, M. Goeoghegan), PWN, Warszawa 2008
[17] T. Nunney, R. White, *Microscopy Today*, **19** (2011) 22- 28
[18] M. Kilo, M. Hund, G. Sauer, A. Baiker, A. Wokaun, *J. Alloys and Compounds*, **236** (1996) 137- 150
[19] H. Yamato, Y.Yamada, M. Sasase, F. Esaka, *J. Phys: Conference Series*, **100** (2008) 0120444
[20] S. Geng, S. Zhang, H. Onishi, *Mater. Technol.*, **17** (2002) 234- 240
[21] B.D. Lamp, D. Hobara, M.D. Porter, K. Niki, T.M. Cotton, *Langmuir,* **13** (1997) 736-741
[22] N. O'Farrell, A. Houlton, B.A. Horrocks, *Int. J. Nanomedicine*, **1** (2006) 451–472
[23] A. Nayak, H.D. Banerjee, *Appl. Surf. Sci*., **148** (1999) 205- 210
[24] S. Flieu Jr., C. Maffiotte, J.C. Galván, A. Pardo, M. C. Merino, R. Arrabal, *The Open Surf. Sci. J.*, **3** (2011) 1- 14
[25] R. Smith, *Platinium Metals Rev*., **53** (2009) 55-56
[26] J.S. Brinen, A. Melera, *J. Phys. Chem.*, **76** (1972) 2525- 2526
[27] F.A. de Bruijn, G.B. Marin, J.W. Niemantsverdriet, W.H.M. Visscher, A.R. van Veen, *Surf. Interface Anal.,* **19** (1992) 537- 542
[28] H. Song, U.S. Ozkan, *J. Catal.*, **261** (2009) 66–74
[29] A.M. Visco, F. Neri, G. Neri, A. Donato, C. Milone, S. Galvagno, *Phys. Chem. Chem. Phys*, **1** (1999) 2869- 2873
[30] A.C.Q.M. Meijers, A.M. de Jong, L.M.P. vas Gruijthuisen, J.W. Niemantsverdriet, *Appl. Catal*., **70** (1991) 53-71
[31] B. Bayram, I.I. Sokal, D. von Deak, J.T. Miller, U.S. Ozkan, *J. Catal.,* **284** (2011) 77- 89
[32] M.C. Sánchez- Sánchez, R.N. Navarro, J.L.G. Fierro, *Internat. J. Hydrogen Energy*, **32** (2007) 1462-1471
[33] M. Najbar, J. Camra, *Solid State Ionics*, **101-103** (1997) 707- 711
[34] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, R. de la Piscina, *J. Catal.*, **209** (2002) 306- 317

[35] J.A. Torres, J. Llorca, A. Casanovas, M. Domínguez, J. Salvadó, D. Mantané, *Journal of Power Sources*, **169** (2007) 158- 166
[36] B. Grzybowska- Świerkosz, *Elementy katalizy heterogenicznej*, PWN, Warszawa 1993, ,131-132
[37] Ch. Linsmeier, E. Tahlauer, *Appl. Catal. A: Gen.*, **391** (2011) 175- 186
[38] F. Verpoort, G. de Doncker, A.R. Bossuyt, L. Fiermans, L. Verdonck, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.*, **73** (1995) 271- 281

GRZEGORZ SŁOWIK

Zakład Technologii Chemicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowsiej,
Pl. M. Curie-Skłodowskiej, 20-031 Lublin
grzesiek.slowik@gmail.com

Rozdział 12

PODSTAWY MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ I JEJ WYBRANE ZASTOSOWANIA W CHARAKTERYSTYCE KATALIZATORÓW NOŚNIKOWYCH

1. Wprowadzenie

Mikroskopia elektronowa to przydatna i coraz bardziej powszechna technika służąca do charakterystyki powierzchni, obszarów przypowierzchniowych, składu chemicznego oraz struktur materiałów o budowie nanostrukturalnej [1,2]. Od momentu wynalezienia transmisyjnego mikroskopu elektronowego stała się kluczową techniką pozwalającą obserwować struktury i materiały atomowych rozmiarów [3,4]. Zastosowanie znalazły różne metody mikroskopowe i spektroskopowe, takie jak:

- Transmisyjna mikroskopia elektronowa - TEM (*Transmission Electron Microscopy*),
- Skaningowa mikroskopia elektronowa - SEM (*Scanning Electron Microscopy*),
- Skaningowa transmisyjna mikroskopia elektronowa - STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*),
- Spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego - EDS (*X-ray Energy Dispersive Spectroscopy*)
- Spektroskopia strat energii elektronów - EELS (*Electron Energy-Loss Spectroscopy*),

Metody te wykorzystują wiązkę elektronów oraz ich oddziaływanie z materią, co pozwala uzyskać wiele ważnych informacji dotyczących analizowanych próbek, np. katalizatora nośnikowego [1,4].

Heterogeniczne katalizatory (nośnikowe) są istotnym przedmiotem badań ze względu na ich zastosowanie w przemyśle chemicznym, paliwowym, jak również w ochronie środowiska [4]. Szeroko stosowane w katalizie heterogenicznej są rozproszone cząstki metalu na porowatych nośnikach. Katalizatory te zwykle wykazują aktywność i selektywność w znacznym stopniu uzależnioną od warunków obróbki wstępnej. Metale mogą oddziaływać zarówno z redukującymi się (np. TiO_2) jak i nieredukującymi się nośnikami (np. SiO_2 i Al_2O_3). Ta interakcja metal-nośnik znacząco wpływa na chemisorpcję i katalityczne właściwości fazy metalu. Dlatego też badania zmian zachodzących w różnych warunkach obróbki, dotyczące powierzchni i struktury

wewnętrznej, morfologii oraz struktury elektronowej, mają kluczowe znaczenie w wyjaśnieniu mechanizmu interakcji metal-nośnik, a także korelacji między strukturą a katalitycznymi właściwościami [5]. Główny wpływ na właściwości katalityczne katalizatora wywierają: struktura warstwy powierzchniowej fazy biorącej udział w reakcji oraz zjawiska, które na niej zachodzą podczas kontaktu z reagentami [6].

Wydajność materiałów katalitycznych zwykle zależy od precyzyjnej struktury atomowej i składu bardzo specyficznych miejsc aktywnych katalitycznie. Tym samym, konieczne staje się przeprowadzenie w układzie heterogenicznego katalizatora charakterystyki strukturalnej i chemicznej w skali atomowej w celu zidentyfikowania wszelkich istniejących struktur i relacji chemicznych [7]. Wraz z poprawą rozdzielczości mikroskopów możliwe jest obecnie bezpośrednie obrazowanie złożonych nanostruktur materiałów katalitycznych [3].

Dzięki zastosowaniu nowoczesnych metod aparaturowych, wykorzystujących różne zjawiska fizyczne, a zwłaszcza mikroskopii elektronowej, możliwe jest bliższe poznanie budowy powierzchni ciał stałych [7], a także niektórych podstawowych zjawisk na nich zachodzących [6]. Dlatego też mikroskopia elektronowa jest niewątpliwie jednym z najważniejszych narzędzi stosowanych w charakterystyce katalizatorów nośnikowych [3].

2. Mikroskop elektronowy

2.1 Ogólne informacje o mikroskopie elektronowym

Pierwszy transmisyjny mikroskop elektronowy (TEM) został zbudowany przez Ernsta Ruska i Maxa Knolla w Berlinie w latach 1931-1934 [8]. W roku 1986 Ruska za swój wynalazek otrzymał nagrodę Nobla z fizyki [3,9]. Często mikroskop elektronowy jest porównywany do optycznego, ponieważ zarówno optyka w mikroskopii elektronowej jak i mikroskopii świetlnej są podobne do siebie [1,9]. Jednakże, istnieją między nimi pewne różnice. Przyspieszane elektrony posiadają o wiele mniejszą długość fali niż długość fali światła widzialnego, bądź fotonów promieniowania UV, dzięki czemu mikroskopia elektronowa pozwala uzyskać dużo większą rozdzielczość w porównaniu do mikroskopii świetlnej. Kolejną istotną różnicą jest to, że elektrony oddziałują z materią znacznie silniej niż fotony [1], przez co konieczne jest stosowanie próżni [9], co najmniej 10^{-4} Pa. Elektrony posiadają ładunek, dlatego też ich wiązka może zostać zogniskowana poprzez zastosowanie pola elektrycznego bądź magnetycznego. Wykorzystując pole elektrostatyczne, zogniskowaną wiązkę elektronów można w prosty sposób kontrolować [1].

Podstawowym elementem mikroskopu elektronowego jest kolumna zawierająca źródło elektronów (z którego emitowane są elektrony). Wstępnie ukształtowana wiązka elektronów w obszarze między katodą a anodą, zostaje rozpędzona uzyskując energię:

$$E = eU \tag{1}$$

(gdzie e – ładunek elektronu, U – napięcie między katodą a anodą) [10].

Poprzez wzrost napięcia zwiększamy pęd elektronów, a to powoduje zmniejszenie długości fali. Obecność wysokiej próżni w kolumnie pozwala na swobodne poruszanie się elektronów od działa do ekranu. Zastosowanie soczewek magnetycznych pozwala na płynną zmianę biegu elektronów.

Wiązka rozpędzonych elektronów padająca na próbkę wywołuje szereg efektów, wykorzystywanych w różnych aparaturach badawczych. Część z elektronów przechodzi przez preparat, a następnie skupiana jest przez układ trzech soczewek: obiektywową, pośrednią i projekcyjną. W dalszej kolejności elektrony przechodzą przez przesłonę i trafiają na ekran fluoroscencyjny [11]. W zależności od tego czy jest to mikroskop transmisyjny czy skaningowy, zasada działania i elementy budowy w pewnym stopniu różnią się.

2.2 Wytwarzanie wiązki elektronów

Występują trzy główne rodzaje źródeł elektronów wykorzystywanych w mikroskopie elektronowym: wolfram, sześcioborek lantanu (LaB_6) oraz działo z emisją polową (FEG – *Field Emission Gun*). Każde z nich posiada odmienne zalety [9]. FEG charakteryzuje się o wiele mniejszym rozmiarem źródła (do 5 nm) i daje o wiele większą jasność niż wolfram czy LaB_6 (nawet 1000 razy więcej w stosunku do LaB_6), jednakże jest ono znacznie droższe od dwóch pozostałych źródeł. Natomiast LaB_6 [1,9] (nagrzewany do 1700-1900 K) [8] w stosunku do wolframowego źródła emituje węższą wiązkę elektronów (~1μm), ma dłuższy czas życia i daje do 10 razy więcej jasności lecz tym samym potrzebuje dużo wyższej próżni (podobnie jak działo emisji polowej) [1, 9]. Zwiększona jasność pozwala na stosowanie większych prądów, co skutkuje poprawą czułości, kontrastu i uzyskaniem mniejszej średnicy wiązki, a w rezultacie lepszej rozdzielczości [1].

Generowanie wiązki w mikroskopie elektronowym może odbywać się poprzez termoemisję lub tak jak już wspomniano emisję polową. W termoemisji, do pokonania pracy wyjścia (powierzchniowej bariery potencjału) źródła stałego, czyli umożliwienia wyjścia elektronu z pasma przewodnictwa emitera, wykorzystywana jest energia cieplna, zaś w emisji polowej wykorzystuje się duże pole elektryczne, aby zmniejszyć powierzchniową barierę potencjału emitera [1].

Zazwyczaj działo elektronowe mikroskopu zbudowane jest z wolframowego włókna katodowego [12], nagrzewanego w próżni 10^{-4} Pa do temperatury 2800 K, w celu zapewnienia elektronom energii większej od pracy wyjścia [1]. Przy tworzeniu wiązki pierwotnej elektronów, oprócz źródła elektronów, potrzebne jest również pole przyspieszające elektrony. Wytwarzane przez katodę (źródło) elektrony są rozpędzane w wyniku przyciągania przez anodę i przechodzą przez otwór znajdujacy się w niej [13]. Kolimowanie oraz ogniskowanie emitowanych elektronów w wiązkę o średnicy 50 μm odbywa się w cylindrze Wehnelta. Typowy potencjał anodowy dla SEM wynosi przeważnie 1-20 kV, zaś dla TEM 100-200 kV (a czasami nawet i więcej) [1].

Generowana wiązka elektronów ma naturę cząsteczkowo-falową. Długość tej fali λ (równanie 2) uzależniona jest od różnicy potencjałów pomiędzy katodą a anodą, zwanej napięciem przyspieszającym [10,13].

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \tag{2}$$

gdzie: h - stała Plancka, m - masa elektronu, v - prędkość elektronu, p = mv - pęd elektronu [2].

Jeśli do równania (2) wstawimy zależność pędu od napięcia przyspieszającego, to powstały wzór przyjmie postać:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}} \tag{3}$$

w którym: e – oznacza ładunek elektron, a U – napięcie przyspieszające.

Następnie, po wstawieniu do równania (3) poprawek relatywistycznych (istotnych dla większch prędości), równanie to przyjmie postać:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU(1+\frac{eU}{2m_0c^2})}} \tag{4}$$

gdzie: c – prędkość światła, m_0 – masa spoczynkowa elektronu.

Po wprowadzeniu wartości liczbowych dla: m_0, c i e, otrzymamy:

$$\lambda = \frac{1{,}226}{\sqrt{U(1+0{,}9788\cdot10^{-6}U)}} \quad \text{[nm]} \tag{5}$$

Dla napięć przyspieszających wykorzystywanych w obecnych mikroskopach elektronowych wymagane jest stosowanie poprawki relatywistycznej. Wyznaczone wartości długości fali ze

wzoru (5) dla napięć przyspieszających: 100, 200 i 300 kV, wynoszą odpowiednio: 3,7; 2,5 i 1,97 pm [13]. Dlatego też im większe napięcie przyspieszające tym mniejsza długość fali i lepsza rozdzielczość uzyskiwana w mikroskopie [1,13].

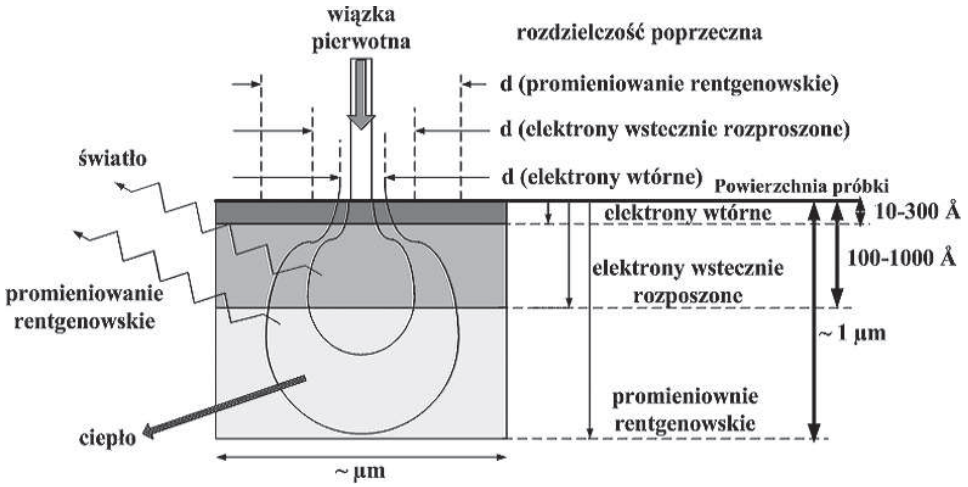
2.3 Oddziaływanie elektronów z próbką

Elektrony padające na próbkę zderzają się z jej atomami, w wyniku czego: tracą energię kinetyczną, ulegają całkowitemu pochłonięciu, odbiciu od próbki lub powodują emisję promieniowania bądź mogą przeniknąć przez preparat, z którym oddziałują [9]. Pochłonięta energia przekształcana jest przede wszystkim w ciepło. Grubość próbki oraz jej skład chemiczny to dwa czynniki wpływające na stosunek liczby elektronów odbitych, przechodzących i pochłoniętych. Przy czym, wraz ze wzrostem liczby atomowej pierwiastków obecnych w próbce maleje liczba elektronów pochłoniętych, a rośnie odbitych.

W cienkich preparatach znaczna część elektronów przenika je na wylot. Energia, którą posiadają elektrony wiązki jest wytracana podczas oddziaływań z elektronami atomów próbki (rozpraszanie nieelastyczne) bądź nie zmieniając swojej energii elektrony pierwotne zmieniają kierunek lotu w wyniku kontaktu z jądrami atomowymi (oddziaływanie elastyczne). W przypadku rozpraszania nieelastycznego, jego intensywność uzależniona jest od składu chemicznego, gęstości i grubości próbki. Wzrost gęstości i grubości powoduje jednocześnie intensywniejsze rozpraszanie, na które nie ma wpływu rodzaj próbki (niezależnie czy jest ona krystaliczna czy amorficzna) [13].

Na Rys. 1 przedstawione zostały sygnały powstające podczas odziaływania elektronów z próbką w SEM, a także przedstawiono obliczone głębokości i objętości, z których pochodzą te sygnały.

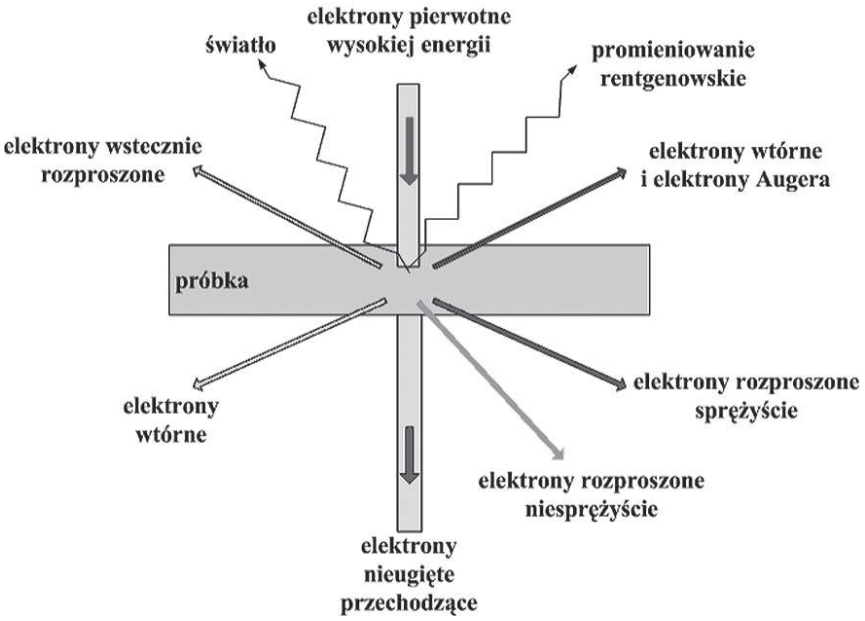
Objętość, w środku której 95% elektronów ulega rozproszeniu określana jest jako strefa oddziaływania [1].



Rys. 1. Schematyczny rysunek odziaływania elektronów z materią w grubej próbce (próbka objętościowa) [1,13].

Zarówno głębokość jak i powierzchniowe rozmycie strefy wnikania w próbce są niemalże proporcjonalne, odpowiednio, do U^2 oraz $U^{-3/2}$, przy czym U oznacza napięcie przyspieszające. W przeciwieństwie do materiałów o mniejszej liczbie atomowej, materiały o dużej (średniej) liczbie atomowej będą wykazywały mniejszą głębokość wnikania elektronów oraz większe powierzchniowe rozmycie obszaru wnikania.

Dla porównania, na Rys. 2 przedstawione zostały sygnały wytwarzane w cienkich próbkach przeznaczonych do analizy TEM [1].



Rys. 2. Ogólny schemat przedstawiający oddziaływanie elektronu z materią w przypadku cienkiej próbki (cienka folia) [1,13-15].

Każde z powstałych promieniowań jest generowane z różnej głębokości i objętości próbki. Wzrost energii elektronów wiązki padającej, czyli wzrost napięcia przyspieszającego wiąże się ze wzrostem objętości oraz głębokość obszaru, z którego emitowane są poszczególne sygnały [13].

W wyniku odziaływania elektronów pierwotnych z próbką, emitowane są różne rodzaje elektronów, które wykorzystuje się do analizy składu chemicznego oraz do tworzenia obrazu [1]. Do elektronów tych należą:

- **Elektrony wtórne** (SE - *Secondary Electrons*) **-** posiadają energię kinetyczną mniejszą niż 50 eV [1,13]. W dużym stopniu są to elektrony, pochodzące z atomów występujących blisko powierzchni ciała stałego, wyemitowane w wyniku zderzeń z elektronami wiązki pierwotnej [1,9]. Elektronami wtórnymi mogą być także elektrony pierwotne, które straciły całą energię przy rozpraszaniu i wydostały się z powierzchni. Ich gęstość δ (liczba wyemitowanych przez elektron pierwotny), zależy od napięcia przyspieszającego. Elektrony te stanowią liczną grupę [1], a przez to są ogólnie wykorzystywane do formowania obrazów SEM [1,9].
- **Elektrony wstecznie rozproszone** (BSE - *Backscattered Electrons*) - to elektrony pierwotne ulegające odbiciu sprężystemu od jąder atomowych próbki [1,9,14] i opuszczające powierzchnię oddziaływania z niewielką zmianą energii kinetycznej [1,14]. Wydajność tych elektronów η nie zależy od napięcia przyspieszającego i jest niewielka w stosunku do gęstości. Podobnie jak poprzednicy (elektrony wtórne) wykorzystuje się je również do tworzenia obrazu w SEM, gdyż η jest silnie powiązane z liczbą atomową Z (w odróżnieniu do δ) [1,9]. Dlatego też w celu rozróżnienia faz różniących się liczbą atomową, stosuje się technikę obrazowania z elektronami wstecznie rozproszonymi BSE [1].
- **Elektrony Augera i emisja promieniowania rentgenowskiego**

Elektrony Augera generowane są z niewielkiej głębokości próbki [13]. Wiązka pierwotna powoduje wzbudzenie atomu przez wybicie elektronu z powłoki wewnętrznej, po czym powraca on do stanu równowagi na skutek przeskoku elektronu z poziomu o wyższej energii na wolne miejsce na powłoce wewnętrznej [1,14]. Podczas tego zjawiska uwalniany jest nadmiar energii (ΔE) związany z różnicą energii między poziomami energetycznymi elektronów. Wyemitowana różnica energii może przyczynić się do emisji niskoenergetycznych (100-1000 eV)

elektronów Augera, promieniowania rentgenowskiego [1,14,16] bądź fotonów światła widzialnego o długości fali $\lambda = hc/\Delta E$ [1,14]. Elektrony Augera są bardzo ważne w analizie składu chemicznego warstw powierzchniowych [1,13]. Charakterystyczne dla danego pierwiastka energia i długość fali promieniowania rentgenowskiego, są również wykorzystywane do analizy składu chemicznego [1].

2.4 Astygmatyzm, aberracja sferyczna, chromatyczna oraz korekcja obrazu

Największą wadą soczewek mikroskopowych jest astygmatyzm, co oznacza, że soczewka nie ma idealnej symetrii osiowej i w dwóch prostopadłych kierunkach posiada różną ogniskową. Promienie przebiegające przez pewne punkty soczewki są skupiane w innych punktach, a powstały obraz jest rozmyty w każdym kierunku lub ma ostre kontury w jednym z kierunków. Taki rodzaj błędu kompensuje się przy użyciu stygmatora.

Aberracja chromatyczna związana jest z różnym odchylaniem elektronów o różnych prędkościach. Wskutek boltzmannowskiego rozkładu enegii elektronów, długość fali elektronów rozmyta jest w pewnym zakresie. Rozmycie zależy również od typu katody, jak i może być spowodowane pewną niestabilnością napięcia przyspieszającego. Dodatkowo w przypadku soczewek, w których dochodzi do odchylania wiązki po przejściu przez preparat, rozmycie zachodzi także wskutek strat energii elektronów związanych z tym przejściem. W transmisyjnym mikroskopie elektronowym kluczowy staje się ten ostatni czynnik, a jego wpływ można zminimalizować poprzez stosowanie cienkich preparatów [13].

Aberrację chromatyczną usuwa się również przez zastosowanie monochromatora umieszczonego zaraz za działem elektronowym [17].

Wada polegająca na różnym skupianiu wiązki przez obszary skrajne oraz środkowe soczewki określana jest jako aberracja sferyczna. Całkowite wyeliminowanie jej jest nie możliwe. Dlatego też bardzo ważne staje się, aby wiązka przechodziła przez środkową część soczewki, co można uzyskać poprzez centrowanie mikroskopu i stosowanie przesłon o niewielkich średnicach otworów [13].

W badaniach nanomateriałów szczegółowa znajomość struktury, aż do poziomu atomowego, ma zasadnicze znaczenie dla zrozumienia ich właściwości fizycznych. Wykazano, że w przypadku wielu materiałów ich właściwości fizyczne zależą bezpośrednio od ich mikro- lub nanostruktur wraz z powierzchnią międzyfazową i wszelkimi defektami. Kompletna mikrostruktura musi być dokładnie reprezentatywna, aż do poziomu atomowego, w celu uzyskania dokładnego odwzorowania. Dlatego, też niezbędne są skuteczne metody wysoko rozdzielczego obrazowania. W konwencjonalnym (skaningowo) transmisyjnym mikroskopie elektronowym rozdzielczość obrazu jest ograniczona głównie przez aberracje sferyczne soczewek obiektywu mikroskopu. Obecnie możliwe jest korygowanie aberracji sferycznych poprzez zastosowanie korektora abberacji sferycznych, co znacznie poprawia rozdzielczość, a tym samym obraz stają się łatwiejszy do interpretacji.

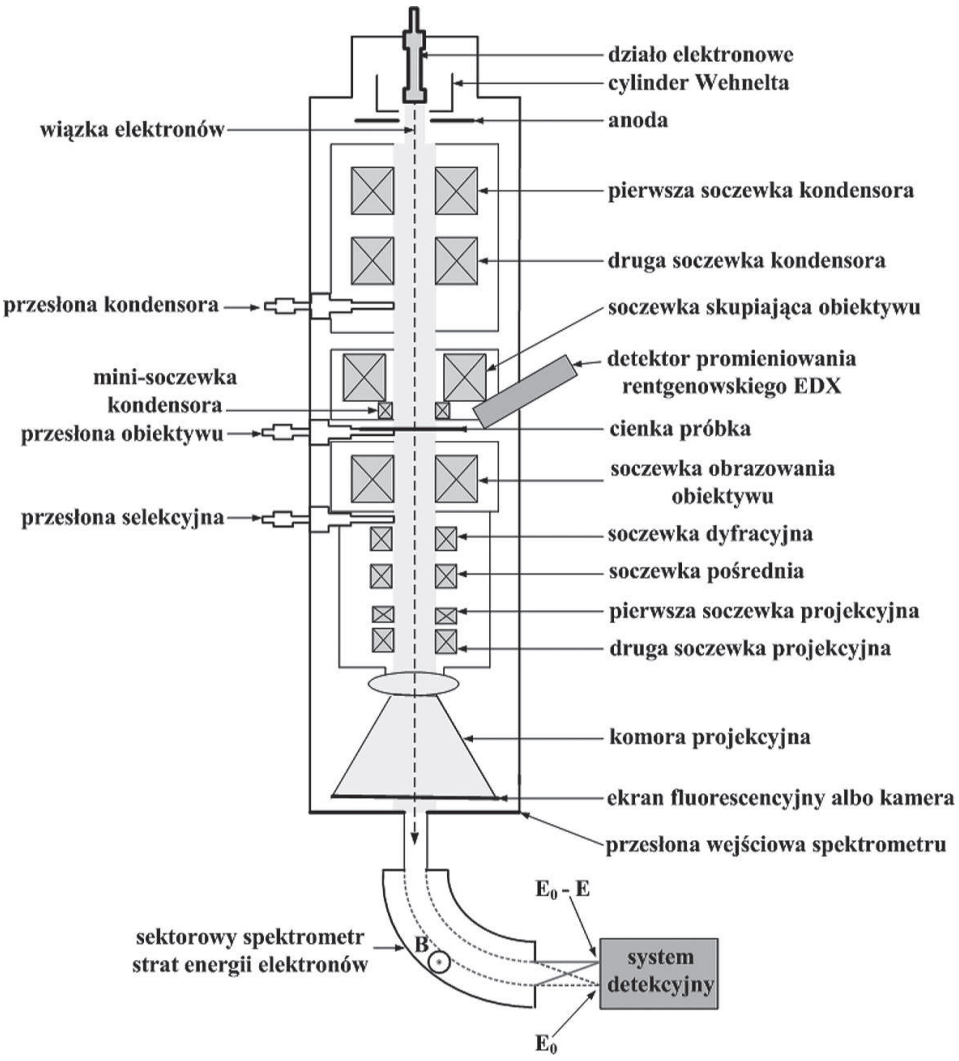
W STEM, korekcja aberracji oznacza ostrzejszą, jaśniejszą wiązkę, dającą silniejszy sygnał, wyższy kontrast obrazu, większą czułość analityczną i imponująco dużą rozdzielczość przestrzenną. Wprowadzenie tej technologii jest zatem przełomem atomowej rozdzielczości S/TEM w analizie nanomateriałów [17].

3. Transmisyjny Mikroskop Elektronowy (TEM)

3.1 Krótka charakterystyka transmisyjnego mikroskopu elektronowego

Transmisyjny mikroskop elektronowy to przyrząd, stosowany w celu prześwietlenia próbki, za pomocą wytworzonej w nim i odpowiednio uformowanej wiązki elektronów [13]. Podstawową część mikroskopu stanowi kolumna, zawierająca urządzenia wytwarzające oraz formujące

pierwotną wiązkę elektronów, ekran, próbkę, urządzenie rejestrujące obraz i ewentualnie inne urządzenia. Do pozostałych układów mikroskopu można zaliczyć: układ wysokiego napięcia (wytwarzający wysokie napięcie przyspieszające elektrony), układ próżniowy (utrzymujący odpowiednią próżnię w mikroskopie) oraz układ sterowania (sterujący całym mikroskopem). W górnej części mikroskopu znajduje się działo wraz z doprowadzeniem wysokiego napięcia. W środku działa umiejscowiona jest katoda, emitująca elektrony [9, 13]. Poniżej działa umiescowniona jest anoda. Dzięki napięciu przyspieszającemu przyłożonemu między katodę a anodą, dochodzi na tym odcinku do przyspieszania elektronów, które to następnie przez otwór znajdujący się w anodzie przemieszczają się do niższych części kolumny [13]. W prostych mikroskopach transmisyjnych stosuje się napięcie przyspieszające w zakresie od 100 do 200 kV. Średnionapięciowe urządzenia tego typu pracują w zakresie od 200-500 kV, zaś wysoko napięciowe osiągają napięcia nawet 500–3 MV i tym samym zapewniają lepszą transmisję oraz rozdzielczość [18]. Następnie, wyemitowana rozbieżna wiązka elektronów przechodząca przez anodę jest formowana przez soczewki elektromagnetyczne (szoczewki kondensora). Oprócz soczewek kondensora (zazwyczaj dwóch), występuje również przesłona kondensora, odcinająca elektrony rozproszone. Natomiast same kondensory zmieniają średnicę, skupienie i jasność wiązki elektronów na preparacie.



Rys. 3. Schemat budowy transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) [1,9,18].

Tuż za kondensorami znajduje się komora preparatywna, wraz ze stolikiem preparatowym. Preparat umieszczony jest między soczewkami obiektywu wraz z przesłoną odcinająca elek-

trony rozproszone, zwaną przesłoną obiektywu, służąca do zmiany kontrastu. Za przesłoną tą znajduje się kolejna przesłona zwana selekcyjną. Stosowana w celu ograniczenia wielkości obszaru, poddawanego dyfrakcji.

Układ elektrono-optyczny tworzący obraz stanowi obiektyw razem z soczewkami: pośrednią i projektorem [13].

Powstający obraz mikroskopowy jest wyświetlany za pomocą projektora na ekranie znajdującym się u dołu kolumny albo na znajdującym się pod nim urządzeniu fotograficznym. Dodatkowo, między soczewką projektora a komorą z ekranem występuje specjalna przesłona, która odcina wiązkę elektronów oraz minimalizuje przepływ cząsteczek gazu z obszaru o niższej próżni do górnej części koluny.

Mikroskop transmisyjny może być wyposażony w spektrometr strat energii elektronów (EELS), (znajdujący się pod ekranem: Rys. 3) [13], a także w spektrometr rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (EDS) [19].

3.2 Powstawanie obrazu

Głównym zadaniem trasmisyjnego mikroskopu elektronowego jest formowanie powiększonego obrazu prześwietlanego preparatu (nazywanego obrazem w jasnym polu), obrazu wytworzonego za pomocą soczewek z wiązki przechodzącej bądź, za pośrednictwem detektora elektronów: wtórnych, odbitych lub przechodzących (STEM). W przypadku preparatów krystalicznych w TEM występuje możliwość tworzenia dodatkowo innych rodzajów obrazów:

- w ciemnym polu,
- wysokiej rozdzielczości

Oprócz wymienionych wyżej obrazów mają miejsce również obrazy mikrodyfrakcyjne i nanodyfrakcyjne, pozwalające na pozyskanie obrazu dyfrakcyjnego z niewielkiego obszaru preparatu (SAED – *Selected Area Electron Diffraction*).

W mikroskopie transmisyjnym obraz powstaje poprzez odziaływanie preparatu z padającą wiązką elektronów, co w rezultacie skutkuje powstaniem kontrastu. Tworzenie obrazów uzależnione jest również od grubości próbki [13]. Preparat musi być cienki, zazwyczaj w przedziale od 5 – 100 nm [18], aby mogła zajść transmisja elektronów [9]. Przedział ten uzależniony jest od średnicy i składu pierwiastków badanej próbki [18].

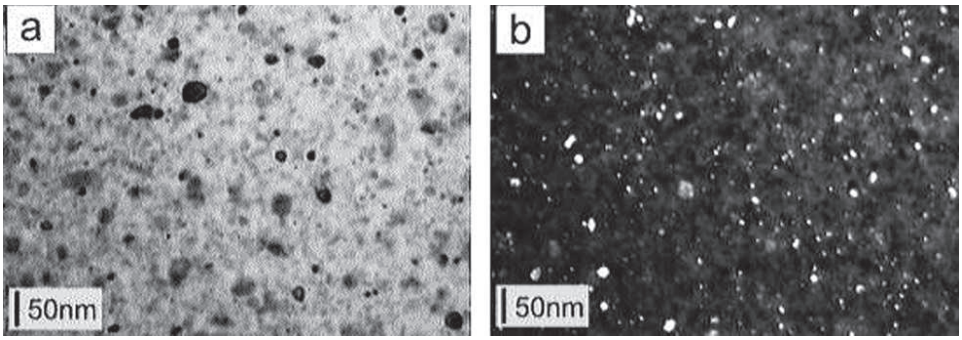
3.2.1 Obraz w jasnym polu

Wiązka elektronów padająca prostopadle na próbkę ulega częściowemu rozproszeniu, generując tym samym obraz w jasnym polu. Elastycznie i nieelastycznie rozproszone elektrony po ugięciu trafiają na przesłonę obiektywu, która pochłania je całkowicie, zaś elektrony nieugięte przechodzą przez otwór przesłony. Następnie elektrony te, dzięki soczewce obiektywu, tworzą pierwszy obraz pozorny, który powiększany jest przez soczewkę pośrednią i projekcyjną, a w dalszej kolejności rzutowany na ekran. Powstający na ekranie obraz posiada kontrast, ponieważ obszary, w których elektrony zostały rozproszone, są widoczne, jako ciemne, natomiast reszta, jako jasne (stąd też pochodzi nazwa obrazu w jasnym polu, powstającego przez wiązkę nieugiętą). Podczas analizy próbek krystalicznych, w których w znacznej części występuje kontrast dyfrakcyjny, praktyczne jest stosowanie goniometru, dzięki któremu na obrazie można zaobserwować różne elementy struktury: granice ziaren, dyslokacje, pola naprężeń czy też wady w ułożeniu atomów. Obszary, które dla żadnej z płaszczyzn nie spełniają prawa Bragga, są jasne, natomiast, te które ściśle spełniaj to prawo są czarne (Rys. 4a) [13].

3.2.2 Obraz w ciemnym polu

Obraz w ciemnym polu generowany jest przez jedną z wiązek, która uległa ugięciu. Jego cechą charakterystyczną jest duży kontrast. Na obrazie w ciemnym polu obserwujemy białe obszary na czarnym tle (Rys. 4b). Obszary te pochodzą od wiązki ugiętej, tzn. od wybranej wiązki,

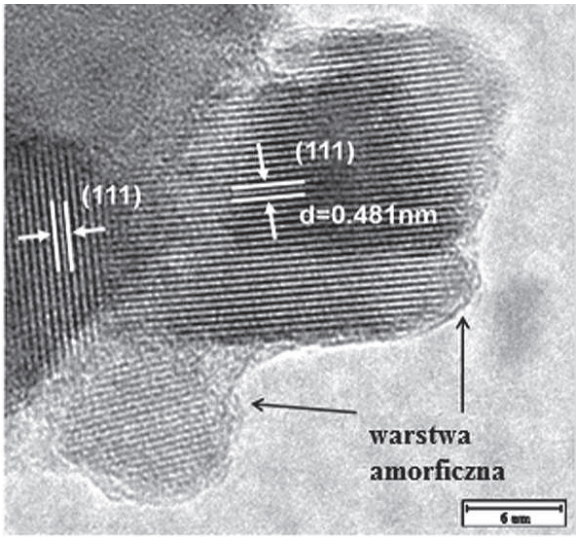
która ulega dyfrakcji na fazie [13]. Zazwyczaj przedstawia się obrazy zarówno w jasnym jaki i w ciemnym polu [20], razem z opisem refleksu z którego powstał (często również dodawany jest dyfraktogram wraz z określonym refleksem). Poprzez takie obserwacje możemy w prosty sposób zidentyfikować występujące fazy. Jeśli przy określonym refleksie na obrazie w ciemnym polu, dana faza jest biała, to przez zastosowanie dyfraktogramu możemy tą fazę zidentyfikować [13].



Rys. 4. Porównanie obrazów warstwy C_{60}-Pd (a) w jasnym polu i (b) w ciemnym polu [20].

3.2.3 Obraz wysokorozdzielczy

W obrazie powstałym za pomocą wysokorozdzielczego mikroskopu transmisyjnego (HRTEM - *High-resolution Transmission Electron Microscopy*) [2, 21] występują płaszczyzny atomowe, widoczne w postaci linii (Rys. 5) [13,18]. Płaszczyzny te utworzone zostały w wyniku interferencji wiązki przechodzącej z wiązką, która została ugięta na określonej płaszczyźnie atomowej. Przy interferencji z pojedynczą wiązką ugiętą, na obrazie obserwujemy równoległe linie ułożone w określonym kierunku, przy czym odległość między nimi to odległość międzypłaszczyznowa. Przy większej ilości wiązek, powstające linie nakładają się (krzyżują) i w rezultacie obserwujemy nawet pojedyncze atomy. W przypadku takiego typu obrazów używa się powiększeń nawet do kilku milionów razy, gdyż posiadają one rozdzielczość rzędu paru dziesiątych nanometra [13].



Rys. 5. Obraz HRTEM przedstawiający amorficzny węgiel pokryty $Li_4Ti_5O_{12}$. Na obrazie widoczne są płaszczyzny atomowe $Li_4Ti_5O_{12}$, wraz z zaznaczonymi odległościami międzypłaszczyznowymi oraz orientacjami krystalograficznymi [22].

Obrazy HRTEM pozwalają obserwować strukturę krystaliczną w niewielkich obszarach [2, 15], granice międzyfazowe, defekty w ułożeniu atomów [13], zmiany orientacji krystalogra-

ficznej [2, 13], wiązania chemiczne [2], granice między ziarnami i podziarnami, a także pozwalają rozróżnić fazy amorficzne i krystaliczne [13].

Mikroskopy wysokiej rozdzielczości (HRTEM) do swojej pracy wymagają wysokiej próżni [2].

3.3 Dyfrakcja elektronów

Dyfrakcja polega na ugięciu wiązki elektronów przechodzących przez próbkę o budowie krystalicznej. Po przejściu części elektronów padających przez preparat dochodzi do zjawiska dyfrakcji i utworzenia wiązek ugiętych. Pozostała część elektronów, generuje wiązki nieugięte [13]. Powstała dyfrakcja pozwala na otrzymanie obrazu dyfrakcyjnego nazywanego dyfraktogramem. Obraz ten przedstawia intensywną wiązkę nieugiętą oraz wiązki ugięte, spełniające prawo Bragga:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad (6)$$

gdzie: n - rząd ugięcia, λ - długość fali, d - odległość międzypłaszczyznowa, θ - kąt ugięcia wiązki [12].

Ilość wiązek ugiętych jest równa ilości płaszczyzn sieciowych posiadających odmienne wskaźniki hkl (wskaźniki Millera) [13].

Obraz dyfrakcyjny dla materiału polikrystalicznego (zawierającego przypadkowo zorientowane ziarna), posiada współśrodkowe pierścienie o promieniu r (odległość refleksu od plamki centralnej), których długości są równe odległościom międzypłaszczyznowym d (Rys. 6) [1,12]. Stosując zależność:

$$r/L = 2\theta = \lambda/d \qquad (7)$$

lub

$$rd = L\lambda = C \qquad (8)$$

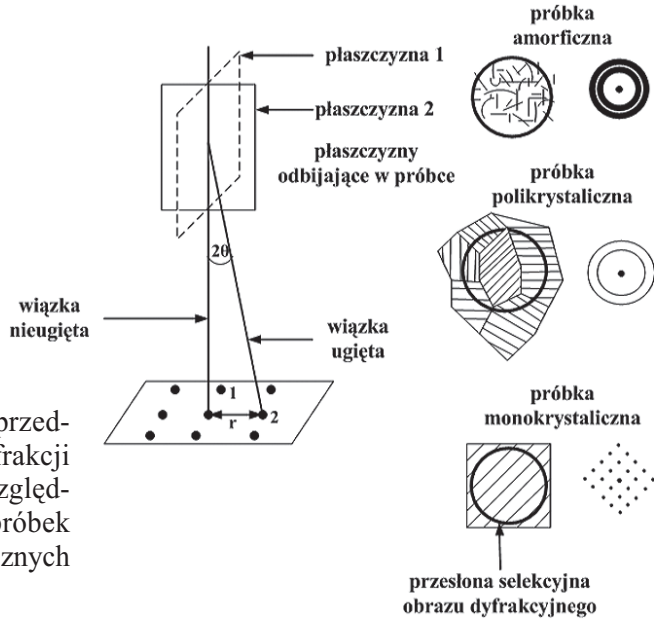
(gdzie: L to długość kamery, C-stała dyfrakcyjna mikroskopu, a $2\theta \approx 2\sin\theta$ - oznacza kąt ugięcia elektronów) [1,13], możemy dokonać analizy tego rodzaju obrazu [1].

Wykonując odpowiednie przekształcenia równania (6) ($2\sin\theta$ zastępując $tg2\theta$) i korzystając z równania (8) możemy wyznaczyć wartość r, za pomocą następującego wzoru:

$$r = Ltg2\theta \qquad (9)$$

Dyfraktogram próbki polikrystalicznej, to zbiór nałożonych na siebie obrazów dyfrakcyjnych, pochodzących od krystalitów, z których zbudowany jest ten polikryształ [13].

W przypadku preparatu monokrystalicznego, dyfraktogram składa się z punktów ułożonych w odległości proporcjonalnej do λ/d, rozmieszczonych na kierunku prostopadłym do płaszczyzn d. (Rys. 6) [1].



Rys. 6. Schematyczny rysunek przedstawiający geometrię dyfrakcji elektronów w TEM z uwzględnieniem dyfrakcji dla próbek amorficznych, polikrystalicznych i monokrystalicznych [1].

Dla materiałów amorficznych obraz dyfrakcji to zbiór rozmytych pierścieni dyfrakcyjnych, które wynikają z przypadkowych odległości między atomami oraz wpływa na funkcję rozkładu radialnego.

Dyfraktogram elektronów jest odwzorowaniem sieci odwrotnej (określanej przestrzenią Fouriera), która jest prostopadła do kierunku padającej wiązki elektronów (dwa wektory sieci odwrotnej tworzą wektor kierunku wiązki odwrotnej). Przeprowadzenie analizy dyfraktogramów, powstałych przy dwóch różnych kierunkach wiązki pierwotnej (dwa różne odwzorowania sieci odwrotnej), daje możliwość zdefiniowania sieci rzeczywistej, a tym samym komórki podstawowej [1].

3.3.1 Wskaźnikowanie elektronowych obrazów dyfrakcyjnych

Za pomocą procedury wskaźnikowania, możemy określić, od których płaszczyzn wywodzą się dane refleksy bądź pierścienie obecne na dyfraktogramie. W przypadku materiałów polikrystalicznych, posiadających dyfraktogram pierścieniowy, proces wskaźnikowania polega na określeniu grupy {hkl} płaszczyzn odbijających, poprzez wyznaczenie z równania (9) odległości międzypłaszczyznowych. Dokonując porównania tych odległości z wartościami tablicowymi możemy zidentyfikować analizowaną substancję i przypisać odpowiednim pierścieniom wyznaczone wskaźniki {hkl}.

W przypadku próbek, w których skład wchodzą krystality o różnorodnych strukturach krystalicznych, możliwa jest ich identyfikacja oraz wskaźnikowanie refleksów dyfrakcyjnych pochodzących od tych struktur.

Dla monokryształów, których refleksy generują obrazy dyfrakcyjne punktowe, uwzględnienie zależności geometrycznych będących wynikiem wzajemnego położenia refleksów umożliwia nadanie im szczegółowych wskaźników {hkl}.

Do głównych umiejętności wskaźnikowania należy wskaźnikowanie najprostszych dyfraktogramów punktowych. Do takich dyfraktogramów zalicza się zarówno dyfraktogramy powstałe z monokryształu jak i z kilku ziaren (np.: od dwóch odmiennych faz).

Rozwiązanie tego typu obrazu dyfrakcji umożliwia:

- wyznaczenie orientacji krystalograficznej poszczególnych krystalitów w stosunku do wiązki padającej,
- rozpoznanie występujących faz,
- wyznaczenie orientacji krystalograficznej pomiędzy krystalitami [13].

3.4 Transformata Fouriera w mikroskopii elektronowej

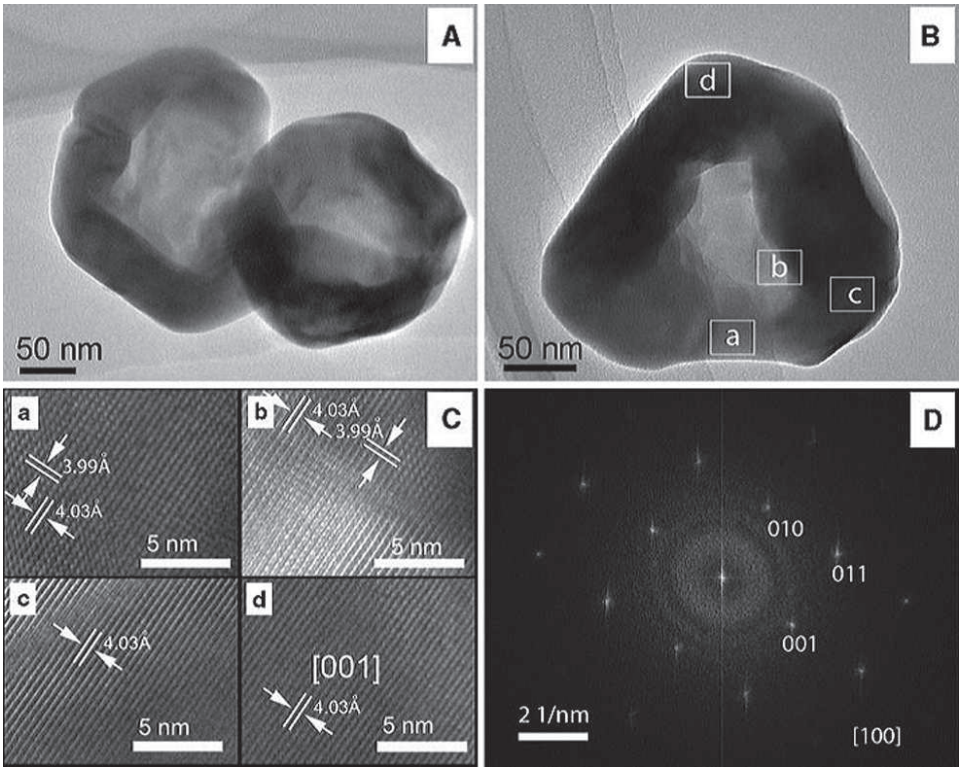
Transformacja Fouriera umożliwia przekształcenie przestrzennej dziedziny obrazu do dziedziny częstotliwości. Konstrukcja obrazu w dziedzinie częstotliwości jest całkowicie inna niż w dziedzinie oryginalnej. Obraz w dziedzinie częstotliwości zawiera piksele ułożone przeważnie w postaci okręgów. Zgodnie z założeniami transformaty Fouriera, dowolny sygnał spełniający określone warunki, można rozłożyć na nieskończoną liczbę składowych sinusoidalnych o odpowiedniej amplitudzie, częstotliwości i fazie. Zazwyczaj wprowadza się przybliżenia sygnału poprzez kilka składowych sinusoidalnych o określonych częstotliwościach.

Przy przetwarzaniu cyfrowych obrazów pomocna jest jednak cyfrowa odmiana transformacji Fouriera, a konkretnie algorytm szybkiej cyfrowej transformacji Fouriera (FFT - *Fast Fourier Transform*), który pozwala na istotne ograniczenie liczby wykonywanych operacji, a w rezultacie przyczynia się do skrócenia czasu obliczeń. Transformata Fouriera przekształca obraz do dziedziny częstotliwości. Dzięki temu częstotliwości obrazu powiązać można z kontrastami zawartymi w rozpatrywanym obrazie. Wysoki kontrast oznacza wysoką częstotliwość, natomiast niski kontrast określa niską częstotliwość. Krawędzie powierzchni występujących w obrazie o identycznej barwie, znajdujących się na tle o barwie innej od barwy tych powierzchni, to obszary posiadające wysoką częstotliwości.

W mikroskopii elektronowej transformata stosowana jest w celu ujawnienia informacji w obrazie niewidocznych podczas jego bezpośredniej obserwacji [23]. Moduł kwadratu z FFT wysokiej rozdzielczości obrazu jest określany dyfraktogramem [8]. Informacje zawarte w obrazie transformowanym są identyczne do tych zawartych w obrazie źródłowym, z tym że, transformata generuje obraz uporządkowany [24]. Zastosowanie cyfrowej obróbki i analizy obrazu mikrostruktury pochodzącego z mikroskopu elektronowego, a przede wszystkim transformaty Fouriera może dostarczyć informacji jakościowych i ilościowych o próbce [23]. Obecnie, zapis cyfrowego obrazu pozwala również na obserwacje dyfraktogramu w czasie rzeczywistym [8].

Wykorzystanie transformaty Fouriera gęstości elektronowej cząsteczki może być bardzo przydatne w rozwiązaniu problemu faz w przypadku kryształów molekularnych. Przyjmuje się jako znaną konformację cząsteczki, tak by można było znaleźć jedyne niewiadome, jakimi są orientacje tych cząsteczek oraz ich położenia w sieci. Tym sposobem można otrzymać potwierdzenie hipotezy wyjściowej dotyczącej struktury cząsteczki. Kolejne postępowania, pozwalają na precyzyjne wyznaczenie parametrów geometrycznych, kątów walencyjnych modelu początkowego oraz odległości międzyatomowych [10].

FFT wykorzystuje się do przekształcenia obrazów i modelowania struktur. Pozwala ona również na uzyskanie użytecznych informacji krystalograficznych (np.: orientacji płaszczyzn atomowych) cząstek widocznych w obrazach HRTEM. Możliwość kontroli wielkości obszaru, z którego otrzymuje się FFT, umożliwia uzyskanie informacji krystalograficznych z małych regionów występujących w nanocząstkach [15].



Rys. 7. (A i B) zdjęcie TEM nanocząsteczek $BaTiO_3$. (C) obrazy HRTEM poszczególnych fragmentów (a, b, c, d) zaznaczonych na obrazie (B); (D) FFT z obrazu (a) [25].

Rys. 7 (D) przedstawia transformatę Fouriera, z obrazka (Ca), na której zidentyfikowano poszczególne płaszczyzny sieciowe występujące w tym fragmencie próbki, a jednocześnie określono odpowiednie odległości między płaszczyznowe, które zostały zaznaczone na obrazku (Ca).

Transformację Fouriera stosuje się również w celu usuwania różnego rodzaju zakłóceń występujących w obrazie powstałym w mikroskopie elektronowym.

3.5 Środowiskowy transmisyjny mikroskop elektronowy (ETEM)

W nanotechnologii istotne są wyjątkowe właściwości nanofazowych układów oraz nanocząstek tworzących takie układy. Działanie tych układów może w dużym stopniu zależeć od wielkości i kształtu cząstek oraz interakcji zachodzących między nimi. Na ogół na ukształtowanie układów nanofazowych wpływa również temperatura i atmosfera otoczenia związana z zachodzącą reakcją (gaz-ciało stałe). Ponadto w trakcie docelowego stosowania nanocząstki często poddawane są działaniu wysokiej temperatury oraz ciśnienia, w wyniku czego ich budowa i chemia może ulec zmianie. Z tych względów przeprowadza się badania układów nanocząsteczkowych w różnych atmosferach i temperaturach otoczenia [26].

Mikroskop pozwalający na obserwacje in-situ procesów chemicznych nazywa się środowiskowym transmisyjnym mikroskopem elektronowym (ETEM - *Environmental Transmission Electron Microscopy*) [26,27]. Wykorzystuje się go do analizy na poziomie atomowym dynamicznie zachodzących reakcji chemicznych pod wpływem zmiennych temperatur i ciśnienień gazu [28]. ETEM pozwala na kontrolowanie atmosfery wokół próbki, a jednocześnie umożliwia wykonanie wszystkich analiz mikroskopowych o wysokiej rozdzielczości przestrzennej (dyfrakcji elektronów, obrazu w ciemnym polu, obrazu w jasnym polu itp.) dostępnych w tradycyjnym transmisyjnym mikroskopie elektronowym [26].

Obserwacje przy użyciu ETEM umożliwiają również:

- dynamiczne badanie in situ reakcji w różnych temperaturach na poziomie atomowym,
- określenie, diagramów fazowych nanomateriałów w funkcji temperatury i ciśnienia gazu,
- poprawienie jakości katalitycznych cząstek przez zrozumienie ich funkcji w zachodzących reakcjach,
- badanie przejść fazowych in situ na poziomie atomowym,
- syntezowanie nowszych i lepszych nanomateriałów [28],
- zainicjowanie reakcji chemicznych i badanie ich zachowania in situ [28,29],
- odkrywanie nowych nanomateriałów przez tworzenie materiałów i nanostruktur in situ [28].

Poprzez staranne zaplanowanie i wykonanie eksperymentu za pomocą środowiskowego transmisyjnego mikroskopu elektronowego możliwe jest pozyskanie termodynamicznych i kinetycznych informacji, pozwalających wnioskować na poziomie atomowym o zachodzącym procesie.

Ogólnie rzecz biorąc ETEM określany jest, jako nanolaboratorium do syntezy i charakterystyki nanomateriałów [26].

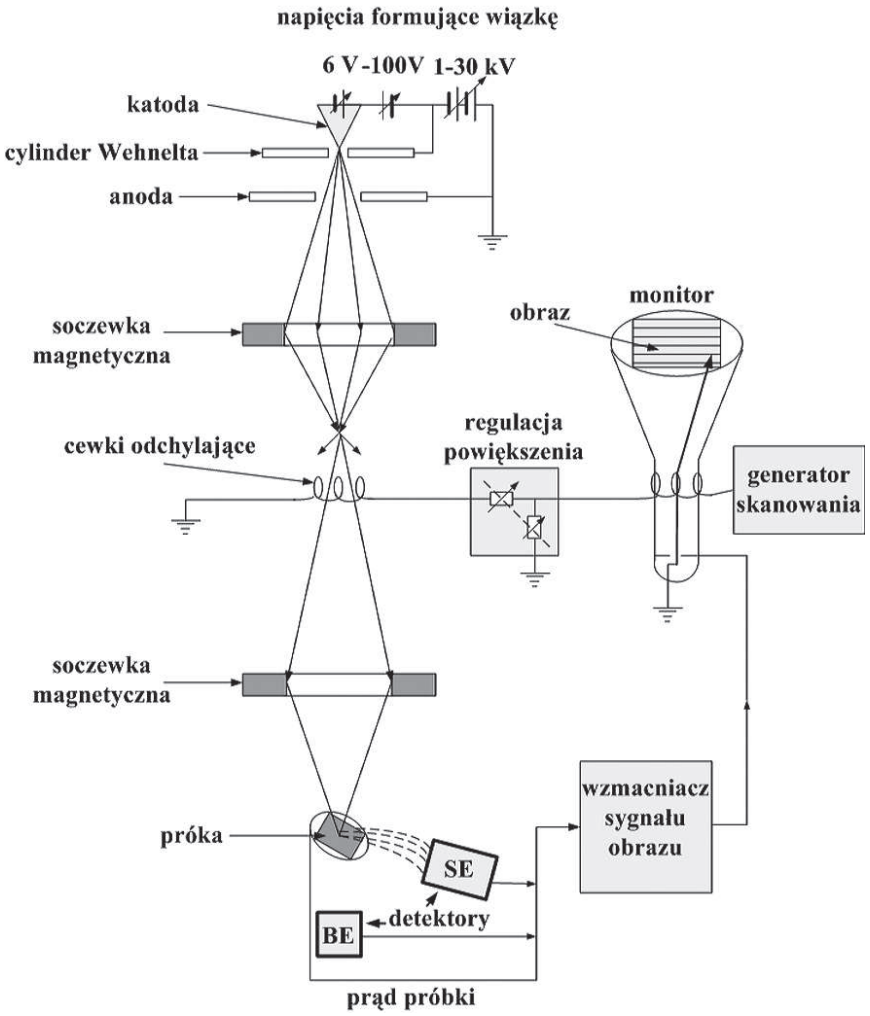
4. Skaningowa Mikroskopia Elektronowa (SEM)

4.1 Krótka charakterystyka skaningowej mikroskopii elektronowej

W 1935 roku niemiecki fizyk Knoll przedstawił w artykule naukowym ideę budowy mikroskopu wykorzystującego skanującą wiązkę elektronów w celu uzyskania obrazu powierzchni próbki. W swoim pierwszym doświadczeniu naukowiec ten osiągnął zdolność rozdzielczą wynoszącą 100 μm i tym samym otrzymał pierwszy skaningowy obraz powierzchni próbki (topografię) [13].

Skaningowa mikroskopia elektronowa stanowi bardzo użyteczną technikę obrazowania mikrostruktur powierzchniowych [1,9]. Jej idea polega na skanowaniu powierzchni próbki nanometrową wiązką elektronów uformowaną przez elektrono-optyczny układ mikroskopu. Wiązka ta formowana jest przez układ soczewek elektronowych (zazwyczaj są to soczewki magnetyczne). Odchylanie wiązki odbywa się przy użyciu cewek. Sygnał z powierzchni próbki, zazwyczaj w postaci elektronów wtórnych albo odbitych, dociera do detektora, którego najważniejszymi częściami są scyntylator i fotopowielacz. Scyntylator przekształca energię elek-

tronów wtórnych w impulsy świetlne, które w dalszej kolejności są wzmacniane przez fotopowielacz. Pochodzący z detektora sygnał steruje jasnością obrazu powstającego na monitorze [13].



Rys. 8. Schemat budowy skaningowego mikroskopu elektronowego [13].

Standardowe działo w SEM zbudowane jest z LaB_6 lub wolframu. Jednakże, dla obrazowania nanostruktur w wysokiej rozdzielczości wymagane jest działo z emisją polową (FEG) [1]. Typowe napięcie przyspieszające w mikroskopii skaningowej jest o wiele mniejsz niż w przypadku TEM (gdyż elektrony nie muszą przenikać próbki) [9] i wynosi 1-30 kV. W przypadku źródeł o dużej jasności: FEG czy LaB_6 stosuje się niskie napięcie, aby uzyskać jak największą ilość szczegółów obserwowanej powierzchni. Stosowanie niskiego napięcia, zmniejsza także gromadzenie się ładunków elektrostatycznych na powierzchni próbek słabo przewodzących bądź nieprzewodzących [1]. Stosowane próbki w SEM nie muszą być cienkie jak w przypadku TEM, a przez to przygotowanie ich nie jest skomplikowane. Jeśli próbka jest cienka, SEM może pracować w trybie STEM z detektorem do zbierania elektronów zlokalizowanym pod próbką [9].

4.2 Sygnały wykorzystywane w skaningowej mikroskopii elektronowej w celu uzyskania informacji o próbce

Część elektronów z wiązki pierwotnej ulega rozproszeniu wstecznemu (sprężyste rozpraszanie przez atomy próbki) blisko powierzchni próbki, emitując sygnał tzw. elektronów odbitych (BSE) [1]. Zdolność odbijania elektronów przez atomy pierwiastków, w znacznym stopniu

uzależniona jest od liczby atomowej (Z) i wraz z jej wzrostem rośnie. Dzięki tej zależności uzyskujemy informację na temat chemicznego zróżnicowania próbki.

Reszta elektronów wiązki pierwotnej absorbowana przez próbkę rozprasza się niesprężyście przez przypowierzchniowe warstwy atomów oraz traci sukcesywnie swoją energię [13]. Podczas tych oddziaływań emitowany jest najważniejszy w skaningowej mikroskopii elektronowej sygnał pochodzący od niskoenergetycznych elektronów wtórnych (SE) [9,13]. W związku z niewielką energią jaką mają elektrony wtórne emitowane blisko powierzchni, mają one szanse opuścić próbkę i trafić do detektora. Elektrony te są szczególnie czułe na topografię powierzchni próbki. Spowodowane jest to tym, że znaczna część z nich opuści wypukłości analizowanej próbki, zaś ich niewielka ilość pozostanie w jej zagłębieniach. W rezultacie wystąpi kontrast topograficzny.

Specyficzną cechą obrazów SEM, szczególnie w kontraście elektronów wtórnych [13], jest ich „trójwymiarowy" charakter. Przyczyną tego zjawiska jest znaczna głębia ostrości obrazów skaningowych [30], często porównywana do obrazów widzianych ludzkim okiem.

Do innych sygnałów wykorzystywanych w SEM w celu pozyskania informacji o badanym materiale, zalicza się:

- dyfrakcję elektronów (EBSD); pozwalającą określić odkształcenia wewnętrzne, jak również orientację monokryształów oraz ziaren polikryształów,
- elektrony absorbowane (AE); pojawiający się kontrast spowodowany jest różną zdolnością atomów do absorpcji elektronów, a także z różnicy orientacji krystalograficznej ziaren. Zdolność atomów do pochłaniania elektronów wzrasta wraz ze spadkiem liczby atomowej Z. Obraz w kontraście AE jest negatywem obrazu elektronów odbitych [13],
- emisja charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego, które jest wykrywane dwoma metodami mikroanalizy rentgenowskiej, poprzez: pomiar długości fali (WDS) albo energii (EDS) wyemitowanego promieniowania [31].

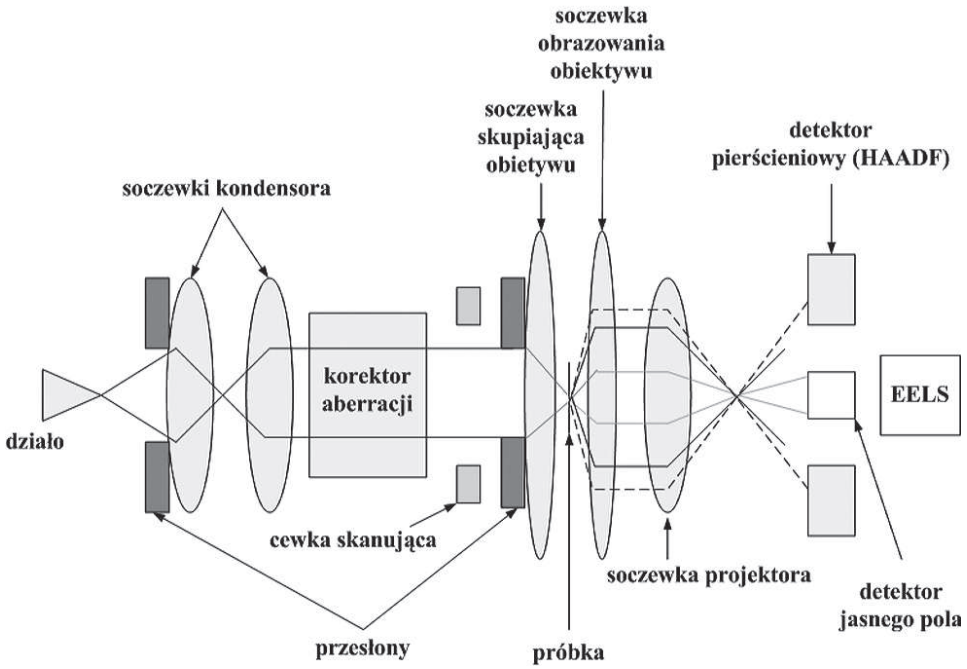
5. Charakterystyka STEM

Mikroskop transmisyjny wyposażony dodatkowo w detektor analizujący elektrony przechodzące, określany jest mianem skaningowo-transmisyjnego mikroskopu elektronowego (STEM). Jedną z głównych zalet skaningowo-transmisyjnego mikroskopu jest możliwość obserwacji znacznie grubszych preparatów niż w zwykłym mikroskopie transmisyjnym. W mikroskopie STEM mogą występować również inne detektory (elektronów wtórnych i odbitych), charakterystyczne dla SEM, pozwalające na prowadzenie obserwacji identycznych jak w mikroskopii skaningowej [13]. Wiązka pierwotna elektronów wygenerowana z działa emisji polowej (FEG), a następnie ukształtowana przez układ soczewek kondensora oraz obiektywu [1] skanuje powierzchnię preparatu (podobnie jak w SEM) [1,9,31]. Powstający sygnał jest rejestrowany [1,9] i wyświetlany na monitorze bądź automatycznie zapisywany cyfrowo. Uzyskiwana rozdzielczość uzależniona jest przede wszystkim od szerokości wiązki (rzędu nanometrów).

Mikroskopy skaningowo-transmisyjne pracują w bardzo wysokiej próżni. Obraz w jasnym polu otrzymuje się dzięki zastosowaniu detektora rejestrującego elektrony rozproszone pod niewielkimi kątami. Przy tworzeniu takich obrazów używa się kontrastu dyfrakcyjnego. Natomiast generowanie obrazów w ciemny polu bazuje na rozpraszaniu niekoherentnym [1,31] i wykorzystuje detektor pierścieniowy rejestrujący elektrony rozproszone pod większymi kątami (HAADF - *high angle annular dark field*) [2,9,32,33]. Intensywność dla takich obrazów jest niemalże proporcjonalna do Z^2 (Z - liczba atomowa) [1], a występujący efekt określany jest jako Z kontrast [9, 31, 33], który jest bardzo istotny przy tworzeniu obrazów wysokiej rozdzielczości faz o odmiennym składzie chemicznym [1,15]

Zaletą tego trybu obrazu jest zatem możliwość wizualnego odróżnienia chemicznie różnych zespołów atomów. Jednakże, jeśli różnica w liczbie atomowej odrębnych zespołów atomów jest mała lub sygnał w stosunku do szumu jest słaby, bezpośrednia interpretacja obrazów HAADF STEM jest niewystarczająca.

W przeciwieństwie do metod jakościowych STEM, które są oparte na wizualnej interpretacji obrazów, ilościowy STEM umożliwia wydobycie informacji zarówno strukturalnych jak i chemicznych, z dobrą dokładnością oraz precyzją [34].



Rys. 9. Uproszczony schemat budowy skaningowo-transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Rozpraszanie pod wysokim kątem zaznaczono linią przerywaną (tworzenie obrazu w Z kontraście), natomiast jasno szarą linią zaznaczono rozpraszanie pod niewielkimi kątami (tworzenie obrazu w jasnym polu) [31].

6. Spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS - *Energy Dispersive X-ray Spectrometry* lub EDX - *Energy Dispersive X-ray Analysis*)

6.1 Ogólna informacje o EDS

EDS lub EDX to technika wykorzystująca pomiar promieniowania rentgenowskiego. Wzbudzenie charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego zachodzi przez pierwotną wiązkę elektronów wytworzonych w mikroskopie [9,14], które wybijają elektrony z wewnętrznej powłoki (K, L, M) atomu próbki. Następnie, powstałe wolne miejsce po wybitym elektronie zajmowane jest przez elektron z powłoki o wyższej energii [13,14]. Różnica energii elektronów między tymi dwoma poziomami powoduje powstanie charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego (elektromagnetycznego), dla którego długość fali mieści się w przedziale od 0,7 do 110 Å [13]. Ponieważ energia poziomów energetycznych elektronów w atomach jest różna i charakterystyczna dla danego pierwiastka, stąd też wzięła się nazwa charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie [9]. Należy również zwrócić uwagę, że wraz ze zmianą liczby atomowej pierwiastka zmienia się monotonicznie energia promieniowania charakterystyczngo.

Zależność tę odkrył Moseley i opisał ją w następujący sposób:

$$E=[C_1(Z-C_2)]^2 \quad (10)$$

przy czym E - to energia linii danej serii (np. Kα), Z - liczba atomowa pierwiastka emitującego promieniowanie, zaś C_1 i C_2 to stałe [13,14].

Po wyemitowaniu charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego istotne jest przetworzenie go w sygnał dający się analizować, a dokonuje się to poprzez zastosowanie odpowiedniej elektroniki. W EDS energia poszczególnych powstałych fotonów promieniowania rentgenowskiego wytwarza ładunek prądowy w detektorze półprzewodnikowym, gdzie następnie jest on przetwarzany do impulsu napięciowego, a ostatecznie do sygnału cyfrowego. Energia promieniowania rentgenowskiego jest proporcjonalna do amplitudy impulsu napięciowego. Powstające sygnały cyfrowe są selekcjonowane pod względem energii w analizatorze wielokanałowym. Każdy docierający sygnał cyfrowy jest dodawany jako pojedynczy impuls do odpowiedniego pod względem energii kanału [13]. Tym samym w pojawiającym się spektrum (widmie) wyświetlane są piki, które stanowią sumę poszczególnych impulsów (Rys. 9) [9,13]. Dzięki temu spektroskopia EDS pozwala przeprowadzić zarówno analizę jakościową jak [31] i ilościową badanego preparatu.

Typowym detektorem w układzie EDS jest detektor półprzewodnikowy zawierający monokryształ krzemu [9]. Wady budowy krystalicznej oraz chemiczna czystość krzemu wpływają w dużej mierze na jego przewodnictwo. Występowanie zanieczyszczeń w krysztale Si ma wpływ na rozkład elektronów. W przeciwieństwie do czystego i doskonałego kryształu Si, który wykazuje słabe przewodnictwo, w krysztale zanieczyszczonym istnieją dziury oraz wolne elektrony, pełniące rolę nośników ładunku elektrycznego. Foton promieniowania rentgenowskiego dociera do kryształu krzemu, gdzie przy dużym prawdopodobieństwie ulega pochłanianiu oraz oddziaływaniu z elektronem atomu Si. W rezultacie powstaje para elektron-dziura, a sama detekcja promieniowania rentgenowskiego w metodzie EDS polega na pomiarze liczby wolnych nośników ładunku: dziur oraz elektronów, wytworzonych w krysztale krzemu przy absorpcji promieniowania rentgenowskiego.

Aby zminimalizować efekt zakłócenia pomiaru przewodnictwa związanego z absorpcją promieniowania rentgenowskiego występującego nawet w doskonałym krysztale Si, wprowadza się pośrednie chłodzenie detektora ciekłym azotem. Do kryształu krzemu często wprowadza się atom litu, aby skompensować efekt związany z występowaniem atomów zanieczyszczeń (wtedy detektor EDS oznaczany jest jako Si(Li)) [13]. Oprócz standarowych detektorów Si(Li) w użyciu są, także detektory germanowe [18].

6.2 Spektrum EDS

Zbiór pików promieniowania charakterystycznego wraz z tłem promieniowania ciągłego określany jest jako spektrum, w którym to na osi odciętych odłożone są kiloelektronowolty (keV), natomiast na osi rzędnych liczba impulsów (z angielskiego: *counts*), bądź liczba impulsów na sekundę (z angielskiego: *counts per second*, czyli cps) (Rys. 10) [13]. Występujące w spektrum piki, to linie charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego [9,13].

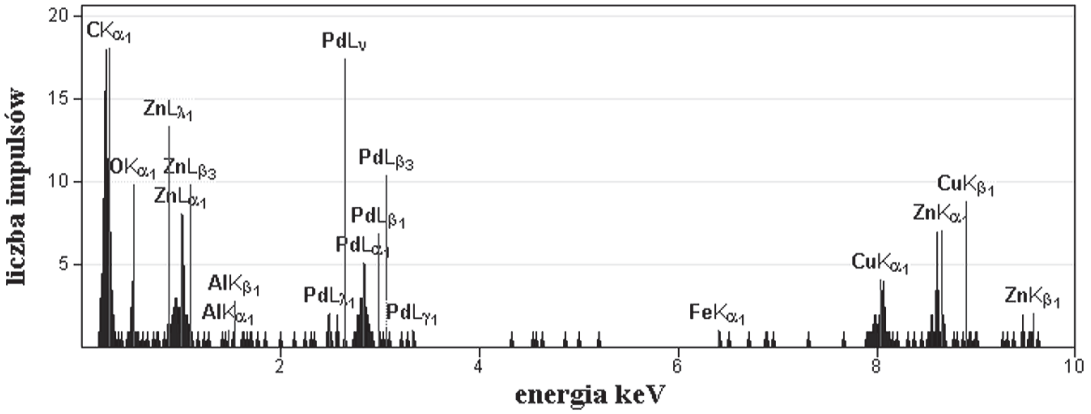
W oznaczeniu linii spektralnej oprócz symbolu pierwiastka chemicznego występuje także nazwa powłoki, z której został wybity elektron (oznaczona przez dużą literę alfabetu łacińskiego) oraz powłoki, którą opuścił elektron aby zająć zwolnione miejsce po wybitym elektronie (oznaczona przez małą literę alfabetu greckiego). W mikroanalizie najistotniejsze są linie Kα i Lα, posiadające największe natężenie [13,14].

Wysokość powstających pików zależy od:

- średniej liczby atomowej próbki oraz od liczby atomowej atomu emitującego promieniowanie,
- wtórnej fluorescencji, która jest efektem absorpcji promieniowania rentgenowskiego przez

próbkę (fluorescencja spowodowana jest występowaniem atomów różnych pierwiastków i tym samym zmienia ona wysokość zapisywanych pików,

- prawdopodobieństwa, w którym powstające promieniowanie rentgenowskie, zostanie wyemitowane z próbki badź zostanie pochłonięte na drodze od miejsca emisji do powierzchni próbki [13].



Rys. 10. Przykładowe spektrum (widmo) EDS.

EDS pozwala na przeprowadzenie mikroanalizy ilościowej próbki. Zawartość pierwiastków wyznacza się poprzez proporcjonalną zależność liczby emitowanych impulsów charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego od stężenia pierwiastków w badanej objętości. W celu określenia stężenia pierwiastków w próbce, konieczne jest przeprowadzenie porównania ze wzorcem o ustalonym składzie chemicznym.

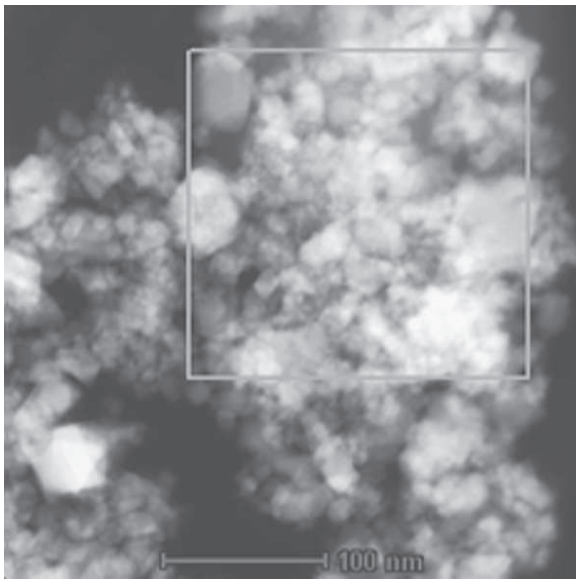
Ilościowa interpretacja widma EDS nie jest prosta. Spowodowane jest to występowaniem złożonych oddziaływań elektronów z wygenerowanym promienowaniem rentgenowskim. W rezultacie, poprzez tego typu efekty dochodzi do pojawienia się w widmie dodatkowych pików oraz zmiany wysokości pików. Oprócz przedstawionych powyżej efektów często zachodzi również poszerzanie pików w wyniku ich nakładania, a spowodowane jest to wartością spektralnej zdolności rozdzielczej detektora.

Pomimo występujących różnych komplikacji, związanych z emisją promieniowania rentgenowskiego, obecne systemy EDS, wypsażone w komputery, pozwalają uzyskać ilościowe wyniki i spektrum w bardzo krótkim czasie (nawet w kilkadziesiąt sekund). Poprez zastoswanie kalibracji detektora możliwe jest wytwarzanie danych związanych ze wzorcami w programie korekcyjnym mikroanalizy. Dlatego też, nie są potrzebne wzorce pierwiastków, a sama mikroanaliza bezwzorcowa, choć nie do końca precyzyjna, jest bardzo szybka i wygodna [13].

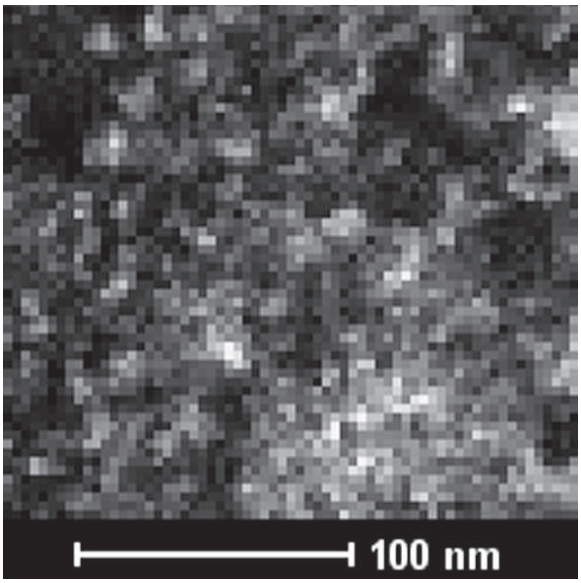
6.3 Mapki – mikroskopowa analiza rozkładu stężenia pierwiastków

Podczas skanowania próbki wiązką elektronów (podobnie jak w przypadku tworzenia obrazu SEM), możliwe jest utworzenie mapki (tzw. mapping z angielskiego), czyli rozkładu stężenia pierwiastków [6,31,35]. Do wykonania tego typu mapki wykorzystuje się charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie pierwiastka [35,36], którego przypowierzchniowy rozkład chcemy otrzymać. Powstające zbiory plamek na mapie, odpowiadają impulsom promieniowania rentgenowskiego. Im większe zagęszczenie plamek tym większe stężenie analizowanego pierwiastka. Bardzo ważnym czynnikiem wpływającym na rozkład stężenia pierwiastka jest czas zbierania impulsów. Wadą mapek jest brak możliwości wychwycenia niewielkich różnic stężeń, a także małych stężeń. W przypadku tych drugich niedogodności powodem są plamki pochodzące od tła (promieniowania ciągłego) [13].

Poniżej przedstawiono obraz STEM katalizatora $KCoO_x/CeO_2$ (Rys. 11) oraz mapę rozkładu Co (Rys. 12) z fragmentu zaznaczonego na Rys. 11 .



Rys. 11. Obraz STEM katalizatora $KCoO_x/CeO_2$ wraz z zaznaczonym obszarem mapowania.



Rys. 12. Mapka rozkładu Co wykonana z fragmentu zaznaczonego na Rys. 11.

Wygenerowane mapy rozkładu poszczególnych składowych pierwiastków w badanej próbce, można również nakładać na siebie tworząc jedną kompletną mapę rozkładu wszystkich obecnych pierwiastków.

7. Spektroskopia Strat Energii Elektronów (EELS) - podstawowe informacje

Spektroskopia strat energii elektronów wykorzystywana jest w celu przeprowadzenia rozkładu energetycznego elektronów rozproszonych nieelastycznie. Zastosowanie spektrometru z sektorowym polem magnetycznym, pozwala na rozdzielenie elektronów przechodzących przez preparat w zależności od ilości energii utraconej przez nie.

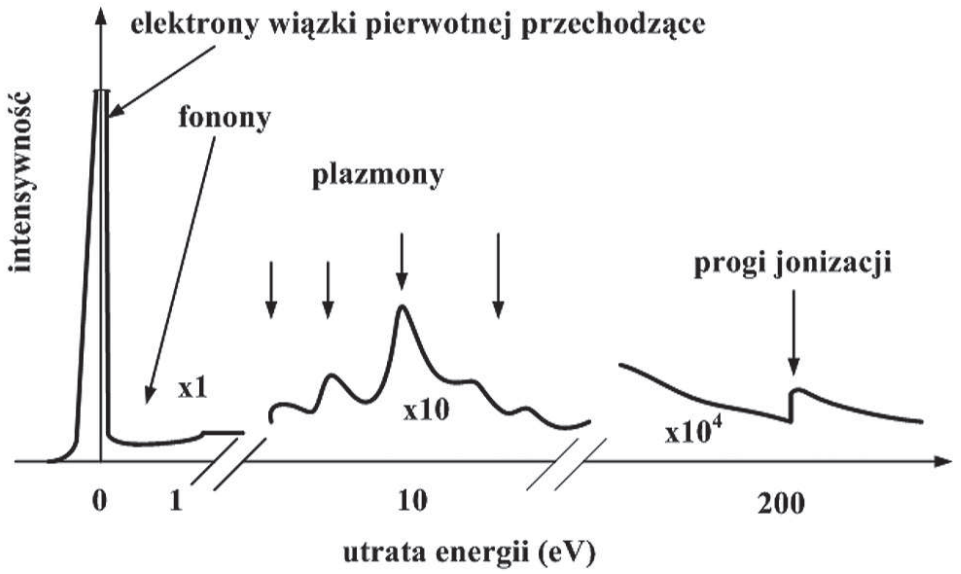
Rejestrowanie spektrum strat energii może odbywać się razem z obrazowaniem wykonywanym przy pomocy TEM. Natomiast w STEM, używając małej, dobrze zogniskowanej wiązki, otrzymuje się rozdzielone przestrzennie widmo [1,31].

Spektroskopia strat energii elektronów pozwala przeprowadzić analizę (jakościową i ilościową) składu chemicznego preparatu w pełnym zakresie pierwiastków tzn. od wodoru, aż po najcięższe pierwiastki [13]. Charakteryzuje się ona dużo lepszą rozdzielczością przestrzenną niż ta, która występuje w EDS. Dzięki zastosowaniu tej metody możliwe jest też otrzymanie widma pojedynczych kolumn atomów [1].

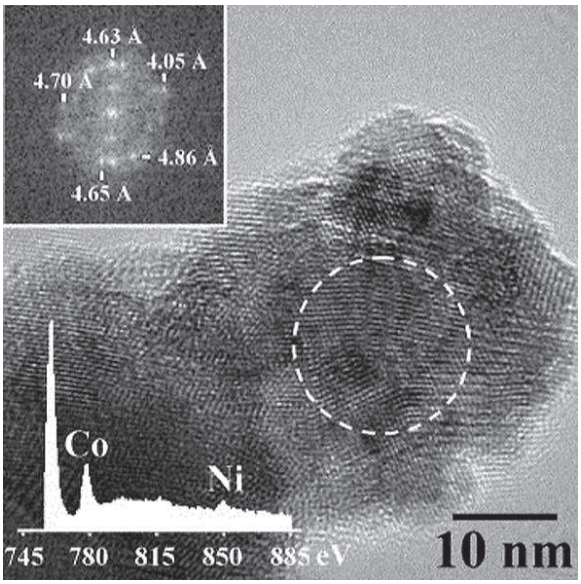
Na widmie EELS (zależność intensywności od zmiany energii kinetycznej przechodzących elektronów: Rys. 13), oprócz dużego piku pochodzącego od elektronów pierwotnych, występuje też plazmon, powstały podczas wytracania energii przez elektrony.

W metodzie EELS na dokładność analizy ma wpływ zarówno grubość preparatu, jaki i rozmycie energetyczne wiązki piewotnej. Z grubością powiązana jest intensywność plazmonu, a dzięki jej znajomości możliwe jest tym samym wyznaczenie grubości próbki [13]. Na energię piku plazmonowego ma wpływ gęstość elektronów walencyjnych, a także stosunek szerokości do szybkości zaniku stanu rezonansowego [1].

W widmie strat energii elektronów, na piku plazmonu pojawiają się charakterystyczne progi, które powstają przez utratę energii na atomach analizowanego pierwiastka. Dla każdego pierwiastka określona jest energia, czyli położenie progów, choć uzależnione jest ono również od związku bądź roztworu stałego, w jakim występuje atom danego pierwiastka [13].



Rys. 13. Ogólne widmo EELS (z uwzględnieniem: wiązki pierotnej, fononów, plazmonów i progów jonizacji) [13].



Rys. 14. Zdjęcie wykonane za pomocą wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego, przedstawiające katalizator 10Co1Ni(Na)/ZnO po reformingu parowym etanolu. Na zdjęciu zamieszczono również spektrum EELS (lewy dolny róg) oraz transformatę Fouriera z obszaru zaznaczonego białym przerywanym okręgiem [37].

Obszar (w widmie EELS) znajdujący się przy energiach mniejszych od 50 eV, to obszar małych strat energii. Linie obecne w tym regionie świadczą o wzbudzeniu elektronów z najwyżej położonych orbitali, zazwyczaj zdelokalizowanych na paru atomach przez wiązania chemiczne występujące między nimi. Obszar ten wykorzystywany jest przede wszystkim do ustalenia grubości próbki oraz wprowadzenia poprawek na efekt wielokrotnego rozproszenia niesprężystego [1].

Straty energii o najniższej wartości: 10–100 meV, związane są z emisją fononów. Przy czym, często są one włączane do piku zerowego (strata energii 0 eV).

W spektrum EELS od 50 eV do kilkunastu tysięcy elektronowoltów, występuje region wysokich strat energii [15,31]. Energie te odpowiadają wzbudzeniom elektronów ze zlokalizowanych orbitali pojedynczego atomu do niezajętych, zdelokalizowanych orbitali posiadających

energię niewiele większą od poziomu Fermiego. Widmo wysokich strat energii zawiera dane dotyczące atomów występujących w preparacie [31].

Przy dużych energiach wynikających ze wzbudzenia elektronu z powłoki rdzenia, pojawiają się tzw. krawędzie jonizacji [15,31]. Dlatego też spektrometria EELS może być stosowana w celu pozyskania informacji na temat rodzajów atomów występujących w preparacie, ponieważ energia dla której występuje określona krawędź jest ściśle związana z energią wiązania elektronu do danego atomu. Liczba atomów znajdujących się w próbce jest proporcjonalna do powierzchni pod pikiem krawędzi, przez co technikę EELS można stosować do pomiarów ilościowych.

W ciałach stałych wolne stany elektronowe występujące w pobliżu poziomu Fermiego są w znacznym stopniu zmienione, w porównaniu ze stanami dla izolowanego atomu, co jest spowodowane obecnością wiązań chemicznych. Efektem tego jest powstanie skomplikowanych gęstości stanów, a tym samym pojawienie się złożonych struktur piku, do których należy:

- ELNES (*Energy Loss Near-Edge Structure*) – w tym przypadku pik znajduje się w odległości 30-40 eV od krawędzi jonizacji. Jest on przedstawicielem niezapełnionej gęstości stanów w obrębie atomu, który ulega zjonizowaniu. ELNES informuje o wiązaniach znajdujących się w materiale oraz o lokalnej strukturze preparatu.
- EXELFS (*Extender Energy Loss Fine Structure*) określana jest jako struktura oscylacyjna, pojawiająca się dalej niż ELNES. Okres oscylacji informuje o długości wiązań, zaś amplituda wyraża liczbę koordynacyjną określonego atomu [1,31].

8. Główne zastosowania mikroskopii elektronowej w charakterystyce katalizatorów nośnikowych

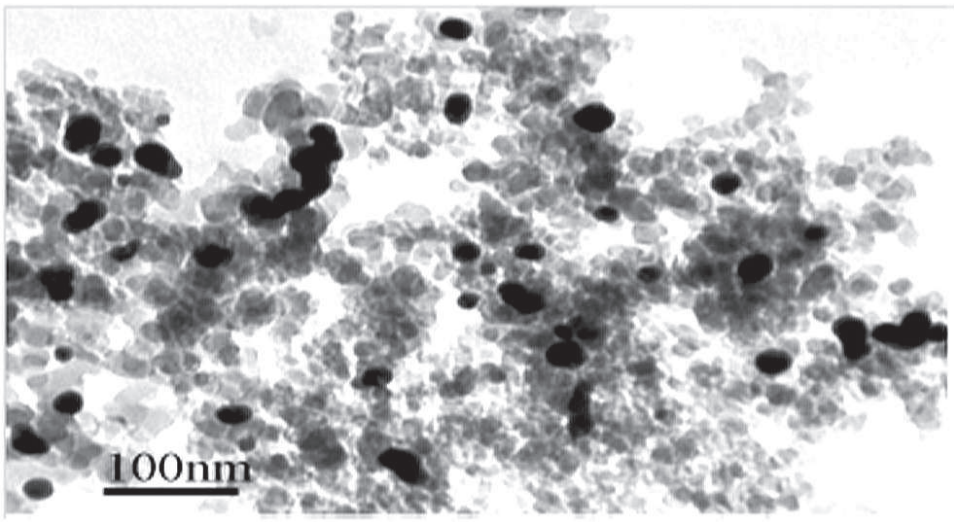
Mikroskopia elektronowa jest obecnie dobrze znana, jako narzędzie niezbędne w badaniach katalizatorów [3,19,31], a zwłaszcza do badań nośnikowych katalizatorów metalicznych [4]. Poniżej przedstawione zostały główne zastosowania omawianych wcześniej metod mikroskopowych i spektroskopowych:

- **TEM** jako jedna z metod analizy struktury próbki oraz dyfrakcja elektronów [4,38,39], są często wykorzystywane w celu dostarczenia informacji na temat kształtu i rozkładu wielkości cząstek [4,38] (Rys. 15b) oraz identyfikacji epitaksji aktywnej fazy cząstek na nośniku [4]. W szczególności, obrazowanie HRTEM (wysokiej rozdzielczości transmisyjna mikroskopia elektronowa) może dostarczyć informacji o strukturze na poziomie atomowym [3,4,16].

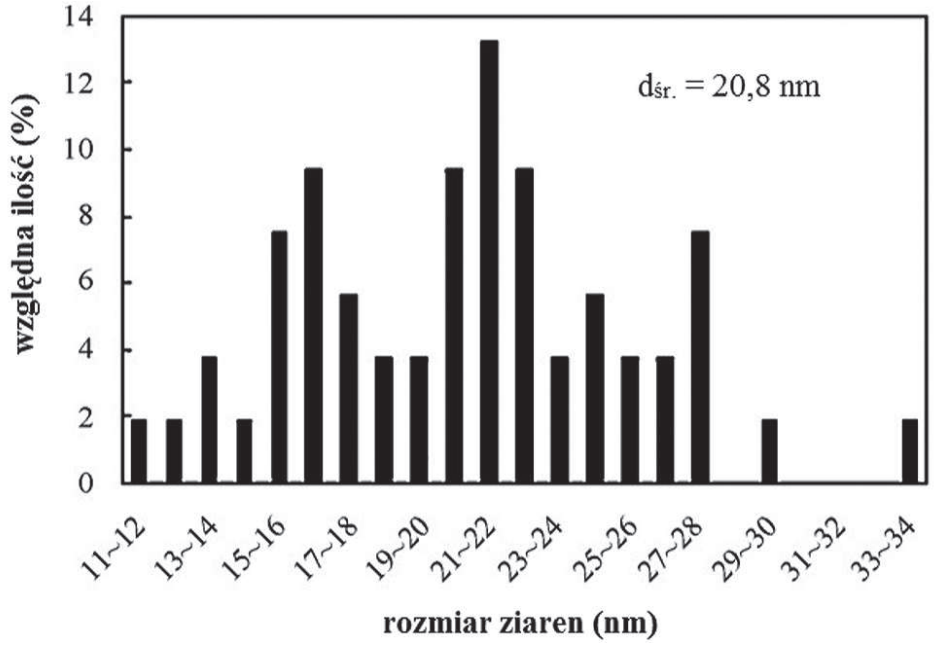
W przypadku katalizatorów heterogenicznych bardzo dogodne jest użycie metali na nośnikach. Metale szlachetne (takie jak np.: Pt, Pd czy Rh) [2] są zazwyczaj bardzo aktywnymi katalizatorami, jednakże w związku z ich wysoką ceną, wykorzystuje się je w formie małych cząstek o dużej wartości stosunku powierzchni do objętości. W takim przypadku często staje się istotna znajomość rozkładu wielkości cząstek, gdyż pozwala ona poznać proces powstawania cząstek. Transmisyjna mikroskopia elektronowa jest najbardziej bezpośrednią metodą służącą do określenia rozkładu wielkości cząstek [19,40], dzięki której można wykryć cząstki nawet o średnicy 1 nm. Poprzez pomiar wystarczającej liczby cząstek można, wyznaczyć rozkład ich wielkości (Rys. 15b) [40], a także wyznaczyć zależności aktywności katalizatora od wielkości ziaren (Rys. 16) [41].

Dla transmisyjnej mikroskopii elektronowej bardzo istotna jest możliwość zestawienia obserwacji mikrostruktury preparatu wraz z informacją krystalograficzną, uzyskaną z dyfraktogramu tego samego miejsca analizowanej struktury. Tym samym staje się możliwa identyfikacja obserwowanych składników próbki (faz) (Rys. 5) [13,15]. Obrazy mikroskopowe wysokiej rozdzielczości, połączone z danymi krystalograficznymi, doprowadziły do pozyskania dużo więk-

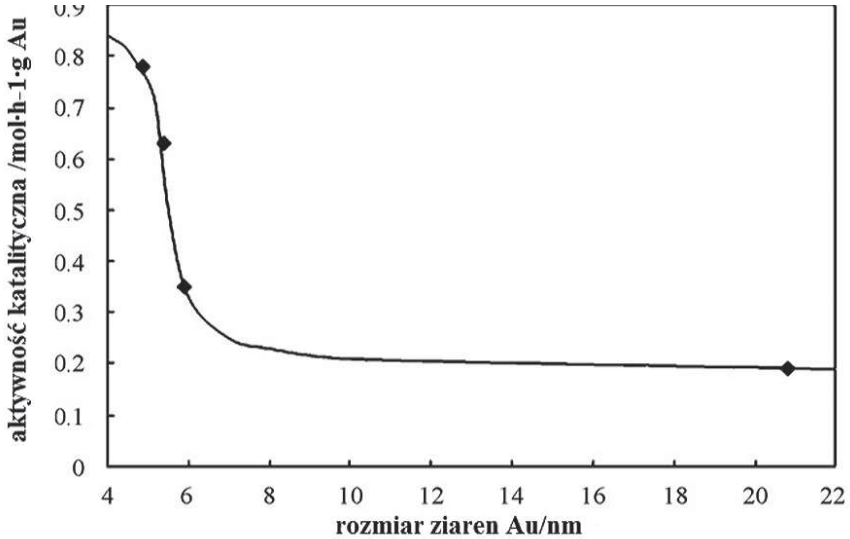
a)



b)



Rys. 15. (a) Zdjęcie TEM katalizatora Au/SiO_2 wraz z rozkładem wielkości ziaren Au (b) [41].



Rys. 16. Przykładowy wykres zależność aktywności katalitycznej od wielkości ziaren Au [41].

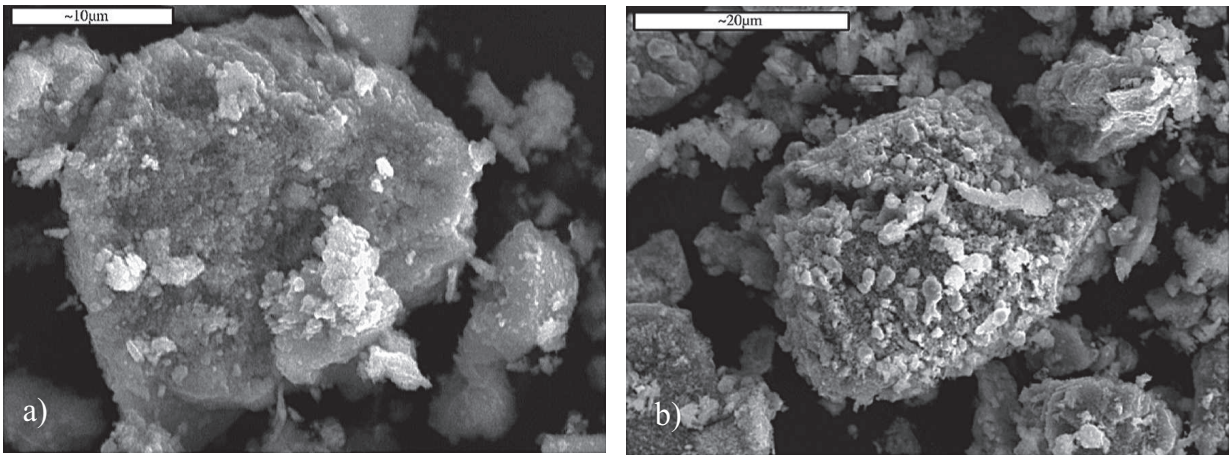
szej wiedzy na temat struktury materiałów [15,42] oraz przemian przebiegających w nich. Równoczesne uzyskanie zdjęć atomowej rozdzielczości oraz analiza chemiczna w nanoskali, z próbek katalizatorów przed i/lub po syntezie, dostarcza informacji na temat relacji między reagentami, a produktami. Informacje te mogą być istotne dla zrozumienia mechanizmu reakcji katalitycznej [42].

Wydajność każdego katalizatora zależy w dużym stopniu od wielkości powierzchni dostępnej dla reakcji katalizowanej i gęstości miejsc aktywnych dla tej reakcji. Dla reakcji z udziałem małych cząsteczek, niektóre z najbardziej skutecznych katalizatorów oparte są na bardzo porowatych nośnikach o średnicy porów w zakresie 1-50 nm. Te małe pory dają ogromne powierzchnie reakcyjne. Tym samym istotna staje się analiza powierzchni katalizatora [31].

TEM pozwala również na obserwację powstających depozytów węglowych na powierzchni katalizatora, czyli tzw. procesu zawęglania katalizatorów [6].

• SEM

Skaningowa mikroskopia elektronowa stanowi idealną metodę służącą do analizy topografii powierzchni próbki [13,43]. Określenie rozmiarów i kształtu ziaren to jedno z jej głównych



Rys. 17. (a) obrazy SEM katalizatora Fe przed reakcją i (b) po reakcji [45].

zadań. Obrazy SEM, (o różnym powiększeniu od 200 do 50000) [19] dzięki dużej głębi ostrości, dają jakby trójwymiarowy obraz badanej powierzchni [30], przez co pozwalają na wykonanie dokładnych pomiarów różnych obiektów, wyznaczenie ich grubości, a także ocenę morfologii oraz porowatości [13]. W katalizie heterogenicznej skaningowa mikroskopia jest szeroko stosowaną techniką do charakterystyki katalizatorów. Umożliwia obserwację zanieczyszczeń powstałych na powierzchni katalizatora [44], a także porównanie powierzchni katalizatora przed i po reakcji (Rys. 17) [45]. Metoda ta w połączeniu z spektroskopią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego, pozwala na identyfikację składu pierwiastkowego badanego materiału próbki [46], a tym samym na określenie jednorodności chemicznej katalizatorów w skali mezoskopowej [19].

• STEM

Do jednych z pierwszych zastosowań STEM należały mezoporowate katalizatory heterogeniczne [31]. W katalizie heterogenicznej skaningowo-transmisyjny mikroskop stosuje się przede wszystkim przy określeniu kształtu, wielkości oraz rozkładu cząsteczek metalu na powierzchni nośnika [31,47]. Duże różnice liczby atomowej pomiędzy nośnikiem a cząsteczkami fazy aktywnej pozwalają na uzyskanie wysokiej jakości kontrastu [31]. W trybie STEM, możliwe jest skupienie wiązki elektronów w sondę skanującą o bardzo małej szerokości (1-2 nm). Gdy tak

wąska wiązka elektronów skanuje próbkę, wzbudzane jest charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie [35]. Przez co, STEM połączony z analizą promieniowania rentgenowskiego (EDX) pozwala również na określenie składu bimetalicznych cząsteczek [35,36]. Tak, więc dla każdego piksela w obrazie STEM, można zebrać widmo oraz wygenerować mapę odpowiadającą rozkładowi danego pierwiastka w badanym katalizatorze [35]. Dokonując pomiaru powierzchni pików w widmie i zastosowanie dobrze znanych wzorców kalibracyjnych, możliwe jest określenie składu pierwiastkowego badanego fragmentu próbki [36]. Skaningowo-transmisyjna mikroskopia elektronowa (STEM) stanowi idealną metodę do badania struktur w skali atomowej oraz dostarcza wielu cennych informacji chemicznych, poprzez zastosowanie metod obrazowania i spektroskopii [4].

- **EDS**

EDS jest szeroko stosowaną metodą do charakterystyki katalizatorów [2,44]. Poprzez detekcję charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego możliwe jest określenie składu chemicznego katalizatora na poziomie sub-nanometrowym [2]. Pozwala ona również na przeprowadzenie analizy ilościowej i jakościowej z punktu, linii oraz wybranego obszaru (mapa rozkładu 2D) próbki [31]. EDS stosuje się także do analizy chemicznej zanieczyszczeń skumulowanych na powierzchni katalizatora [44]. Analizę składu chemicznego próbki przy użyciu EDS można wykonać dla wszystkich pierwiastków o liczbie atomowej większej od liczby atomowej boru.

- **EELS**

Spektroskopia EELS charakteryzuje się zdecydowanie lepszą rozdzielczością przestrzenną i energetyczną w porównaniu z EDS [15]. Stosuje się ją w celu uzyskania wysokiej rozdzielczości obrazu składu chemicznego próbki oraz określenia struktury elektronowej [1,5,31], z której to można prowadzić domniemania na temat wiązań chemicznych [1,9] znajdujących się na granicy faz czy też w obrębie defektu.

STEM wyposażony w spektrometr EELS, pozwala na rejestrowanie widma EELS, przez przemiatanie wiązką elektronów (punkt po punkcie) powierzchni próbki (tzw. obrazowanie spektralne). Wygenerowane w ten sposób informacje mogą być wykorzystane do stworzenia mapy 2D, przedstawiającej ilościowe dane dotyczące składu chemicznego próbki. Dzięki wysokiej rozdzielczości przestrzennej EELS, możemy generować sub-nanometrowe mapy rozkładu pierwiastków w analizowanej próbce [1,31], jak również generować mapy plazmonów, a także widm pojedynczych kolumn atomów [1].

Interpretacja widma EELS może być skutecznie użyta w przypadku badań tlenków złożonych, często wykorzystywanych w wielu dziedzinach nauki, nie tylko katalizy [31].

9. Podsumowanie

W ostatnich latach, badania nad nośnikowymi katalizatorami metalicznymi były znacznie udoskonalane dzięki zastosowaniu nowoczesnych fizyko-chemicznych metod badawczych w oparciu o nowoczesne czułe aparatury. Charakterystyka tych materiałów przy użyciu wielu tradycyjnych technik jest bardzo ograniczona. Jest to szczególnie kłopotliwe w odniesieniu do układów bimetalicznych, które mogą być trudne podczas analizy, z powodu obecności kilku faz metalicznych [7]. Jednakże, problem ten może być skutecznie rozwiązany dzięki zastosowaniu mikroskopii elektronowej, obecnie bardzo dynamicznie rozwijającej się i skutecznej techniki w badaniach powierzchni.

Jednym z kluczowych aspektów w badaniach katalitycznych jest określenie strukturowo-wydajnościowych relacji, które mogą pomóc w poprawie katalitycznych osiągów i w projektowaniu lepszych katalizatorów [4]. Katalizatory nośnikowe zazwyczaj składają się z bardzo

drobnych cząstek metalu rozproszonego na porowatym materiale (nośniku). Wielkość, struktura i rozkład cząstek metalu na nośniku są istotne z powodu korelacji między mikrostrukturą, a właściwościami katalitycznymi [7].

Zostało dobrze udokumentowane, że wydajność heterogenicznych katalizatorów zależy od różnych parametrów, w tym od wielkości i kształtu cząstek, struktury powierzchni katalizatora, chemicznych wiązań, interakcji między powierzchnią a cząsteczkami, materiału nośnika, a także ewolucji tych kluczowych parametrów podczas syntezy katalizatora, jego pracy i regeneracji [4].

Zastosowanie TEM oraz SEM w badaniach katalizatorów, pozwala na pozyskanie różnej jakości informacji, ze względu na ich różne zakresy powiększeń, co sprawia, że oba mikroskopy nie dość, że konkurują ze sobą, to często również uzupełniają się w tych badaniach [30].

Najnowsze mikroskopy elektronowe zapewniają bezpośrednią możliwość obrazowania powierzchni w wysokiej rozdzielczości, która jest niezbędna przy badaniach nano-strukturalnych właściwości małych cząstek występujących w katalizatorze [7]. Oprócz tego, urządzenia te pozwalają również na przeprowadzenie mikrostrukturalnych badań powierzchni, które w przypadku katalizatorów nośnikowych są często bardzo użyteczne.

Pomiary spektroskopowe wykonywane przy użyciu mikroskopu elektronowego nie tylko dostarczają informacji na temat analizy pierwiastkowej próbki [4], ale także, pozwalają na określenie wiązań chemicznych występujących w badanym katalizatorze [3]. Widma, zarówno spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) jak i spektroskopii strat energii elektronów (EELS), mogą być użyte do identyfikacji składu chemicznego niewielkich fragmentów próbki, a także stopnia utlenienia [4]. To wszystko sprawia, że mikroskopia elektronowa jest idealnym narzędziem odgrywającym kluczową rolę w badaniach katalizatorów, czy też nanomateriałów [48]. Jest tym samym bardzo użyteczna w projektowaniu i odkrywaniu nowych materiałów katalitycznych oraz zachodzących na nich procesów [2].

Literatura

[1] R.W. Kelsall, I.W. Hamley, M. Geoghegan, *Nanotechnologie*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2008.
[2] P.L. Gai, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci*., **5** (2001) 371-380.
[3] A.K. Datye; *J. Catal*., **216** (2003) 144–154.
[4] W. Zhou, I.E. Wachs, Ch.J. Kiely, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci*., **16** (2012) 10–22.
[5] D. Wang, S. Penner, D.S. Su, G. Rupprechter, K. Hayek, R. Schlögl. *J. Catal*., **219** (2003) 434–441
[6] J. Barcicki, Podstawy katalizy heterogenicznej, Wydawnictwo UMCS, Lublin 1998.
[7] G. Neri, A. Donato, C. Milone, R. Pietropaolo, J. Schwank, *Mater. Chem. Phys*., **44** (1996) 145-150.
[8] M. de Graef, *Introduction to conventional transmission electron microscopy*, Cambridge University Press 2003.
[9] *An Introduction to electron microscopy*, FEI Company 2010, http://www.fei.com.
[10] M. Van Meerssche, J. Feneau-Dupont, *Krystalografia i chemia strukturalna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1984.
[11] B. Wróbel, K. Zienkiewicz, D. J. Smoliński, J. Niedojadło, M. Świdziński, *Podstawy mikroskopii elektronowej*, Skrypt dla studentów biologii, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2005.
[12] A. Hałas, H. Szymański, *Mikroskopy Elektronowe*, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 1965.
[13] A. Barbacki, *Mikroskopia elektronowa*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2003.
[14] D. Vaughan, *Energy-Dispersive X-ray Microanalysis; An Introduction*, NORAN Instruments Middleton, Wisconsin, http://www.noran.com.
[15] D.B. Williams, C.B. Carter, *The Transmission Electron Microscope: A Textbook for Materials Science*, Springer 2009.

[16] S. Horiuchi, L. He, *High-resolution transmission electron microscopy*, in: *Characterization of high Tc materials and devices by electron microscopy* (N.D. Browning, S.J. Pennycook, Eds.), Chapt. 1, Cambridge University Press 2004.
[17] http://www.fei.com/uploadedfiles/documents/content/2006_08_highrex_imaging_cs_titan_an.pdf
[18] L. Reimer, H. Kohl, *Transmission electron microscopy. Physics of image formation*, 5th Edition, Springer, Berlin 2008.
[19] G. Coudurier, J.C. Védrine, *Catal. Today*, **56** (2000) 415–430.
[20] http://tem.ifpan.edu.pl/Osiagniecia/NanoWarstwy/C60Pd/C60Pd.html.
[21] J. R. Jinschek, S. Helveg, *Micron*, **43** (2012) 1156–1168.
[22] http://english.iop.cas.cn/rh/rp/201109/t20110919_75239.html
[23] A. Kruk, W. Osuch, *Zastosowanie metod cyfrowej analizy obrazu w badaniach niskokątowych granic ziaren*. Achievements in Mechanical and Materials Engineering, Jubilee International Scientific 10th Conference, 2001.
[24] J. Sidor, *Laboratorium: Oznaczanie uziarnienia proszków metodą dyfraktometryczną - granulometrem laserowym LAU-97*, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków 2007, www.kseiuos.agh.edu.pl/dla_studentow/mechanika_zawiesin/Instrukcja_LAU-97.pdf .
[25] Z. Deng,Y. Dai, W. Chen, X. Pei, J. Liao, *Nanoscale Res. Lett*., **5** (2010) 1217–1221.
[26] http://mx.nthu.edu.tw/~zhwei/member/handbook/Ch17_531-565.pdf
[27] R. Sharma, P. A. Crozier, R. M. K. Weiss, *Microsc. Microanal*., **9** (2003) 912-913.
[28] http://www.fei.com/uploadedfiles/documentsprivate/content/2008_06_titan_etem_ds.pdf.
[29] S. B. Simonsen, S. Dahl, E. Johnson, S. Helveg, *J. Catal*., **255** (2008) 1–5.
[30] http://www.ib-pan.krakow.pl/pubs-pdf/Wiadomosci%20Botaniczne/1975/19_b111-118.pdf
[31] *Nanocharacterisation* (A.I. Kirkland, J.L. Hutchison, Eds.), The Royal Society of Chemistry, UK 2007.
[32] S.J. Pennycook, A. Boatner, *Nature*, **336** (1988) 565-567.
[33] F. Ernst, M. Rühle, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci*., **2** (1997) 469–476.
[34] S. Van Aert, J. Verbeeck, R. Erni, S. Bals, M. Luysberg, D. Van Dyck, G. Van Tendeloo, *Ultramicroscopy*, **109** (2009) 1236–1244.
[35] D. Wang, A. Villa, F. Porta, L. Prati, D. Su, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 8617–8622.
[36] P.A. Midgley, J. Meurig Thomas, L. Laffont, M. Weyland, R. Raja, B.F.G. Johnson, T. Khimyak, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 4590-4592.
[37] N. Homs, J. Llorca, P. R. de la Piscina, *Catal. Today*, **116** (2006) 361–366.
[38] X. Ge, B. Peng, X. Ying, R. Wang, X. Liu, F. Xiao, S. Qiu, J. Li, *Carbon*, **46** (2008) 1411 –1416.
[39] M. Josè- Yacamán, G. Díaz, A. Gómez, *Catal. Today*, **23** (1995) 161-199.
[40] G.C. Bond, *Kataliza heterogeniczna. Podstawy i zastosowania*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1979.
[41] X. Jiang, H. Deng, X. Wang, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **358** (2010) 122–127.
[42] R. Sharma, *Micron*, **43** (2012) 1147–1155.
[43] K.J. Lange, H. Carlsson, I. Stewart, P.Ch. Sui, R. Herring, N. Djilali, *Electrochim. Acta*, 85 (2012) 322-331.
[44] T.N. Angelidis,. S.A. Sklavounos, *Appl. Catal., A: Gen*., **133** (1995) 121-132.
[45] M. Ouzounidou, A. Skodra, Ch. Kokkofitis, M. Stoukides, *Solid State Ionics*, **178** (2007) 153–159.
[46] S. Roascio, A. Zucchiatti, P. Prati, A. Cagnana, *J. Cult. Herit*., **3** (2002) 289–297.
[47] A. Carlsson, A. Puig-Molina, T. V. W. Janssens, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 5286-5293.
[48] M. José-Yacamán, M. Marín-Almazo, J. A. Ascencio, *J. Molec. Catal. A: Chem*., **173** (2001) 61–74.

MAREK ROTKO, ANDRZEJ MACHOCKI

**Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Zakład Technologii Chemicznej,
Pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin
marekrotko@poczta.onet.pl**

Rozdział 13

PODSTAWY METODY SSITKA

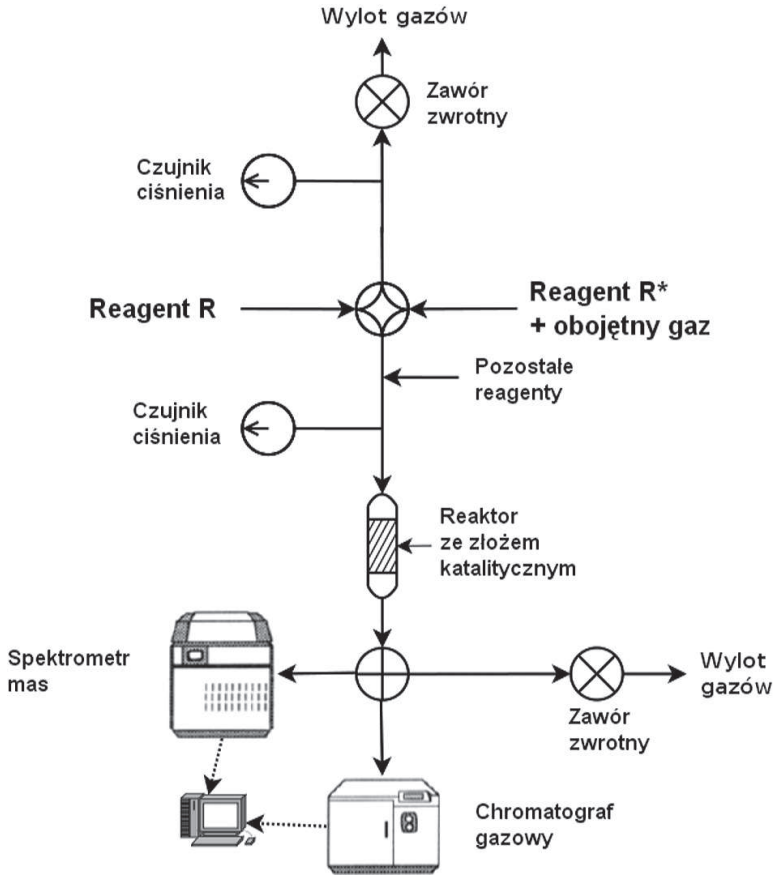
Niniejsza praca dostarcza czytelnikowi podstawowych informacji na temat metody badawczej stosowanej w katalizie heterogenicznej i bardzo często określanej akronimem SSITKA, który wywodzi się od anglojęzycznej nazwy – *steady state isotopic transient kinetic analysis* (w tłumaczeniu na język polski – *analiza kinetyczna izotopowych zaburzeń w stanie stacjonarnym*). W siedmiu podrozdziałach przedstawiono główne aspekty związane ze specyfiką i problematyką eksperymentu oraz możliwościami poznawczymi płynącymi z zastosowania do analizy wielu ważnych z punktu widzenia rozwoju przemysłu procesów chemicznych.

1. Wprowadzenie

Metoda SSITKA została opracowana przez Happela [1], Bennetta [2] i Biloena [3] na przełomie lat siedemdziesiątych i osiemdziesiątych dwudziestego wieku. Wykorzystuje ona trwałe izotopy pierwiastków do badań kinetycznych reakcji przebiegających na powierzchni katalizatorów. Podstawę metody stanowi przełączenie pomiędzy reagentami o różnym składzie izotopowym. Przełączenie wykonywane jest w warunkach izotermicznych, izobarycznych i nie może zaburzać szybkości przepływu oraz powodować zmian stężenia substratów, półproduktów oraz produktów reakcji zarówno w fazie gazowej, jak i zaadsorbowanych na powierzchni katalizatora. Spełniając te warunki można uzyskać wiele unikalnych, a przez to cennych informacji dotyczących mechanizmu oraz substratów, półproduktów i produktów reakcji obecnych na powierzchni „pracującego" katalizatora [4-8]. Możliwe jest między innymi wyznaczenie średniego czasu życia oraz powierzchniowego stężenia substratów, półproduktów i produktów reakcji, a także innych parametrów, takie jak: liczba miejsc aktywnych, szybkość reakcji i energia aktywacji oraz wskazanie czy powierzchnia katalizatora jest homogeniczna czy heterogeniczna ze względu na obecne miejsca aktywne.

2. Wymagania aparaturowe

Metoda SSITKA wymaga zastosowania aparatury pomiarowej (Rys. 1) wyposażonej w układ dozowania reagentów zapewniający odpowiedni skład i szybkość podawania mieszaniny jak również wykonanie przełączenia pomiędzy reagentami o różnym składzie izotopowym. W tym celu stosowane są masowe regulatory przepływu oraz automatyczne zawory o krótkim czasie odpowiedzi. Następny istotny element to reaktor ze złożem katalitycznym. Proponowane są dwa typy reaktorów: reaktor przepływowy z całkowitym wymieszaniem fazy gazowej CSTR (continuous-stirred tank reactor) i mikro-reaktor o przepływie tłokowym micro-PFR (plug-flow reactor) [4,6,9-11]. Idealnym rozwiązaniem byłoby zastosowanie reaktora CSTR, który dzięki dużej szybkości przepływu i wielokrotnej recyrkulacji mieszaniny reakcyjnej pozwala zarówno na wyeliminowanie gradientu stężeń w złożu katalizatora, jak również na wyeliminowanie dyfuzji zewnętrznej oraz zminimalizowanie dyfuzji wewnętrznej w cząstkach katalizatora. Jednakże, układ taki w porównaniu do reaktora PFR jest technicznie bardziej skomplikowany i co jest najistotniejsze, duża szybkość przepływu mieszaniny reakcyjnej oraz znaczna jej objętość wymaga zastosowania ogromnych ilości bardzo drogich izotopowo-znaczonych reagentów, jak również może powodować problemy z prawidłową detekcją. Z powodu tych niedogodności mikro-PFR stał się podstawowym, powszechnie stosowanym reaktorem do badań metodą SSITKA [4,9]. Ograniczenie do niezbędnego minimum grubości złoża w reaktorze pozwala zminimalizować gradient stężenia, a pojawiający się problem oporów dyfuzyjnych pomiędzy cząstkami katalizatora eliminowany jest przez zastosowanie dużej szybkości przepływu. Innym sposobem może być wprowadzenie mieszaniny do reaktora w sposób radialny lub bezpośrednio w głąb złoża katalizatora.

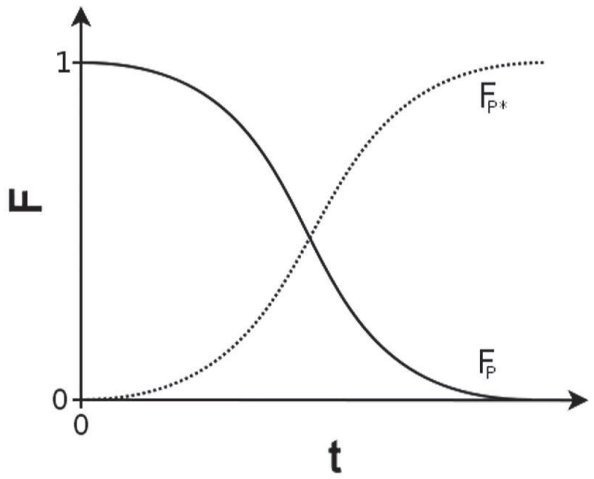


Rys. 1. Typowy układ pomiarowy stosowany w metodzie SSITKA [4].

Ostatni element aparatury pomiarowej stanowi układ detekcji składu izotopowego mieszaniny poreakcyjnej – spektrometr mas. Dodatkowo, w przypadku bardziej złożonych mieszanin do analizy wykorzystywany jest chromatograf gazowy. Całość aparatury pomiarowej uzupełniają systemy kontroli i regulacji ciśnienia i temperatury zapewniające warunki izobaryczne i izotermiczne w czasie pomiaru.

3. Eksperyment

Podstawę eksperymentu w metodzie SSITKA stanowi izotopowe przełączenie pomiędzy dwoma strumieniami mieszaniny reakcyjnej zawierającej ten sam reagent ale o innym składzie izotopowym. Tego typu operacja wykonywana jest przez automatyczny zawór czterodrogowy umieszczony bezpośrednio przed reaktorem. Efekty tej czynności (Rys. 2) obserwowane są na wylocie z reaktora, poprzez analizę składu mieszaniny poreakcyjnej spektrometrem mas. W punkcie oznaczonym wartością zero, nastąpiło przełączenie, reagent R został zastąpiony reagentem R* o innym składzie izotopowym, co zaowocowało zmianą składu izotopowego produktu. Na wylocie z reaktora obserwowany jest spadek stężenia produktu ze „starym" izotopem P oraz wzrost z „nowym" izotopem P*. Opóźnienie sygnału w stosunku do punktu przełączenia, związane jest z przebywaniem cząsteczek na powierzchni katalizatora. Wielkość opóźnienia pomiędzy zanikiem „starego" izotopu a pojawieniem się „nowego" zawsze powinna być taka sama, wtedy mamy pewność, że pomiar został przeprowadzony prawidłowo.



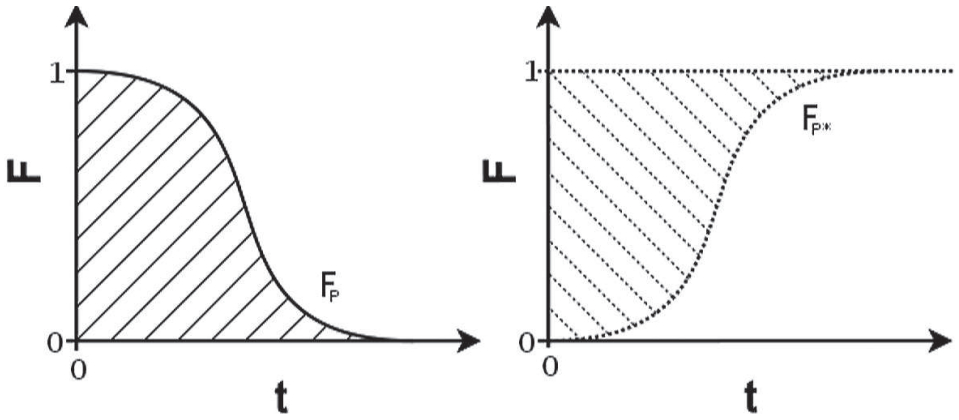
Rys. 2. Charakterystyczne wyniki uzyskiwane podczas izotopowego przełączenia [4].

4. Analiza wyników

Podstawowym parametrem kinetycznym uzyskiwanym przy użyciu metody SSITKA jest średni czas życia/przebywania półproduktów prowadzących do powstania produktu reakcji na powierzchni katalizatora (τ_P), określany w oparciu o wielkość powierzchni pod krzywą ilustrującą zmianę stężenia produktu ze „starym" izotopem (F_P) lub nad krzywą produktu z „nowym" izotopem (F_{P*}) w funkcji czasu jaki upłynął od przełączenia (Rys. 3):

$$\tau_P = \int_0^\infty F_P dt = \int_0^\infty \left(1 - F_{P^*}\right) dt \qquad (1)$$

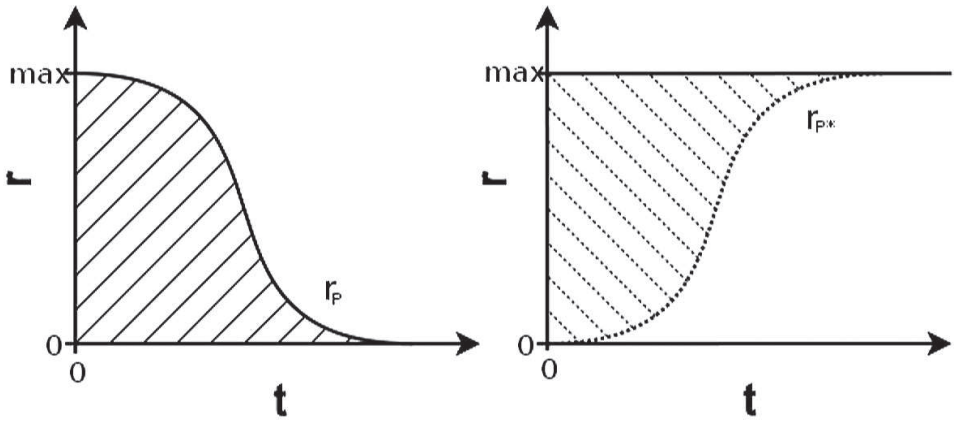
W przypadku reakcji, którym towarzyszy odwracalna adsorpcja jednego lub większej liczby substratów reakcji, można również w podobny sposób wyznaczyć ich średni czas życia/przebywania na powierzchni katalizatora (τ_R).



Rys. 3. Wyznaczanie średniego czasu życia półproduktów reakcji [4].

Następnym kluczowym parametrem wyznaczanym przy użyciu metody SSITKA jest powierzchniowe stężenie półproduktów prowadzących do powstania produktu reakcji (N_P). Wartości powierzchniowego stężenia określane są w oparciu o wielkość powierzchni pod krzywą ilustrującą zmianę szybkości tworzenia produktu ze „starym" izotopem (r_P) lub nad krzywą produktu z „nowym" izotopem (r_{P*}) w funkcji czasu jaki upłynął od przełączenia pomiędzy reagentami o różnym składzie izotopowym (Rys. 4):

$$N_P = \int_0^\infty r_P dt = \int_0^\infty \left(1 - r_{P^*}\right) dt \tag{2}$$



Rys. 4. Wyznaczanie powierzchniowego stężenia półproduktów reakcji [4].

W praktyce powierzchniowe stężenie najczęściej określane jest na podstawie wartości średniego czasu życia:

$$N_P = r_P \tau_P \tag{3}$$

W przypadku reakcji, którym towarzyszy odwracalna adsorpcja jednego lub większej liczby substratów reakcji, jest również możliwe wyznaczenie ich powierzchniowego stężenia (N_R).

Odniesienie wartości powierzchniowego stężenia substratów (N_R) i półproduktów (N_P) reakcji do stężenia (liczby) miejsc aktywnych (N_{Chem}) na powierzchni katalizatora najczęściej określanych na podstawie chemisorpcji cząsteczek sond, pozwala określić stopień pokrycia powierzchni substratami (θ_R) i półproduktami (θ_P) reakcji:

$$\Theta_P = \frac{N_P}{N_{Chem}} \tag{4}$$

Bazując na równaniu szybkość tworzenia produktu P można wyrazić jako:

$$r_P = \frac{1}{\tau_P} N_P = kN_P \tag{5}$$

gdzie parametr k jest określany mianem reaktywności lub stałej szybkości reakcji pseudo-pierwszego rzędu [4,12-14]. Jednakże, k nie tylko zależy od temperatury ale również od ciśnienia cząstkowego, więc jest pewną formą szybkości reakcji na jednym miejscu aktywnym – TOF (*turnover frequency*) w literaturze [5,14] podawanej z indeksem ITK (*isotopic transient kinetic*). TOF_{ITK} to szybkość reakcji odniesiona do liczby półproduktów obecnych na powierzchni „pracującego" katalizatora, przez co w lepszy sposób opisuje proces katalityczny niż szybkość reakcji odniesiona do liczby powierzchniowych atomów metalu TOF_{Chem} określonych na podstawie chemisorpcji w warunkach dalece różnych od warunków reakcji. Ponadto, w pracy [15] zaproponowano parametr określany jako TOF_{Site} – szybkość reakcji odniesiona do całkowitej liczby miejsc aktywnych (adsorpcyjnych) na powierzchni katalizatora, które są dostępne dla cząsteczek reagenta. Pewne cząsteczki reagenta pomimo adsorpcji na powierzchni katalizatora mogą ponownie desorbować do fazy gazowej nie ulegając przereagowaniu. Powoduje to zaniżenie całkowitej liczby miejsc aktywnych (adsorpcyjnych) wyznaczonej na podstawie liczby półproduktów obecnych na powierzchni katalizatora. Jednakże, miejsca te nie wnoszą istotnego wkładu do szybkości reakcji, tak więc mogą zostać pominięte. TOF_{Chem}, TOF_{Site} i TOF_{ITK} można powiązać relacją [15]:

$$TOF_{Chem} \le TOF_{Site} \le TOF_{ITK} \tag{6}$$

Generalnie, wartości TOF_{Chem} są znacznie mniejsze od TOF_{Site}, za wyjątkiem sytuacji, gdy liczba miejsc aktywnych dokładnie odpowiada liczbie powierzchniowych atomów metalu. Z drugiej strony, TOF_{ITK} jest zawsze większa od TOF_{Site}, z wykluczeniem sytuacji, gdy liczba miejsc adsorpcyjnych dostępnych dla cząsteczek reagenta jest równa liczbie półproduktów obecnych na powierzchni katalizatora.

Przekształcając wykładnicze równanie Arrheniusa:

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}} \tag{7}$$

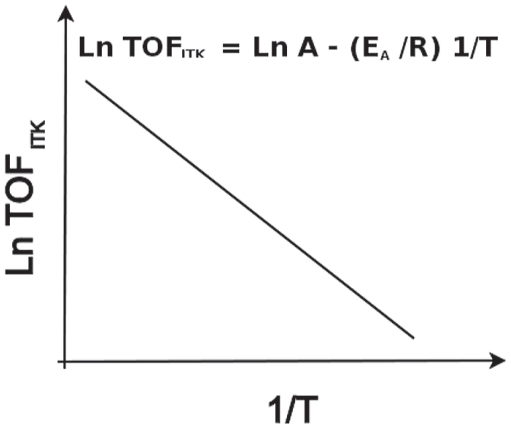
gdzie:

k – stała szybkości reakcji,
A – wielkość stała dla danego układu,
E_A – energia aktywacji,
T – temperatura,
R – stała gazowa,

do postaci liniowej:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \tag{8}$$

oraz zastępując parametr k wyznaczonymi doświadczalnie wartościami TOF_{ITK}, można określić energię aktywacji badanego procesu katalitycznego (Rys. 5).



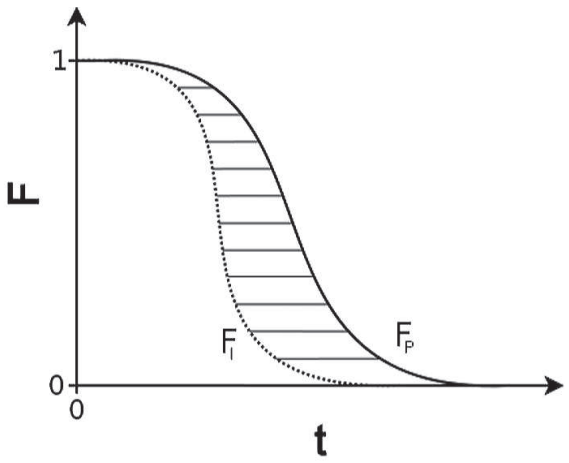
Rys. 5. Wykres Arrheniusa dla wartości TOF_{ITK}.

5. Główne problemy eksperymentalne

Przeprowadzenie eksperymentu pomimo spełnienia podstawowego założenia, jakim jest nienaruszalność stanu stacjonarnego badanej reakcji w momencie przełączenia pomiędzy reagentami o różnym składzie izotopowym, wymaga również uwzględnienia innych aspektów. Jednym z nich jest rozmycie fazy gazowej na drodze od dozującego zaworu przełączającego do detektora. Układ pomiarowy zawsze posiada pewną objętość i w momencie przełączenia zaworu odpowiedzialnego za zamianę izotopów, detekcja efektów przełączenia następuje z pewnym opóźnieniem. Ponadto, może dochodzić do wstecznego wymieszania fazy gazowej w układzie reakcyjnym oraz niemożliwe jest wykonanie przełączenia w sposób idealny, czyli tak, aby „stary" izotop natychmiast znikł, a w jego miejsce pojawiał się „nowy". Z tych powodów stosowane są metody pozwalające na korekcję wyników o rozmycie fazy gazowej. Najczęściej do mieszaniny reakcyjnej dodawany jest gaz lub gazy obojętne nieadsorbujące się na powierzchni katalizatora. W momencie przełączenia następuje również przerwa w dozowaniu gazu obojętnego albo zamiana w przypadku zastosowania dwóch różnych. Opóźnienie sygnału pochodzącego od gazu obojętnego w stosunku do momentu przełączenia odpowiada wielkości rozmycia fazy gazowej (Rys. 6). Odejmując od wielkości opóźnienia produktu (F_P) wielkość opóźnienia gazu obojętnego (F_I) w łatwy sposób można wyznaczyć średni czas życia półproduktów prowadzących do powstania produktu reakcji:

$$\tau_P = \int_0^\infty F_P dt - \int_0^\infty F_I dt \tag{9}$$

a na jego podstawie pozostałe parametry kinetyczne.

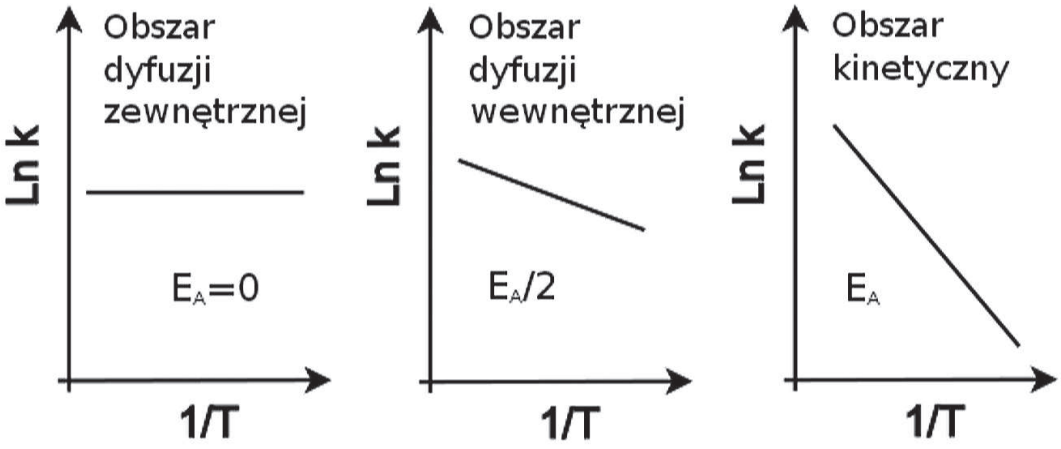


Rys. 6. Korekcja na rozmycie fazy gazowej [4].

Pewnej ostrożności wymaga interpretacja wyników zastosowania izotopów lekkich pierwiastków, w szczególności dotyczy to wodoru [4-5]. Wymiana wodór/deuter może zakłócać stan stacjonarny reakcji, a przez to uniemożliwiać prawidłowe wyznaczenie parametrów kinetycznych. Powodem są znaczne różnice kinetyczne i termodynamiczne, wynikające ze stosunkowo dużych różnic masowych i energetycznych pomiędzy tymi izotopami.

Kolejne ograniczenie dotyczy zastosowania izotopów tlenu do badania katalizatorów tlenkowych lub zawierających nośnik tlenkowy. Zachodząca wymiana pomiędzy tlenem fazy gazowej a tlenem z sieci krystalicznej może utrudnić lub nawet uniemożliwić określenie średniego czasu życia i powierzchniowego stężenia półproduktów prowadzących do powstania produktu reakcji.

Wyznaczane wartości parametrów kinetycznych powinny być wolne od wpływu efektów wynikających z procesów fizycznych przenoszenia masy i ciepła [16]. Szczególne utrudnienia może stwarzać szybkość dyfuzji reagentów przez granicę faz. Znacznie wolniejszy transport cząsteczek od szybkości ich przereagowania prowadzi do wytworzenia gradientu stężeń na granicy pomiędzy fazą objętościową a zewnętrzną powierzchnią katalizatora oraz pomiędzy zewnętrzną i wewnętrzną powierzchnią – w porach katalizatora. Jeżeli, etapem limitującym proces katalityczny jest szybkość dyfuzji z fazy objętościowej, to mówimy o przebiegu reakcji w tzw. obszarze dyfuzji zewnętrznej, podczas gdy o szybkości reakcji decyduje dyfuzja w porach katalizatora to znajdujemy się w obszarze dyfuzji wewnętrznej. W celu prawidłowego pomiaru parametrów kinetycznych należy sprawdzić czy katalizator pracuje w tzw. obszarze kinetycznym, gdzie o szybkości procesu decyduje tylko i wyłącznie szybkość reakcji powierzchniowej. W warunkach, gdy o szybkości procesu katalitycznego decyduje szybkość dyfuzji zewnętrznej to szybkość reakcji jest praktycznie niezależna od temperatury, energia aktywacji wynosi zero (Rys. 7). Natomiast, w obszarze dyfuzji wewnętrznej współczynnik temperaturowy w równaniu Arrhenius jest równy połowie energii aktywacji.



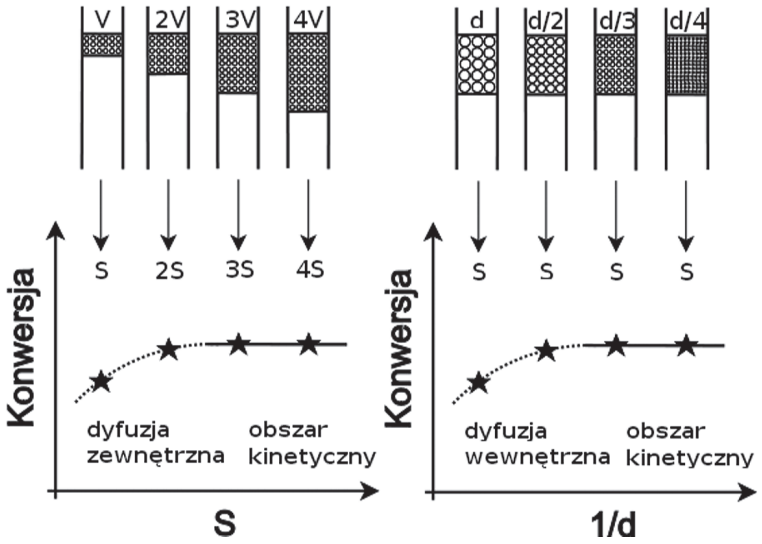
Rys. 7. Wykres Arrheniusa dla różnych obszarów reakcji katalitycznej [16].

Modelując w odpowiedni sposób takimi parametrami jak:

- szybkość przepływu mieszaniny reakcyjnej (S),
- objętość złoża katalizatora (V),
- wielkość cząstek katalizatora (d),

można tak dobrać ich wartości aby układ pracował w obszarze kinetycznym. Na podstawie proporcjonalnych zmian szybkość przepływu i objętość złoża, a więc przy zachowaniu stałego czasu kontaktu (τ_K=S/V) oraz nie zmieniając warunków dyfuzji wewnętrznej (wielkości cząstek katalizatora) określany jest zakres dyfuzji zewnętrznej (Rys. 8). Natomiast, do analizy dyfuzji

wewnętrznej stosowana jest różna wielkość cząstek katalizatora, przy zachowaniu takiego samego czas kontaktu, stałej szybkość przepływu oraz objętości złoża katalizatora.



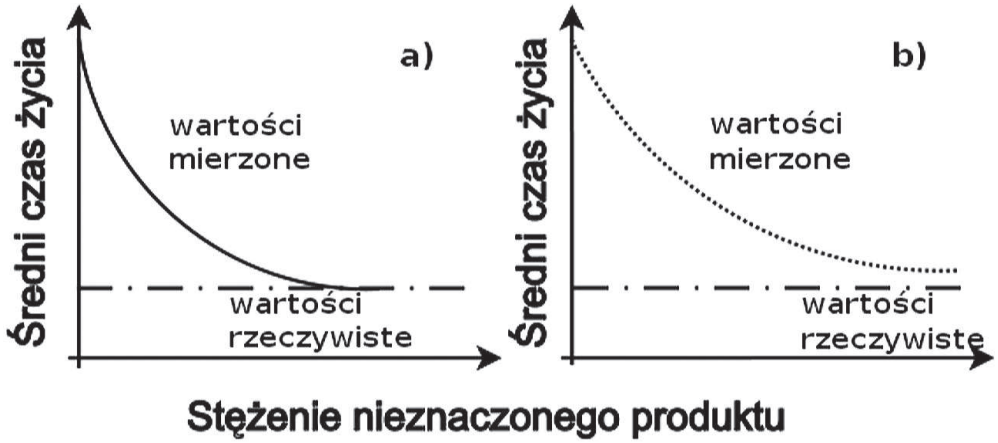
Rys. 8. Eksperymentalna analiza obszarów reakcji katalitycznej [16].

Zjawiskiem silnie komplikującym badania metodą SSITKA jest readsorpcja produktów reakcji, która może zachodzić zarówno na aktywnych jak i nieaktywnych miejscach katalizatora. Powoduje zawyżanie wartości średniego czasu życia i powierzchniowego stężenia półproduktów prowadzących do powstania produktu reakcji. Wyróżnia się dwa rodzaje readsorpcji: na powierzchni ziaren katalizatora i wewnątrz ich porów. Pierwsza z nich identyfikowana jest na podstawie wartości średniego czasu życia półproduktów reakcji określonych dla różnych grubości złoża katalizatora lub przy różnych obciążeniach katalizatora. Jej obecność można zminimalizować poprzez zmniejszenie grubości złoża katalizatora lub zwiększenie obciążenia katalizatora. Ponadto, wykonując serie pomiarów dla różnej grubości złoża katalizatora lub przy różnym obciążeniu katalizatora i ekstrapolując uzyskane wyniki (Rys. 9) można skorygować wartości średniego czasu życia o wielkość readsorpcji na powierzchni ziaren katalizatora [4-5]. Niestety, w przypadku readsorpcji w porach katalizatora ta metoda staje się nieprzydatna. Readsorpcję produktu reakcji zarówno w porach jak i na powierzchni ziaren katalizatora identyfikuje się dodając do mieszaniny reakcyjnej nieznaczony izotopowo produkt reakcji, którego zadaniem jest konkurowanie o miejsca readsorpcyjne z powstającym w czasie reakcji izotopowo-znaczonym produktem [4].

Rys. 9. Metoda korekcji wartości średniego czasu życia półproduktów o wielkość readsorpcji produktów na powierzchni ziaren katalizatora [4].

Jeśli do readsorpcji dochodzi jedynie na miejscach nieaktywnych, to zwiększenie stężenia nieznaczonego produktu powoduje zmniejszenie średniego czasu życia do wartości granicznej, odpowiadającej rzeczywistej wartości średniego czasu życia (Rys. 10a). Jednakże, kiedy readsorpcja zachodzi na aktywnych miejscach to wartość średniego czasu życia tylko zbliża się asymptotycznie do wartości granicznej i jest niemożliwe jego prawidłowe określenie (Rys. 10b). W przypadku obecność różnych miejsc readsorpcyjnych prawidłowa interpretacja wyników staje się dużo bardziej skomplikowana, a czasami praktycznie niemożliwa.

Bardzo silna adsorpcja takich reagentów jak tlenek węgla w reakcji jego uwodornienia [17] lub wodór w syntezie amoniaku [18] prowadzi do pojawienia się tzw. efektu chromatograficznego, czyli znacznego ich opóźnienia na wylocie z reaktora. Sprzyjające warunki stwarza obecność dużych powierzchni adsorpcyjnych na ściankach reaktora i w złożu katalizatora, co powoduje pojawienie się gradientu stężeń wymienianych izotopów wzdłuż długości reaktora i złoża katalitycznego. Idealnym rozwiązaniem tego problemu byłoby zastosowanie reaktora bezgradientowego CSTR, natomiast stosując reaktor PRF należy dążyć do minimalizacji jego powierzchni wewnętrznej i stosować dużą szybkość przepływu mieszaniny reakcyjnej.

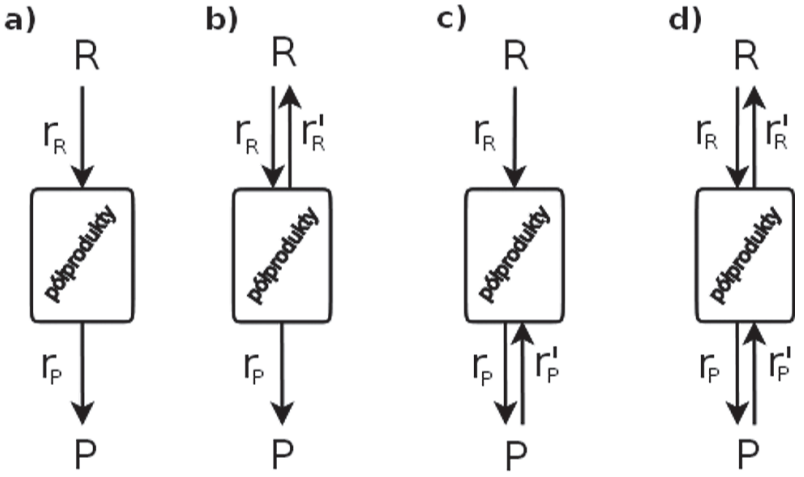


Rys. 10. Korekcja wartości średniego czasu życia półproduktów w przypadku readsorpcji produktu reakcji na miejscach nieaktywnych (a) i aktywnych (b) katalitycznie [4].

6. Rozważania teoretyczne

W metodzie SSITKA powierzchnia katalizatora rozważana jest jako układ wzajemnie powiązanych ze sobą obszarów (basenów) i gdzie oddzielny obszar istnieje dla każdego rodzaju miejsca katalitycznie aktywnego lub zaadsorbowanego półproduktu reakcji [4-6]. W najprostszym przypadku, gdy powierzchnia katalizatora jest homogeniczna, występuje jeden rodzaj miejsc aktywnych i reakcja katalityczna przebiega poprzez jeden zaadsorbowany półprodukt – odpowiada jej model z pojedynczym obszarem. Jednakże, w zależności od tego czy reakcja katalityczna i poprzedzająca ją adsorpcja substratów jest odwracalna czy nieodwracalna, to ten model powierzchni można rozszerzyć do czterech wariantów (Rys. 11) odpowiednich dla:

a. nieodwracalnej reakcji poprzedzonej nieodwracalną adsorpcją reagentów na powierzchni katalizatora (Rys. 11a),
b. nieodwracalnej reakcji poprzedzonej odwracalną adsorpcją reagentów na powierzchni katalizatora (Rys. 11b),
c. odwracalnej reakcji poprzedzonej nieodwracalną adsorpcją reagentów na powierzchni katalizatora (Rys. 11c),
d. odwracalnej reakcji poprzedzonej odwracalną adsorpcją reagentów na powierzchni katalizatora (Rys. 11d).

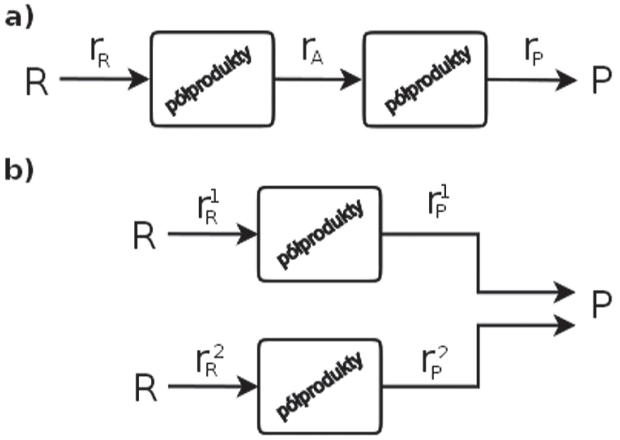


Rys. 11. Możliwe modele powierzchni katalizatora z pojedynczym obszarem [4].

W przypadku, gdy na powierzchni katalizatora są obecne dwa rodzaje miejsc aktywnych i/lub dwa rodzaje półproduktów reakcji to liczba możliwych modeli układu obszarów na powierzchni katalizatora znacznie się zwiększa. Generalnie, można wyróżnić dwie grupy (Rys. 12):

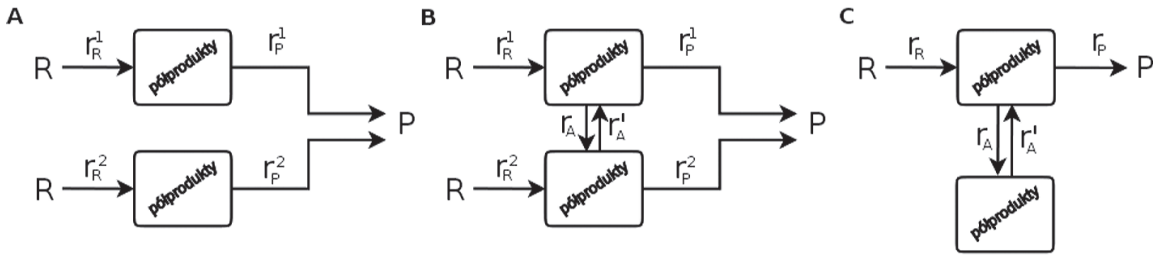
modele powierzchni katalizatora z obszarami w ułożeniu szeregowym

modele powierzchni katalizatora z obszarami w ułożeniu równoległym.



Rys. 12. Modele powierzchni katalizatora z dwoma obszarami w ułożeniu (a) szeregowym i (b) równoległym [4].

Ponadto, modele równoległe mogą występować w jednej z trzech różnych kombinacji: A, B i C (Rys. 13). Podobnie, jak dla pojedynczego obszaru uwzględnienie procesów odwracalnych znacznie zwiększa ilość możliwych modeli powierzchni katalizatora.



Rys. 13. Modele powierzchni katalizatora z obszarami w ułożeniu równoległym [4].

Rozważając nieodwracalną reakcję, którą poprzedza nieodwracalna adsorpcja reagentów na powierzchni katalizatora i przyjmując maksymalnie dwa rodzaje możliwych miejsc aktywnych i/lub dwa rodzaje półproduktów reakcji, Shannon i Goodwin [4] określili relacje matematyczne pomiędzy następującymi parametrami:

- zmianą stężenia produktu następującą po przełączeniu pomiędzy reagentami o różnym składzie izotopowym (F_P),
- szybkością tworzenia produktu reakcji (r_P),
- szybkością tworzenia półproduktu (r_A),
- szybkością zużycia substratu reakcji (r_R),
- średnim czasem życia półproduktów prowadzących do powstania produktu reakcji (τ_P),
- średnim czasem życia półproduktów prowadzących do powstania produktu reakcji w obrębie jednego obszaru (τ_A),
- powierzchniowym stężeniem półproduktów prowadzących do powstania produktu reakcji (N_P),
- powierzchniowym stężeniem półproduktów prowadzących do powstania produktu reakcji w obrębie jednego obszaru (N_A).

Model z pojedynczym obszarem (Rys. 11a):

$$F_P = \exp\left(-t/\tau_P\right) \tag{10}$$

$$\tau_P = \left(\frac{r_P}{N_P}\right)^{-1} \tag{11}$$

$$r_P = r_R \tag{12}$$

Model z dwoma obszarami w ułożeniu szeregowym (Rys. 12a):

$$F_P = \left[\left(\frac{\tau_A^1}{\tau_A^1 - \tau_A^2}\right)\exp\left(-t/\tau_P\right)\right] - \left[\left(\frac{\tau_A^1}{\tau_A^1 - \tau_A^2}\right)\exp\left(-t/\tau_P\right)\right] \tag{13}$$

$$\tau_P = \left(\frac{r_P}{N_A^1}\right)^{-1} + \left(\frac{r_P}{N_A^2}\right)^{-1} \tag{14}$$

$$r_P = r_R = r_A^1 \tag{15}$$

Model z dwoma obszarami w ułożeniu równoległym (Rys. 12b):

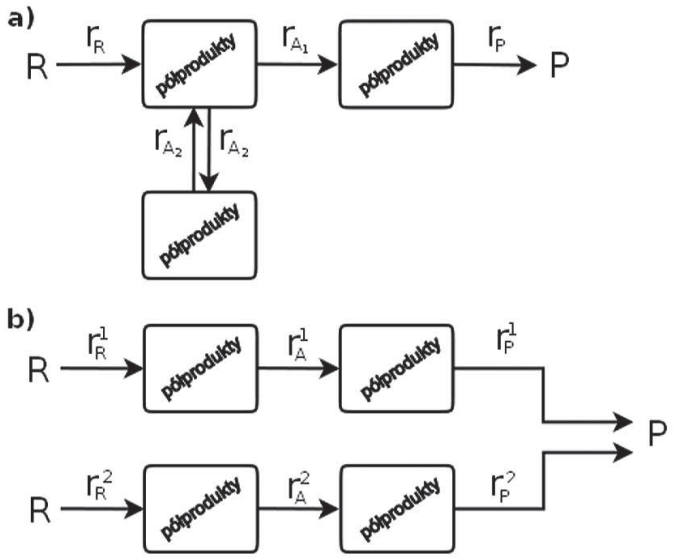
$$F_P = \left[\left(\frac{N_A^1}{N_A^1 - N_A^2}\right)\exp\left(-t/\tau_A^1\right)\right] - \left[\left(\frac{N_A^1}{N_A^1 - N_A^2}\right)\exp\left(-t/\tau_A^2\right)\right] \tag{16}$$

$$\tau_P = \left(\frac{N_A^1}{N_A^1 + N_A^2}\right)\tau_A^1 + \left(\frac{N_A^2}{N_A^1 + N_A^2}\right)\tau_A^2 \tag{17}$$

$$r_P^1 = r_R^1 \tag{18}$$

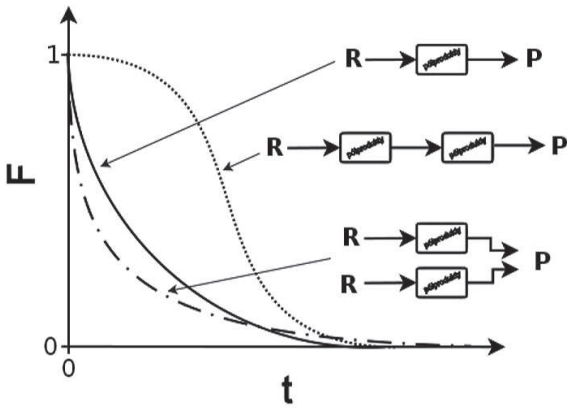
$$r_P^2 = r_R^2 \tag{19}$$

Obecność trzech lub większej liczby rodzajów miejsc aktywnych i/lub różnych rodzajów półproduktów na powierzchni katalizatora powoduje drastyczny wzrost liczby możliwych modeli układu obszarów. Mogą występować nie tylko równoległe i szeregowe ułożenia obszarów, ale również ich kombinacje, np. jak na Rys. 14.



Rys. 14. Przykłady modeli powierzchni katalizatora zawierające kombinacje ułożenia szeregowego i równoległego obszarów [4,11].

Określenie dla danego procesu katalitycznego modelu układu obszarów pozwala uzyskać informacje na temat homogeniczności lub heterogeniczności powierzchni katalizatora oraz na temat mechanizmu i drogi przebiegu reakcji. Najprostszy sposób [4] polega na analizie kształtu krzywych przedstawiających zmianę stężenia produktu w funkcji czasu jaki upłynął od przełączenia pomiędzy reagentami o różnym składzie izotopowym (Rys. 15).

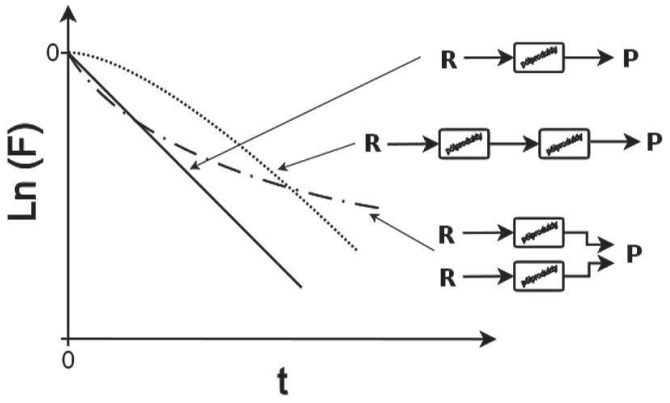


Rys. 15. Określanie modelu układu obszarów na podstawie analizy kształtu krzywej obrazującej zmianę stężenia produktu w funkcji czasu jaki upłynął od przełączenia pomiędzy reagentami o różnym składzie izotopowym [4,11].

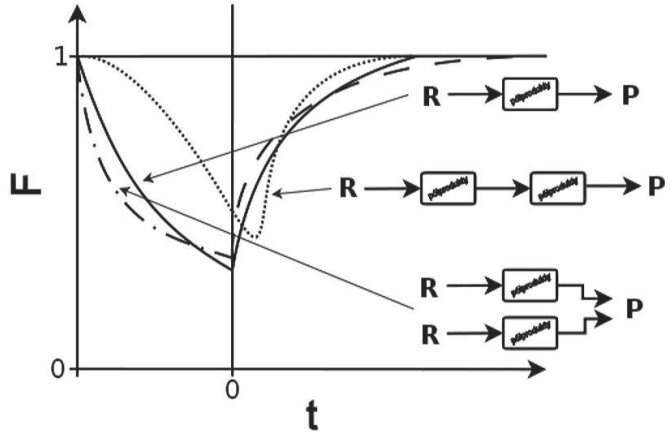
Analizę tę może ułatwić przedstawienie wyników [4,11] w układzie współrzędnych logarytm naturalny stężenia produktu od czasu analizy (Rys. 16). Inną metodą [4] jest przeprowadzenie częściowej wymiany izotopowej, czyli w taki sposób, aby na powierzchni katalizatora po przełączeniu pomiędzy reagentami o różnym składzie izotopowym, a przed wykonaniem następnego były obecne zarówno półprodukty z „nowym" jak i „starym" izotopem (Rys. 17).

Stosując zaawansowane metody analizy matematycznej do rozkładu (dekonwolucji) krzywej obrazującej zmianę stężenia produktu następującą po przełączeniu pomiędzy reagentami o różnym składzie izotopowym, można określić reaktywność poszczególnych rodzajów miejsc aktywnych obecnych na powierzchni katalizatora. Wykorzystywane są zarówno parametryczne [4-6,19] jak i nieparametryczne [4-6,20] metody rozkładu, przy czym do najczęściej stosowa-

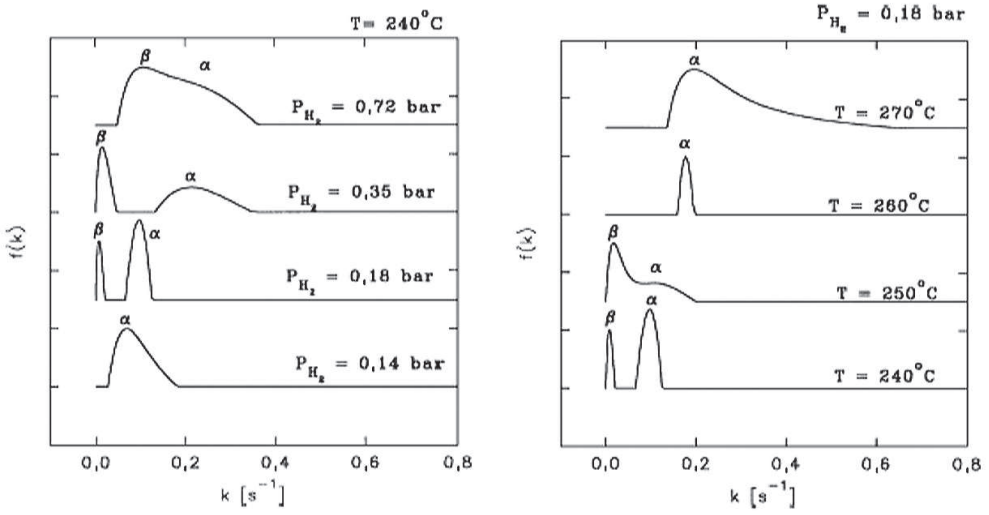
nych należy odwrócona transformacja Laplace'a i metoda Tichonova-Frendholma [4-6,21]. Rys. 18 ilustruje przykładowy rozkład reaktywności f(k) miejsc o większej (α) i mniejszej (β) aktywności na powierzchni katalizatora Ru/SiO_2 w czasie procesu metanizacji, uzyskany metodą Tichonova-Frendholma [22]. Zarówno ilość miejsc aktywnych jaki i ich reaktywność jest zależna od temperatury i ciśnienia cząstkowego wodoru.



Rys. 16. Określanie modelu układu obszarów na podstawie analizy logarytmicznej [4,11].



Rys. 17. Określanie modelu układu obszarów na podstawie częściowo przeprowadzonej wymiany izotopowej [4].



Rys. 18. Rozkład reaktywności f(k) miejsc o większej (α) i mniejszej (β) aktywności przy stałej temperaturze (lewa strona rysunku) lub ciśnieniu cząstkowym wodoru (prawa strona rysunku) [22].

7. Podsumowanie

Z punktu widzenia katalizy heterogenicznej metoda SSITKA jest bardzo ważnym narzędziem badawczym, ponieważ dostarcza informacji na temat zjawisk zachodzących na powierzchni katalizatora w warunkach przebiegu danego procesu chemicznego. Natomiast, większość metod stosowanych do badania układów katalitycznych nie daje nam takiej możliwości. Dlatego też, pomimo wielu trudności związanych zarówno z wykonaniem pomiaru jak i analizą i interpretacją uzyskanych wyników, udało się na przestrzeni ostatnich trzydziestu lat uzyskać wiele unikalnych, a przez to cennych informacji. Świadczą o tym liczne prace naukowe dotyczące tak ważnych zagadnień jak synteza amoniaku [18,23-25], uwodornienie tlenku węgla (metanizacja i synteza Fischera-Tropscha) [13,19-20,22,26-50], aktywacja cząsteczki metanu (sprzęganie, całkowite utlenianie) [4,51-62], konwersja tlenku węgla z parą wodną [63-73] i selektywna redukcja tlenków azotu [74-82], a także innych procesów katalitycznych.

Na koniec podsumowania warto wspomnieć o nowej propozycji polegającej na stworzeniu jeszcze wydajniejszego narzędzia badawczego poprzez połączenie metody SSITKA z techniką odbicia rozproszonego w podczerwieni (DRIFT – diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy). Bardzo istotną informacją dostarczaną przez tego typu badania jest możliwość odróżnienia „prawdziwych" półproduktów reakcji od półproduktów o znaczeniu drugorzędnym, które są albo elementem drogi reakcji o niewielkim znaczeniu dla całego procesu albo „widzami" (spectators) czyli cząsteczkami obecnym na powierzchni katalizatora, ale nie biorącymi udziału w reakcji.

Literatura

[1] J. Happel, *Chem. Eng. Sci*., **33** (1978) 1567.
[2] C.O. Bennett, *Understanding heterogeneous catalysis through the transient method,* in: *Catalysis Under Transient Conditions* (A.T. Bell, L.L. Hegedus, Eds.), ACS Symposium Series, vol. 178, American Chemical Society, Washington, 1982, p. 1.
[3] P. Biloen, *J. Molec. Catal*., **21** (1983) 17.
[4] S.L. Shannon, J.G. Goodwin Jr., *Chem. Rev*., **95** (1995) 677.
[5] S. Pansare, A. Sirijaruphan, J.G. Goodwin Jr., *Investigation of reaction at the site level using SSITKA*, in: *Isotopes in Heterogeneous Catalysis* (J.S.J. Hargreaves, S.D. Jackson, G. Webb,Eds.), Imperial College Press, London, 2006, p. 183.
[6] J.G. Goodwin Jr., S. Hammache, S.L. Shannon, S.Y. Kim, *In situ analysis of reaction at the site level in heterogeneous catalysis,* in: *Encyclopedia of Surface Science and Colloid Science*, M. Dekker, New York, 2002, p. 2445.
[7] A.M. Efstathiou, X.E. Verykios, *Appl. Catal. A: Gen*., **151** (1997) 109.
[8] Altamira Notes, November 1990.
[9] S.L. Shannon, J.G. Goodwin Jr., *Appl. Catal. A: Gen*., **151** (1997) 3.
[10] J. Happel, E. Walter, Y. Lecourtier, *J. Catal*., **123** (1990) 12.
[11] B.S. Bal'zhinimaev, E.M. Sadovskaya, A.P. Suknev, *Chem. Eng. J*., **154** (2009) 2.
[12] Y. Soong, K. Krishna, P. Biloen, *J. Catal*., **97** (1986) 330.
[13] X. Zhang, P. Biloen, *J. Catal*., **98** (1986) 468.
[14] T.E. Hoost, J.G. Goodwin Jr., *J. Catal*., **134** (1992) 678.
[15] J.G. Goodwin Jr., S.Y. Kim, W.D. Rhodes, *Turnover frequencies in metal catalysis: meanings, functionalities and relationships,* in: *Catalysis* (J. Spivey, G. Roberts, Eds.), vol. 17, The Royal Society of Chemistry, London, 2004, p. 320.
[16] B. Grzybowska-Świerkosz, Elementy katalizy heterogenicznej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1993.
[17] P. Biloen, J.N. Helle, F.G.A. van den Berg, W.M.H. Sachtler, *J. Catal*., **81** (1983) 450.
[18] J.U. Nwalor, J.G. Goodwin Jr., P. Biloen, *J. Catal*., **117** (1989) 121.
[19] T.E. Hoost, J.G. Goodwin Jr, *J. Catal*., **134** (1992) 678.

[20] M. De Pontes, G.H. Yokomizo, A.T. Bell, *J. Catal*., **104** (1987) 147.
[21] M. Rothaemel, K. F. Hanssen, E. A. Blekkan, D. Schanke, A. Holmen, *Catal. Today*, **40** (1998) 171.
[22] I.G. Bajusz, J.G. Goodwin Jr., *J. Catal*., **169** (1997) 157.
[23] B. C. McClaine, R. J. Davis, *J. Catal*., **210** (2002) 387.
[24] B. C. McClaine, R. J. Davis, *J. Catal*., **211** (2002) 379.
[25] J.U. Nwalor, J.G. Goodwin Jr., *Top. Catal*., **1** (1994) 285.
[26] T.E. Hoost, J.G. Goodwin Jr, *J. Catal*., **137** (1992) 22.
[27] A.M. Efstathiou, *J. Molec. Catal*., **67** (1991) 229.
[28] A.M. Efstathiou, T. Chafik, D. Bianchi, C.O. Bennett, *J. Catal*., **148** (1994) 224.
[29] T. Koerts, R.A. van Santen, *J. Catal*., **134** (1992) 13.
[30] I-G. Bajusz, D. J. Kwik, J. G. Goodwin Jr., *Catal. Lett*., **48** (1997) 151.
[31] S. H. Ali, J. G. Goodwin Jr., *J. Catal*., **176** (1998) 3.
[32] V. Frøseth, S. Storsæter, Ø. Borg, E.A. Blekkan, M. Rønning, A. Holmen, *Appl. Catal. A: Gen*., **289** (2005) 10.
[33] G. J. Haddad, B. Chen, J.G. Goodwin Jr., *J. Catal*., **161** (1996) 274.
[34] J. Panpranot, J. G. Goodwin Jr., A. Sayari, *J. Catal*., **213** (2003) 78.
[35] J. Panpranot, J. G. Goodwin Jr., A. Sayari, *J. Catal*., **211** (2002) 530.
[36] S. Vada, B. Chen, J.G. Goodwin Jr., *J. Catal*., **153** (1995) 224.
[37] M. Rothaemel, K. F. Hanssen, E. A. Blekkan, D. Schanke, A. Holmen, *Catal. Today*, **38** (1997) 79.
[38] S. Vada, A. Hoff, E. Adnanes, D. Schanke, A. Holmen, *Top. Catal*., **2** (1995) 155.
[39] H.A.J. van Dijk, J.H.B.J. Hoebink, J.C. Schouten, *Chem. Eng. Sci*., **56** (2001) 1211.
[40] B. Jongsomjit, J. Panpranot, J. G. Goodwin Jr., *J. Catal*., **215** (2003) 66.
[41] F. Rohr, O.A. Lindvåg, A. Holmen, E.A. Blekkan, *Catal. Today*, **58** (2000) 247.
[42] M. Agnelli, H. M. Swaan, C. Marquez-Alvarez, G. A. Martin, C. Mirodatos, *J. Catal*., **175** (1998) 117.
[43] D.M. Stockwell, C.O. Bennett, *J. Catal*., **110** (1988) 354.
[44] D.M. Stockwell, J.S. Chung, C.O. Bennett, *J. Catal*., **112** (1988) 135.
[45] N. Lohitharn, J. G. Goodwin Jr, *J. Catal*., **260** (2008) 7.
[46] N. Lohitharn, J. G. Goodwin Jr, *Catal. Commun*., **10** (2009) 758.
[47] K.Sudsakorn, J. G. Goodwin Jr, A.A. Adeyiga, *J. Catal*., **213** (2003) 204.
[48] N. Lohitharn, J. G. Goodwin Jr, *J. Catal*., **257** (2008) 142.
[49] N. S. Govender, F. G. Botes, M. H.J.M. de Croon, J. C. Schouten, *J. Catal*., **260** (2008) 254.
[50] N.S. Govender, M.H.J.M. de Croon, J.C. Schouten, *Appl. Catal. A: Gen*., **373** (2010) 81.
[51] S. Lacombe, C. Geantet, C. Mirodatos, *J. Catal*., **151** (1994) 439.
[52] S. Lacombe, H. Zanthoff, C. Mirodatos, *J. Catal*., **155** (1995) 106.
[53] A.M. Efstathiou, X.C. Verykios, *Appl. Catal. A: Gen*., **151** (1997) 109.
[54] K.P. Peil, J.G. Goodwin Jr., G. Marcelin, *J. Catal*., **131** (1991) 143.
[55] A. Ekstrom, J.A. Lapszewicz, *J. Phys. Chem*., **93** (1989) 5230.
[56] M.M. Koranne, J.G. Goodwin Jr., G. Marcelin, *J. Catal*., **148** (1994) 378.
[57] M.R. Smith, U.S. Ozkan, *J. Catal*., **142** (1993) 226.
[58] M. Öcal, R. Oukaci, G. Marcelin, B. W-L. Jang, J.J. Spivey, *Catal. Today*, **59** (2000) 205.
[59] A. Machocki, M. Rotko, B. Stasińska, *Catal. Today*, **137** (2008) 312.
[60] A. Machocki, M. Rotko, W. Gac, *Top. Catal*., **52** (2009) 1085.
[61] M. Rotko, A. Machocki, B. Stasińska, *Przem. Chem*., **88** (2009) 815.
[62] M. Rotko, A. Machocki, B. Stasińska, *Appl. Surf. Sci*., **256** (2010) 5585.
[63] A. Goguet, F.C. Meunier, D. Tibiletti, J.P. Breen, R. Burch, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 20240.
[64] F.C. Meunier, D.Tibiletti, A. Goguet, D.Reid, R.Burch, *Appl. Catal. A: Gen*., **289** (2005) 104.
[65] D. Tibiletti, F.C. Meunier, A. Goguet, D. Reid, R. Burch, M. Boaro, M. Vicario, A. Trovarelli, *J. Catal*., **244** (2006) 183.
[66] D. Tibiletti, A. Goguet, D. Reid, F.C. Meunier, R. Burch, *Catal. Today*, **113** (2006) 94.
[67] G. Jacobs, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: Gen*., **333** (2007) 192.
[68] F.C. Meunier, D. Tibiletti, A. Goguet, S. Shekhtman, C. Hardacre, R. Burch, *Catal. Today*, **126** (2007) 143.
[69] F.C. Meunier, D. Reid, A. Goguet, S. Shekhtman, C. Hardacre, R. Burch, W. Deng, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal*., **247** (2007) 277.
[70] F.C. Meunier, A. Goguet, C. Hardacre, R. Burch, D. Thompsett, *J. Catal*., **252** (2007) 18.

[71] G.G. Olympiou, C.M. Kalamaras, C.D. Zeinalipour-Yazdi, A.M. Efstathiou, *Catal. Today*, **127** (2007) 304.
[72] C.M. Kalamaras, G.G. Olympiou, A.M. Efstathiou, *Catal. Today*, **138** (2008) 228.
[73] C.M. Kalamaras, P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, A.M. Efstathiou, *J. Catal*., **264** (2009) 117.
[74] M. Öcal, R. Oukaci, G. Marcelin, *Ind. Eng. Chem. Res*., **33** (1994) 2930.
[75] A.A. Shestov, R. Burch, J. A. Sullivan, *J. Catal*., **186** (1999) 362.
[76] R. Burch, A.A. Shestov, J. A. Sullivan, *J. Catal*., **186** (1999) 353.
[77] R. Burch, A.A. Shestov, J. A. Sullivan, *J. Catal*., **188** (1999) 69.
[78] E.M. Sadovskaya, A.P. Suknev, V.B. Goncharov, B.S. Bal'zhinimaev, C. Mirodatos, *Kinet. Catal*., **45** (2004) 436.
[79] R. Burch, M. D. Coleman, *J. Catal*., **208** (2002) 435.
[80] R. Burch, A.A. Shestov, J. A. Sullivan, *J. Catal*., **182** (1999) 497.
[81] D. Klukowski, P. Balle, B. Geiger, S. Wagloehner, S. Kureti, B. Kimmerle, A. Baiker, J-D. Grunwaldt, *Appl. Catal. B: Environ*., **93** (2009) 185.
[82] P.G. Savva, A.M. Efstathiou, *J. Catal*., **257** (2008) 324.

TADEUSZ BOROWIECKI[a], JANUSZ RYCZKOWSKI[a],
EWELINA FRANCZYK[b], ANDRZEJ GOŁĘBIOWSKI[b],
PAWEŁ KOWALIK[b]

a - Wydział Chemii UMCS, 20-031 Lublin; tadeusz.borowiecki@umcs.lublin.pl
b - Instytut Nawozów Sztucznych, 20-110 Puławy;
pawel.kowalik@ins.pulawy.pl

Rozdział 14

PROCESY I KATALIZATORY POZYSKIWANIA GAZU SYNTEZOWEGO

Streszczenie

Przedstawiono najważniejsze, stosowane w przemyśle sposoby pozyskiwania gazów syntezowych i wodoru z gazu ziemnego jako surowca, zarówno te wykorzystywane od dawna (dwustopniowy reforming parowy i reforming autotermiczny), jak też procesy wprowadzone w ostatnich latach (prereforming i reforming zintegrowany). Omówiono zalety jak i trudności związane z ich stosowaniem w praktyce przemysłowej.

Wszystkie omawiane procesy wymagają stosowania katalizatorów, które z powodu trudnych warunków muszą spełniać wysokie wymagania (stabilność właściwości, wysoka wytrzymałość mechaniczna, odporność na zawęglanie). Te wysokie wymagania jakościowe spełniają przedstawione katalizatory niklowe, wytwarzane w Instytucie Nawozów Sztucznych w Puławach, o właściwościach porównywalnych z produktami renomowanych firm światowych.

Wprowadzenie

Reforming parowy węglowodorów należy do grupy najważniejszych procesów technologicznych wielkiej syntezy chemicznej, realizowanych w dużej skali. Jest on, w zależności od warunków prowadzenia, sposobem otrzymywania gazów syntezowych dla produkcji amoniaku ($N_2 + 3H_2$), metanolu i innych produktów ($CO + nH_2$) czy też wodoru [1-3].

Proces reformingu węglowodorów opisuje się za pomocą trzech reakcji:

$$C_nH_m + n\,H_2O \leftrightarrow (n + m/2)\,H_2 + n\,CO \qquad \Delta H > 0 \qquad (1)$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H = -41\ kJ/mol \qquad (2)$$

$$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O \qquad \Delta H = -206\ kJ/mol \qquad (3)$$

Dane termodynamiczne wskazują, że wytwarzaniu CO, CO_2 i H_2 sprzyja wysoka temperatura i niskie ciśnienie, natomiast powstawaniu CH_4 - temperatura niska i wysokie ciśnienie.

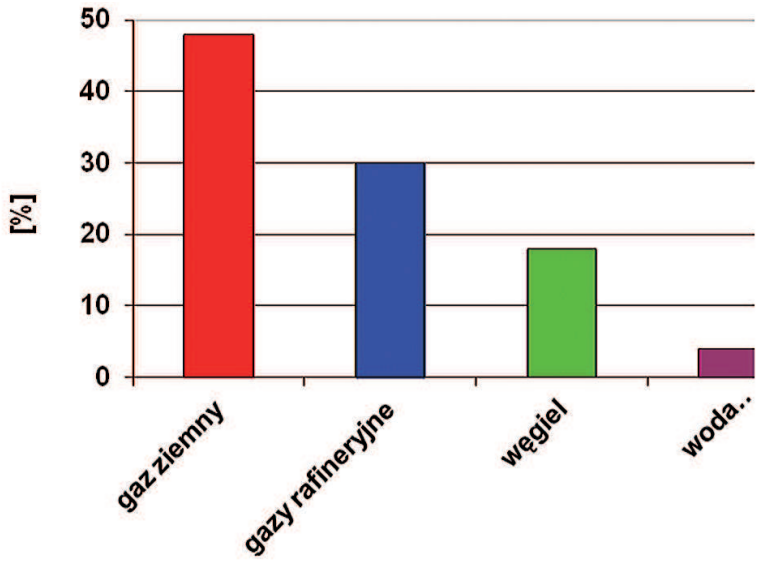
W przypadku stosowania gazu ziemnego jako surowca reakcje przebiegające w czasie reformingu parowego można przedstawić za pomocą reakcji (1) i (2).

Otrzymywany w procesie produkt tzw. surowy gaz syntezowy to mieszanina tlenku węgla i wodoru (≥ 80 % obj.) oraz dwutlenku węgla, wytwarzana w masowej skali i wykorzystywana głównie jako źródło wodoru, tlenku węgla i mieszanin $CO+H_2$. Stosunek H_2:CO w surowym gazie syntezowym waha się w granicach 0,7-6 [np. 3] w zależności od rodzaju surowca i sposobu wytwarzania.

Obecnie surowcami do otrzymywania gazów syntezowych są gazy ziemne (suchy, mokry), węgiel (kamienny, brunatny) oraz niektóre frakcje odpadowe przerobu ropy naftowej. Wobec rosnących cen energetycznych surowców kopalnych oraz coraz większych trudności z ich wydobyciem poszukuje się nowych, perspektywicznych surowców, za które uważa się dziś biomasę i produkty pochodne (np. metanol, etanol, glicerol, węglowodany) oraz hydraty metanu [4-6].

W zależności od przeznaczenia surowy gaz syntezowy poddaje się procesom oczyszczania i korygowania składu.

Najważniejszym surowcem do otrzymywania gazów syntezowych jest gaz ziemny (rys. 1), natomiast spośród składników gazu syntezowego najbardziej potrzebny obecnie jest wodór. Współcześnie wodór największe zastosowanie znajduje w przemyśle azotowym, rafineryjnym (petrochemicznym), spożywczym (utwardzanie tłuszczy roślinnych) oraz w metalurgii. Roczna produkcja wodoru wynosi ok. 55 mln ton [7], z corocznym wzrostem zapotrzebowania szacowanym na ok. 6% [7,8].



Rys. 1. Udziały surowców naturalnych w światowej produkcji wodoru [9].

Od połowy lat 90-tych XX wieku z wodorem jako nośnikiem energii wiązane są ogromne nadzieje, szczególnie w zastosowaniach energetycznych (ogniwa paliwowe) i motoryzacyjnych (zasilanie silników). Doprowadziło to do pojawienia się projektu szerokiego wykorzystania wodoru nazywanego „gospodarką wodorową" (*hydrogen economy*), z perspektywą powszechnego stosowania po roku 2030 [10,11]. Zalety wodoru jako nośnika energii wynikają z wysokiej energii spalania i braku innych poza wodą produktów spalania (korzyści środowiskowe). Jak już wspomniano może być otrzymywany z różnych surowców (także odnawialnych) w bardzo wielu procesach technologicznych [12,13], z wykorzystaniem różnych źródeł energii, w tym także odnawialnych.

Niestety wodór nie występuje w stanie wolnym, a procesy jego wytwarzania mają wysokie zapotrzebowanie na energię, co uważa się za ich największe wady.

Pojęcie gospodarki wodorowej (czyli wykorzystanie wodoru w energetyce i komunikacji) wymaga rozwiązania nie tylko zagadnienia jego możliwie taniego wytwarzania, ale także pro-

blemów z przygotowaniem do dystrybucji, dystrybucją, przechowywaniem i transportem [10,13]. Szczególnie trudnym do rozwiązania zagadnieniem jest przechowywanie wodoru (*hydrogen storage*), zarówno ze względów technicznych jak i ekonomicznych (konieczne obniżenie kosztów) [13-15], jednak ze względu na specyfikę pracy nie będzie ono tu omawiane.

Procesy przemian gazu ziemnego

Szczególne znaczenie gazu ziemnego (metanu) jako surowca wynika z jego dużych zasobów (tzw. współczynnik wystarczalności zasobów w roku 2001 szacowany był na ponad 70 lat), wielu wariantów procesów przetwarzania do gazu syntezowego i wodoru, a także najniższych kosztów wytwarzania (zarówno inwestycyjnych jak i ruchowych w porównaniu do innych procesów wykorzystujących inne paliwa kopalne [16]) oraz najniższej koprodukcji CO_2 na mol wodoru [8].

Do jakościowo tych samych składników surowego gazu syntezowego prowadzą różne procesy przemian metanu (gazu ziemnego). Mieszaninę wodoru i tlenków węgla (ale o różnym stosunku H_2/CO) otrzymać można w procesach dwustopniowego reformingu parowego, reformingu autotermicznego, zintegrowanego, półspalania oraz reformingu z dwutlenkiem węgla [16-18].

W tabeli 1 podano informacje o chemizmie najważniejszych procesów prowadzących do otrzymywania surowych gazów syntezowych z metanu (lub innych węglowodorów) oraz proporcje wodoru i tlenku węgla w tych gazach.

Tabela 1. Charakterystyka procesów przemian metanu do gazów syntezowych.

Proces	Reakcja / Stosunek H_2/CO		ΔH [kJ/mol]
klasyczny reforming dwustopniowy	$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$ $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ $H_2:CO \geq 3$	(1) (2)	206 -41
reforming autotermiczny (ATR)	(1) + (2) $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ $CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2$	 (3) (4)	 -242 -38
reforming zintegrowany	(1) + (2) + (3)		
półspalanie	(4) + (1) $H_2:CO = 2$		
reforming z CO_2	$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$ $H_2:CO = 1$	(5)	247

Przeznaczenie gazu syntezowego decyduje o warunkach realizacji procesu oraz składzie czynników utleniania pośredniego (H_2O, CO_2, O_2).

Wszystkie procesy wymienione w tabeli 1 prowadzone są w obecności katalizatorów. Wśród nich jedynie półspalanie może być prowadzone jako proces bezkatalityczny. Cechą charakterystyczną wymienionych tu procesów jest konieczność prowadzenia ich w wysokich temperaturach (700-1000°C), co powoduje szereg trudności z zapewnieniem stabilności właściwości stosowanych katalizatorów oraz długotrwałej pracy kosztownych reaktorów [16].

Przemianom węglowodorów i tlenków węgla może towarzyszyć wydzielanie się tzw. depozytów węglowych, które osadzając się na katalizatorach utrudniają prowadzenie procesów [19]. W warunkach procesów katalitycznych przemian węglowodorów z parą wodną i dwutlenkiem węgla najważniejszą formą tworzących się depozytów węglowych są włókienka węglowe (*fi-*

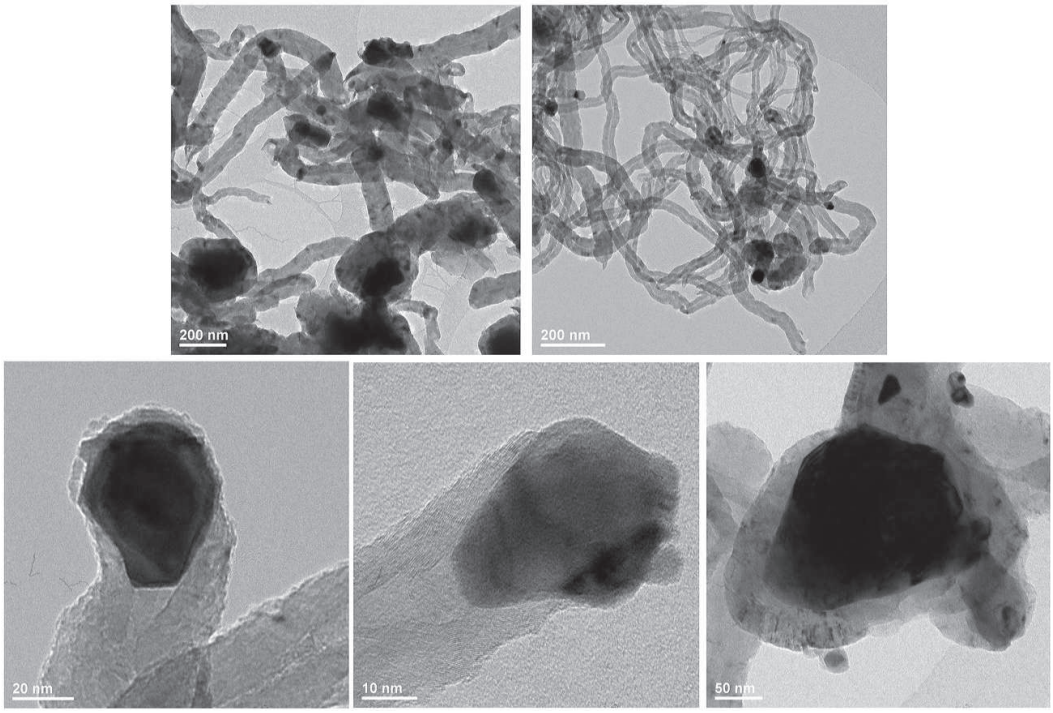
lamentous carbon deposit) (pełne i puste) oraz węgiel otaczający (*shell encapsulated deposit*) (rys. 2) [20,21].

Innym problemem wynikającym ze stosowania wysokich temperatur oraz obecności w mieszaninie gazowej znacznych ilości pary wodnej są zjawiska spiekania katalizatorów, reakcji pomiędzy ich składnikami, zmiany tekstury i utrata wytrzymałości mechanicznej. Wszystko to powoduje, że wymagania wobec przemysłowych katalizatorów procesów wytwarzania gazów syntezowych są bardzo wysokie, a dążenie do ich spełnienia skutkuje ofertą różnych katalizatorów, których właściwości są dostosowane do konkretnych warunków eksploatacji oraz przeznaczenia gazu syntezowego.

Przeprowadzone przez różnych autorów badania wykazały, że niektóre metale szlachetne (Ru, Rh) mają najwyższą aktywność w reformingu parowym węglowodorów [22,23] i w reformingu z CO_2 [24]. Zaproponowane szeregi aktywności są bardzo podobne, pomimo różnych warunków wykonywania badań i różnych czynników utleniających (H_2O lub CO_2).

- Reakcja etanu z parą wodną: Ru, Rh > Ni, Pd, Pt >Re > Pd > ($Ni_{0,7}Cu_{1,3}$) > Co [22]
- Reakcja metanu z parą wodną: Ru ~ Rh >Ni >Ir > Pd ~ Pt ≥ Co > Fe [23]
- Reakcja metanu z CO_2: Ru, Rh > Ir > Ni, Pt, Pd [24]

Jednak w praktyce przemysłowej, jedynym stosowanym metalem jest dostępny i znacznie tańszy nikiel. Mimo wielu zalet metali szlachetnych (obok wysokiej aktywności właściwej, odporności na zawęglanie i na spiekanie) ich coraz wyższa cena ogranicza techniczne zastosowanie.



Rys. 2. Zdjęcia HRTEM depozytów węglowych powstających w reakcji reformingu węglowodorów.

Najprostszym i najtańszym sposobem poprawy jakości katalizatorów jest wprowadzenie do nich promotorów [25-27]. Okazuje się, że dla właściwości teksturalnych lub/i aktywności, selektywności czy czasu „życia" wielu katalizatorów ogromne znaczenie mają dodatki niewielkich ilości substancji zwanych promotorami [28,29].

Celem tej publikacji jest przedstawienie najważniejszych propozycji dodatków i promotorów do katalizatorów niklowych poprawiających ich właściwości oraz prezentacja różnych wersji katalizatorów oferowanych przez Instytut Nawozów Sztucznych w Puławach (jedynego produ-

centa w kraju), przeznaczonych do procesów wytwarzania gazów syntezowych i wodoru [30-33].

Promotory katalizatorów reformingu

Jak wspomniano powyżej w najważniejszych procesach pozyskiwania gazów syntezowych i wodoru z węglowodorów obecna jest ich reakcja z parą wodną. Z tego powodu zdecydowana większość literatury dotyczy katalizatorów tej właśnie reakcji. Bardzo duże podobieństwo warunków prowadzenia reakcji reformingu z dwutlenkiem węgla powoduje, że stosowane są w niej bardzo podobne katalizatory. Jednak ze względu na większe niebezpieczeństwo powstawania depozytów węglowych [24] zwraca się dużą uwagę na posiadanie przez te katalizatory wysokiej odporności na zawęglanie. W obszernej pracy przeglądowej [34] przedstawiono niedawno katalizatory reformingu z dwutlenkiem węgla, dlatego tutaj nie będziemy się nimi zajmować.

Jak wspomniano powyżej, promotory powodują nieproporcjonalne do wprowadzanych ilości zmiany ważnych właściwości katalizatorów. Do najważniejszych cech przeznaczonych do zastosowań katalizatorów należą [35]:

- dobre i stabilne w czasie właściwości wytrzymałościowe i odporność na szoki temperaturowe;
- wysoka i stabilna aktywność (liczona na jednostkę powierzchni geometrycznej);
- odpowiedni kształt i wymiary zapewniające:
  - wysoką powierzchnię geometryczną w jednostce objętości,
  - wysoki współczynnik wnikania ciepła,
  - niskie opory, wysoką porowatość złoża;
- wysoka odporność na zawęglanie.

Przy próbach poprawy nośnikowych katalizatorów niklowych reformingu parowego węglowodorów (metanu) stosowano promotory, modyfikujące głównie:

- odporność na spiekanie (w wysokich temperaturach i przy wysokich prężnościach pary wodnej),
- odporność na zawęglanie,
- odporność na zatruwanie.

Bardzo rzadko się zdarza, aby promotor (dodatek) powodował zmiany tylko jednej właściwości katalizatora. Wpływając korzystnie na jedną cechę może pogarszać inną, np.

- zwiększając rozwinięcie powierzchni utrudnia redukcję składnika aktywnego,
- zwiększając aktywność często pogarsza selektywność reakcji,
- poprawiając teksturę często zmniejsza wytrzymałość mechaniczną itp.

Dlatego stosowanie i ilość promotora jest zawsze wynikiem kompromisu pomiędzy różnymi skutkami jego obecności.

W przeglądowej pracy [27] przedstawiono szczegółowo najważniejsze informacje o skutkach stosowania różnych promotorów (dodatków) do niklowych katalizatorów reformingu. W tabeli 2 przedstawiono obecnie proponowane promotory niklowych katalizatorów reformingu parowego węglowodorów oraz wywoływane przez nie zmiany właściwości.

Pomimo tak wielkiej ilości badań i w większości korzystnych skutków wprowadzania dodatków do katalizatorów niklowych praktyczne znaczenie ma jedynie dodatek potasu. Znanych jest wiele niklowych katalizatorów zawierających różne ilości potasu oferowanych przez znanych światowych producentów, przeznaczonych do reformingu parowego wyższych węglowodorów lub stosowanych jako częściowe wypełnienie rur reformerowych w procesie przemian gazu ziemnego. Obecność potasu zabezpiecza katalizator, który wypełnia rury reformera, przed tworzeniem się depozytów węglowych i skutkami ich powstawania.

Tabela 2. Promotory katalizatorów reformingu parowego.

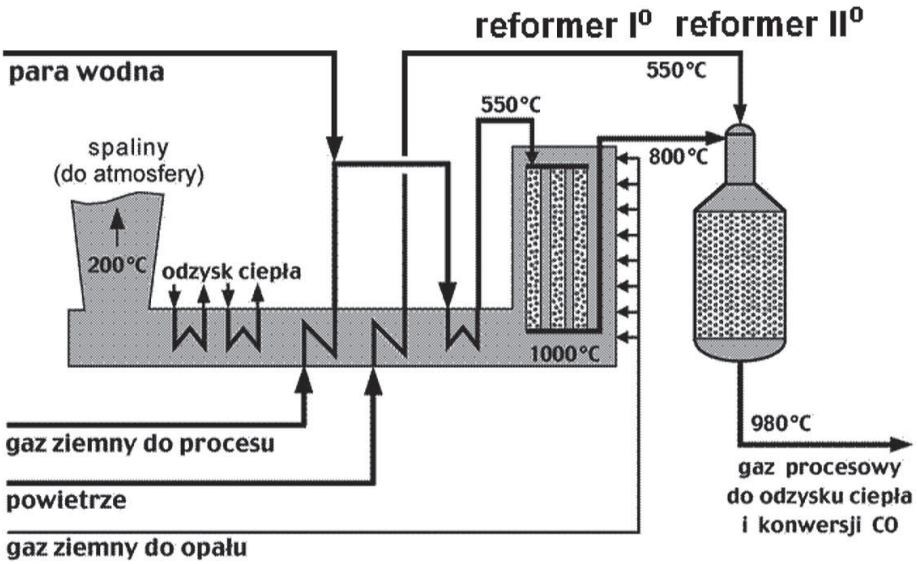
Lp.	Rodzaj promotora	Powodowany skutek	Literatura
1.	alkalia - najczęściej potas	▪ ograniczenie szybkości zawęglania ▪ utrata aktywności właściwej niklu ▪ możliwość „ucieczki" z katalizatora (zagrożenie korozją)	[36-38]
2.	tlenek wapnia	▪ wzrost stabilności termicznejo ▪ graniczenie szybkości zawęglania	[39-42]
3.	tlenek baru	▪ wzrost stabilności termicznej ▪ ograniczenie szybkości zawęglania	[43] [43-45]
4.	tlenek lantanu i tlenki metali ziem rzadkich	▪ wzrost stabilności termicznej ▪ wzrost odporności na wysokotemperaturowy wpływ pary wodnej ▪ ograniczenie wzrostu wielkości krystalitów Ni i tworzenia $NiAl_2O_4$	[46-49]
5.	tlenek ceru	▪ zwiększenie powierzchni aktywnej Ni ▪ zwiększenie odporności na spiekanie ▪ zmniejszenie szybkości zawęglania (+;-) ▪ wzrost aktywności	[50-52]
6.	tlenek molibdenu	▪ utrudnienie redukcji NiO ▪ niewielki wpływ na wielkość powierzchni aktywnej ▪ bardzo znaczne zmniejszenie szybkości zawęglania ▪ przedłużenie czasu indukcji zawęglania ▪ wzrost aktywności przy małych ilościach promotora (~ 0,1 % wag.) ▪ wzrost odporności na zatruwanie związkami siarki	[53,54] [55,56] [55,57-59] [60] [55,56] [61,62]
7	tlenek wolframu	▪ utrudnienie redukcji NiO ▪ niewielkie zmniejszenie powierzchni niklu ▪ zmniejszenie szybkości zawęglania	[63] [63] [57,64]
8.	tlenek manganu	▪ zmniejszenie powierzchni aktywnej niklu ▪ spadek aktywności, ale większa stabilność ▪ ograniczenie szybkości zawęglania (+;-)	[65,66] [58,66] [58,65,66]
9.	tlenek cyny	▪ ograniczenie szybkości zawęglania ▪ niewielki spadek aktywności	[26,67-69] [68]
10.	złoto	▪ zmniejszenie ilości chemisorbowanego wodoru ▪ spadek aktywności ▪ ograniczenie szybkości zawęglania	[33,70] [25,33,70,71] [25,33,70,71]
11.	srebro	▪ wzrost aktywności ▪ ograniczenie szybkości zawęglania	[72] [72,73]
12.	miedź	▪ zmniejszenie powierzchni aktywnej niklu ▪ wzrost aktywności przy małych ilościach promotora	[74] [74]
13.	metale szlachetne	▪ ułatwienie redukcji niklu ▪ wzrost dyspersji niklu ▪ wzrost aktywności ▪ ograniczenie zawęglania	[75,76] [77] [78-81] [77-80,82]
14.	ren	▪ wzrost dyspersji niklu ▪ wzrost aktywności ▪ ograniczenie szybkości zawęglania ▪ wzrost odporności na zatruwanie związkami siarki	[83] [83,84] [83,84] [84]
15.	ren i wolfram*	▪ wzrost aktywności ▪ wzrost stabilności ▪ wzrost odporności na zatruwanie związkami siarki	[85] [85] [85]

* właściwości trójskładnikowego katalizatora są lepsze niż układów dwuskładnikowych (Ni-W i Ni-Re).

4. Procesy przemian gazu ziemnego i stosowane katalizatory (produkcji INS)

4.1. Klasyczny reforming dwustopniowy

Na rys. 3 przedstawiono schemat instalacji parowego reformingu dwustopniowego, z reformerem rurowym (reformer I°) i dopalaczem (reformer II°) wypełnionych kształtkami odpowiednich katalizatorów. Proces reformingu I° prowadzony jest pod ciśnieniem do 4 MPa, w mieszaninie reagentów ze stosunkiem molowym $H_2O/C \geq 2{,}2$.



Rys. 3. Reforming parowy dwustopniowy.

Kilkunastometrowe rury reformingu I° o średnicy do 20 cm, wypełnione są kształtkami katalizatora najczęściej typu Ni/Al_2O_3 o zawartości min. 17% NiO, uformowanymi w tradycyjną postać tj. pierścienie Raschiga (G-0117), lub w nowych wersjach w cylindry z siedmioma otworami i podstawami płaskimi (G-0117-7H) lub wyoblonymi (G-0117-7H/C) [30]. Katalizator G-0117K-7H/C zawiera domieszkę potasu i cechuje się wyższą odpornością na zawęglanie. W zależności od miejsca w rurze reformerowej katalizatory pracują w temperaturach 400-900°C.

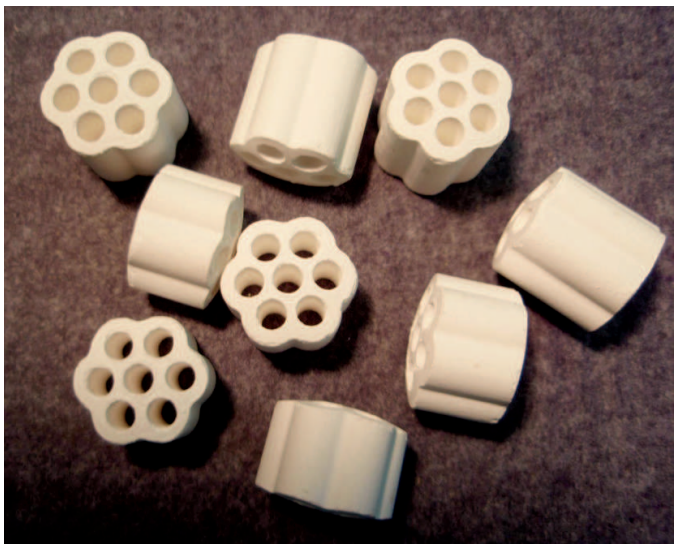
Rys. 4. Katalizatory G-0117, G-0117-7H, G-0117-7H/C i G-0117K-7H/C przeznaczone do I stopnia parowego reformingu gazu ziemnego w reformerach rurowych [86].

Kształtki katalizatorów pokazano na rys. 4. Ich zalety eksploatacyjne to:

- rozwinięta powierzchnia geometryczna, w konsekwencji efektywny transport ciepła do katalizatora, wysoka aktywność i niska temperatura ścian rur,

- bardzo wysoka wytrzymałość mechaniczna, niskie pylenie,
- zoptymalizowane wymiary ziaren pozwalające na jednorodne załadowanie rur.

Ostatnio wprowadzonym na rynek produktem INS jest katalizator typu Ni/CaO-Al_2O_3 w formie 7-otworowych cylindrów z wyżłobieniami i wypukłymi podstawami, o symbolu G-0217-7H/C. Kształtki katalizatora przedstawiono na rys. 5.



Rys. 5. Kształtki katalizatora G-0217-7H/C.

Ich zastosowanie stwarza możliwości:

- poprawy parametrów wytrzymałościowych i odporności katalizatorów na działanie niszczących sił dylatacyjnych w rurach reformerowych,
- zwiększenia aktywności z jednostki objętości złoża (w wyniku większej dla tych katalizatorów powierzchni złoża),
- poprawy właściwości hydraulicznych – obniżenia oporów przepływu przez złoże,
- radykalnej poprawy odporności katalizatorów na zawęglanie.

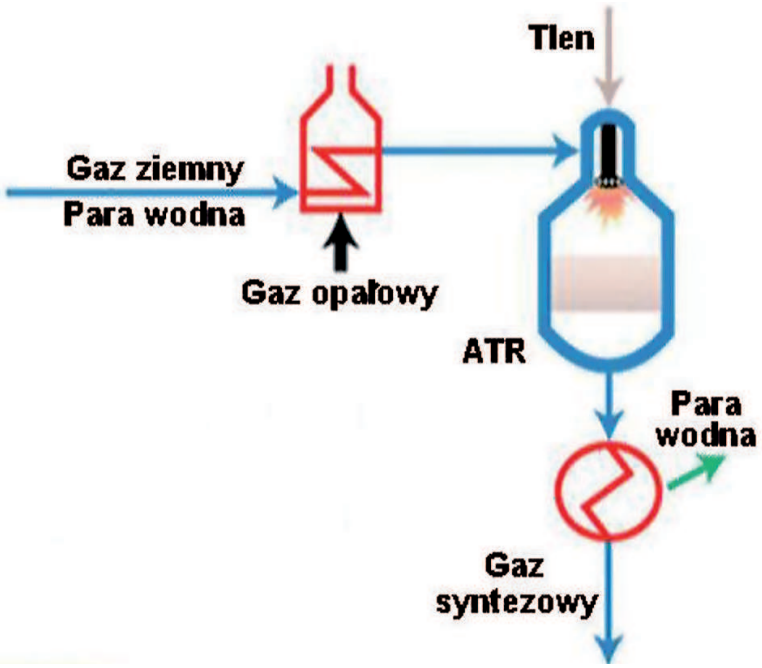
Po konwersji rurowej w gazie pozostaje jeszcze ~10% nieprzereagowanego metanu. Wprowadzenie dopalania w wyższej temperaturze, z dodatkiem tlenu lub powietrza, pozwala obniżyć zawartość metanu w surowym gazie syntezowym do 0,4-0,2 % [17].

Dopalacz (reforming II^o) wypełniony jest warstwą katalizatora na nośniku ceramicznym typu Ni/Al_2O_3 o mniejszej zawartości NiO (min 10,5%), wytwarzanego w analogicznych kształtkach o symbolach G-0110, G-0110-7H, G-0110-7H/C [30]. Katalizatory te mogą pracować w temperaturach 900-1300^{o}C, pod ciśnieniem 4 MPa, przy stosunku H_2O:C ^{3} 1 [87]. Ich zalety eksploatacyjne to:

- rozwinięta powierzchnia geometryczna, wysoka aktywność,
- bardzo wysoka wytrzymałość mechaniczna, niskie pylenie,
- zoptymalizowane wymiary ziaren, jednorodny przepływ przez złoże, niskie opory i małe gradienty temperatur w złożu.

4.2 Reforming autotermiczny (ATR)

W alternatywnym do klasycznego reformingu procesie autotermicznym, ciepło potrzebne do przeprowadzenia reakcji reformingu wytwarza się przez częściowe utlenianie metanu tlenem lub powietrzem wzbogaconym w tlen (w przypadku gazu do syntezy NH_3). Schemat procesu reformingu autotermicznego (ATR) pokazano na rys. 6, natomiast zalety i wady procesu zebrano w tabeli 3.

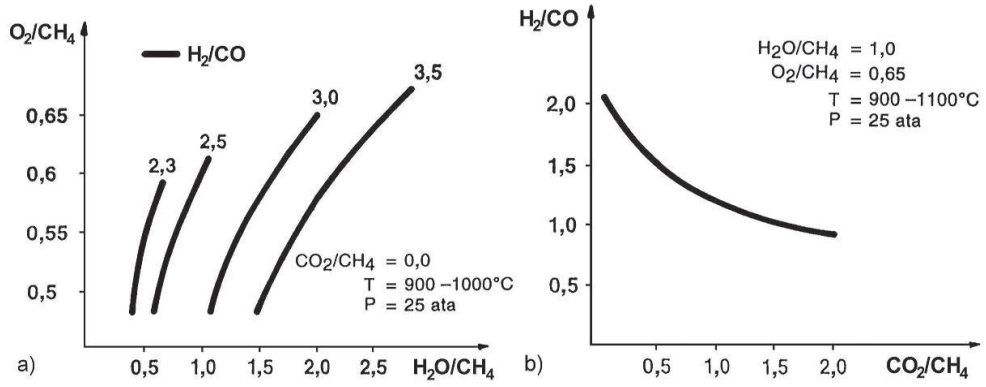


Rys. 6. Schemat reformingu ATR [88].

Tabela 3. Zalety i wady reformingu ATR.

Zalety	Wady
▪ niższy koszt inwestycyjny (nie wymaga rur katalitycznych), mniejsze wymagania materiałowe	▪ konieczność budowa tlenowni (~40 % kosztów instalacji)
▪ mniejszy nadmiar pary wodnej	▪ duże zużycie energii na wytwarzanie tlenu
▪ możliwość regulacji składu gazu syntezowego (stosunku H_2:CO)	
▪ możliwe wyższe ciśnienie procesu (oszczędność energii na sprężaniu gazu syntezowego)	▪ większe ilości CO i CO_2 do usunięcia (przy produkcji H_2 lub H_2 i N_2)
▪ możliwa budowa większych jednostek	
▪ mniejsze koszty eksploatacyjne (stabilność ruchu, niska awaryjność)	

Zastosowanie mieszanin CH_4, H_2O, O_2 i CO_2 w różnych proporcjach pozwala na otrzymanie gazów syntezowych o różnym nadmiarze H_2 w stosunku do CO (rys. 7).

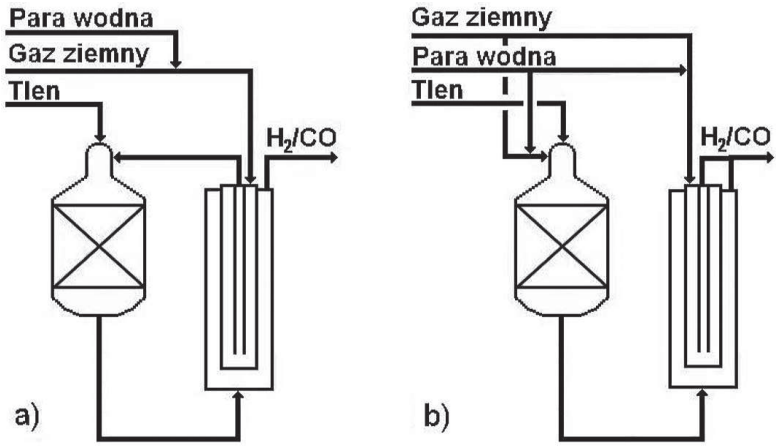


Rys. 7. Zmiany składu produktu procesu ATR. a) wpływ stosunku pary wodnej i tlenu do metanu; b) wpływ stosunku CO_2:CH_4.

4.3 Reforming zintegrowany

Nowością w procesie reformingu jest tzw. dwustopniowy reforming zintegrowany, w którym ciepło gazu po ATR jest wykorzystywane do skonwertowania części surowca w reformerze wymiennikowym GHR (*gas heated reformer*). Pozwala to zwiększyć wydajność oraz sprawność energetyczną wytwórni poprzez zmniejszenie produkcji pary i strat ciepła odprowadzanego ze spalinami, a także zmniejszyć zużycie tlenu, obniżyć koszty inwestycyjne i zmniejszyć emisję CO_2 i NO_x [32].

Proponowane są dwa rozwiązania reformingu zintegrowanego (rys. 8),



Rys. 8. ATR jako źródło ciepła dla reformera typu GHR a) układ szeregowy; b) układ równoległy.

Zalety reformingu zintegrowanego polegają na [17]:

wykorzystaniu ciepła gazu po ATR do ogrzewania reformera GHR,

- obniżeniu strat ciepła w spalinach,
- obniżeniu emisji spalin i NO_x
- zmniejszeniu produkcji pary
- mniejszych kosztach inwestycyjnych (zmniejszenie wymiarów aparatów, cieńsze ścianki rur)

Powstało wiele różnych rozwiązań reaktorów GHR, opisanych w pracach [16,17,89], a technologia reformingu zintegrowanego doczekała się już kilku wdrożeń. Największe perspektywy stwarza rozwiązanie reaktora GHR typu KRES (*Kellogg reforming exchanger system*), w którym reformer pracuje w układzie równoleglym do ATR. Takie rozwiązanie jest wprawdzie mniej korzystne technologicznie (większe stężenie inertów w gazie syntezowym), ale znacznie prostsze konstrukcyjnie i może być zastosowane zarówno przy modernizacji istniejących jak też budowie dużych nowych instalacji [32].

W reformerach typu KRES proces reformingu jest prowadzony pod ciśnieniem 3–4 MPa, w zakresie temperatur 450–900°C i przy stosunku H_2O/C wynoszącym 2–6, na katalizatorze umieszczonym w cienkich rurach o średnicy 25–50 mm. Obciążenie katalizatora gazem jest ok. 3-krotnie mniejsze niż w klasycznych reformerach. Warunki pracy w reformerach GHR wymuszają zastosowanie katalizatorów o innych parametrach (kształcie) niż dotychczas produkowane [32]. Nawet przy podobnych właściwościach masy katalizatora, sposób ich uformowania powinien zapewniać wysoką porowatość i niskie opory złoża katalizatora oraz wyższą aktywność z jednostki objętości złoża w wyniku zwiększenia powierzchni geometrycznej. Istotną cechą takich katalizatorów musi być również wysoka odporność na zawęglanie, bo w gazach kierowanych do reaktorów GHR nie można obniżyć całkowitego stosunku H_2O/C poniżej 2,0, ze względu na zagrożenie korozją typu rozpylania metalu (*metal dusting*) [90,91].

W INS opracowano podstawy technologii katalizatorów do GHR z rurami o małej średnicy, na niskopowierzchniowym, wysokoporowatym nośniku wysokoglinowym: w kształcie pierś-

cieni Raschiga, o średnicach (i wysokościach) ok. 6 i 8 mm i średnicach otworów odpowiednio 2,5 i 3,5 mm, oraz w kształcie cylindrów z czterema przegrodami (rozetki), o średnicy 11 mm i wysokości 8,5 mm [32]. Katalizatory do reaktorów GHR pokazano na rys. 9.

Rys. 9. Katalizatory do reaktorów GHR [32].

Otrzymano katalizatory o dobrych właściwościach tekstualno-wytrzymałościowych, wysokiej aktywności liczonej na jednostkę powierzchni geometrycznej ziaren, zbliżonej do aktywności klasycznego katalizatora parowego reformingu. Aktywności z jednostki objętości złoża nowych katalizatorów są zdecydowanie wyższe dzięki zwiększeniu powierzchni geometrycznej. Opory przepływu są stosunkowo małe, szczególnie dla katalizatora w formie rozetek. Współczynniki transportu ciepła dla katalizatorów w formie pierścieni Raschiga są zbliżone do współczynników dla klasycznych katalizatorów reformingu. Można oczekiwać dużej stabilności właściwości wytrzymałościowych i katalitycznych katalizatorów w warunkach eksploatacji.

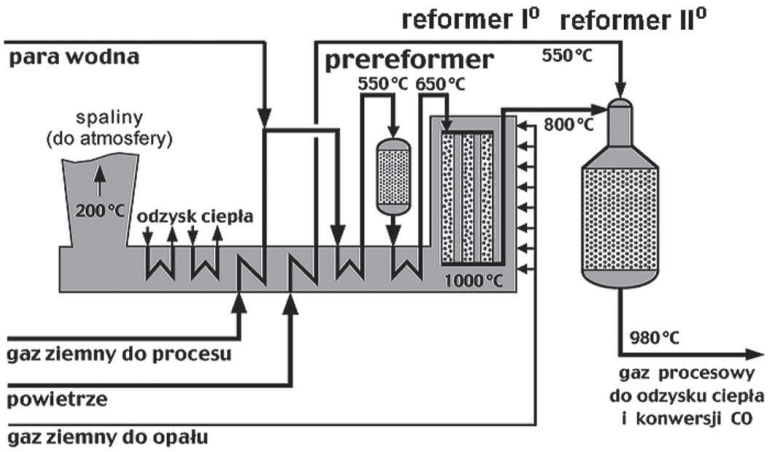
Brak jest bliższych informacji o stosowanych katalizatorach GHR, bo nie znajdują się one w ofercie największych producentów katalizatorów reformingu, chociaż wiadomo, że są przez nich wytwarzane (np. Süd Chemie, Haldor Topsøe, Johnson&Matthey). Katalizatory dla GHR nie są jeszcze stosowane w Polsce, ale wydają się przyszłością katalizatorów parowego reformingu [32].

4.4 Prereforming

Prereforming to nowy proces katalityczny uzupełniający instalacje parowego reformingu. W reaktorze adiabatycznym zachodzi pełna konwersja wyższych węglowodorów oraz całkowite usunięcie siarki z surowca. Wprowadzenie prereformingu ogranicza niebezpieczeństwo tworzenia się depozytu węglowego w reformingu rurowym [19]. Schemat przykładowej instalacji z prereformingiem pokazano na rys. 10.

Proces prereformingu można zastosować w każdej wytwórni gazów syntezowych i dla każdego rodzaju surowca: od gazu ziemnego do nafty zawierającej duże ilości aromatów. Proces jest prowadzony na specjalnych katalizatorach niklowych w temperaturach 350-650^{o}C, w zakresie ciśnień 2-4 MPa. Według informacji firmowych, minimalne stosunki H_2O/C wynoszą: 0,3 – dla gazu ziemnego i 1,8 – dla wyższych węglowodorów i są znacznie niższe od stosowanych w klasycznym procesie parowego reformingu. Obciążenia katalizatorów gazem są od 3 do 5 razy większe od stosowanych w reformerach rurowych. Gazy wylotowe z prereformera, których skład jest zbliżony do równowagowego, po ewentualnym podgrzaniu, kierowane są do reformera rurowego lub do katalitycznego półspalania.

Dzięki wprowadzeniu prereformingu, w reformerze proces prowadzi się przy niższych stosunkach para/węglowodór i przy wyższej temperaturze, przez co zwiększa się wydajność instalacji, a także przedłuża czas pracy katalizatora [92].



Rys. 10. Schemat instalacji reformingu parowego z prereformingiem.

Katalizatory niklowe prereformingu muszą spełniać specjalne wymagania [93]. Powinny mieć następujące cechy:

- wysoką zawartość (50-70% wag.) i wysoką dyspersję niklu zapewniającą wysoką aktywność w niskich temperaturach i wysoką zdolność adsorpcyjną względem siarki,
- dużą porowatość dla uzyskania dostępności powierzchni wewnętrznej,
- stabilną aktywność przez cały czas eksploatacji (2-3 lata),
- odpowiednie właściwości wytrzymałościowe
- wysoką odporność na zawęglanie [93,94].

W INS opracowano receptury i podstawy technologii dwóch typów katalizatorów prereformingu: impregnowanego i z prekursora strącanego.

Katalizator typu impregnowanego zawierający >20% NiO otrzymano na tlenku glinu z odpowiednimi dodatkami o powierzchni 10-15 m^2/g i porowatości ~70%, wytwarzanego z prekursora otrzymanego na drodze szybkiej kalcynacji gibsytu. Nośnik formowano na talerzu granulacyjnym w kulki o średnicy 4-6 mm, uwadniano, suszono i prażono w wysokich temperaturach, a następnie impregnowano ~~go~~ roztworem azotanu niklu(II).

Prekursorem katalizatora strącanego była masa Ni-Al o wysokiej zawartości (~70%) NiO z odpowiednimi dodatkami. Wytrącony osad po odmyciu i wysuszeniu, redukowano, pasywowano i granulowano w pastylki o wymiarach 5*5 mm. Katalizator zawierał ³65% NiO.

Porównanie właściwości mechanicznych, teksturalnych, aktywności, stabilności i odporności na zwęglanie tych katalizatorów, wypada korzystnie wobec ich odpowiedników zagranicznych [93].

Podsumowanie

Względy ekonomiczne powodują, że w praktyce przemysłowej jedynym stosowanym metalem, składnikiem aktywnym katalizatorów procesów otrzymywania gazów syntezowych i wodoru, jest nikiel. Ze względu na różne warunki prowadzenia poszczególnych procesów, katalizatory w nich wykorzystywane muszą mieć zróżnicowane kształty i właściwości oraz różną zawartość niklu.

Jedynym w Polsce producentem katalizatorów jest INS w Puławach. Oferta handlowa jest bardzo bogata, obejmuje różne odmiany katalizatorów przeznaczone do poszczególnych zastosowań. Wytwarzane w INS katalizatory o bardzo wysokiej jakości, są stale dostosowywane do nowych potrzeb pojawiających się w przemyśle wykorzystującym gazy syntezowe i wodór. Wysoką jakość tych katalizatorów potwierdzają liczne kontrakty eksportowe.

Literatura

[1] J.R. Rostrup-Nielsen, in *Catalysis - Science and Technology*, (J.R. Anderson, M. Boudart, Eds.), Vol. 5, Springer Verlag, Berlin, 1984, p. 1
[2] *Catalyst Handbook*, (M.V. Twigg, Ed.), Wolfe London 1989
[3] J. Molenda, *Gaz ziemny*, WNT, Warszawa 1993
[4] Chung-Chieng A. Laia, D.E. Dietrich, M.J. Bowman, *Top. Catal*., **32** (2005) 95
[5] R. Kikuchi, *Environ. Develop. Sustain*., **6** (2004) 453
[6] W. Warowny, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, **3** (2001) 88
[7] O. Bicakova, P. Straka, *Int. J. Hydr. Energy*, **37** (2012) 11563
[8] J.N. Armor, *Appl. Catal. A: Gen*., **176** (1999) 159
[9] M. Balat, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33** (2008) 4013
[10] U. Sahaym, M.G. Norton, *J. Mater. Sci*., **43** (2008) 5395
[11] P. Olszowiec, *Energetyka i Ekologia*, Grudzień 2005, 865 (www.e-energetyka.pl)
[12] D. Das, T.N. Veziroglu, *Int. J. Hydr. Energy*, **26** (2001) 13
[13] J. Surygała, *Wodór jako paliwo*, WNT Warszawa, 2008
[14] P. Chen, M. Zhu, *Mater. Today*, **11** (DEC 2008) 36
[15] I.P. Jain, Pragya Jain, Ankur Jain, *J. Alloys Comp*., **503** (2010) 303
[16] M. Appl, *Ammonia, Methanol, Hydrogen, Carbon Monoxide Modern Production Technologies*, British Sulphur Publishing, 1997
[17] T. Borowiecki, A. Gołębiowski, B. Skowroński, *Przem. Chem*., **77** (1998) 128
[18] T. Borowiecki, A. Gołębiowski, *Przem. Chem*., **82** (2003) 812
[19] T. Borowiecki, *Przem. Chem*., **85** (2006) 699
[20] E. Tracz, R. Scholz, T. Borowiecki, *Appl. Catal*., **66** (1990) 133
[21] P.E. Nolan, M.J. Schabel, D.C. Lynch, A.H. Cutler, *Carbon*, **33** (1995) 79
[22] J.R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal*., **31** (1973) 173
[23] E. Kikuchi, S. Tanaka, Y. Yamazaki, Y. Morita, *Bull. Jap. Petrol Institute*, **16** (1974) 95
[24] J.R. Rostrup-Nielsen, J-H. Bak Hansen, *J. Catal*., **144** (1993) 38
[25] I. Alstrup, B.S. Clausen, C. Olsen, R.H.H. Smits, J.R. Rostrup-Nielsen, in *Natural Gas Conversion V*, (A. Parmaliana et al., Eds.), Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 119, Elsevier, Amsterdam, 1998, p. 5
[26] D.L. Trimm, *Catal. Today*, **49** (1999) 3
[27] T. Borowiecki, J. Ryczkowski, *Promoters of the catalysts for methane conversion into synthesis gases*, in: F*ocus on Catalysis Research*, (L.P. Bevy, Ed.) Nova Science Publihers, Inc., USA, 2006, Chapter 5, p.101
[28] B. Grzybowska-Świerkosz, *Elementy Katalizy Heterogenicznej*, PWN Warszawa 1993
[29] B.E. Koel, J. Kim, *Promoters and Poisons*, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (G. Ertl, H. Knozinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Eds.), 2nd Edition, VCH Verlag, Weinheim 2008, Vol. 2, p.1593
[30] A. Gołębiowski, P. Kowalik, K. Stołecki, R. Narowski, J. Kruk, U. Prokop, Z. Mordecka, M. Dmoch, J. Jesiołowski, Z. Śpiewak, *Przem. Chem*., **88** (2009) 1284
[31] U. Prokop, A. Gołębiowski, T. Borowiecki, K. Stołecki, J. Jesiołowski, *Przem. Chem*., **86** (2007) 617
[32] U. Prokop, E. Franczyk, W. Wróbel, A. Gołębiowski, T. Borowiecki, *Przem. Chem*., **88** (2009) 1292
[33] T. Borowiecki, K. Stołecki, M. Pańczyk, A. Gołębiowski, J. Ryczkowski, *Przem. Chem*., **90** (2011) 92
[34] A. Lewicki, T. Paryjczak, W.K. Jóźwiak, *Wiad. Chem*., **56** (2002) 280
[35] T. Borowiecki, Promotory katalizatorów reformingu parowego węglowodorów, Spotkanie producentów i użytkowników katalizatorów, Ustka, 15-17 październik 2002
[36] S.P.S.Andrews, *I&EC Prod. Res. Dev*., **8** (1969) 321
[37] J.R. Rostrup-Nielsen, *Steam Reforming Catalyst*, Teknisk Forlag, 1975
[38] A. Gołębiowski, K. Stołecki, U. Prokop, A. Kuśmierowska, T. Borowiecki, A. Denis, Cz. Sikorska, *React. Kinet. Catal. Lett*., **82** (2004) 179
[39] K. Kochloefl, *Steam Reforming*, in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, Eds.), Vol. 4; Wiley-VCH: Weinheim, 1997, p. 1819
[40] Z.L. Zhang, X.E. Verykios, *Catal. Today*, **21** (1994) 589
[41] C.E. Quincoces, S. Dicundo, A.M. Alvarez, M.G. Gonzalez, *Mater. Lett*., **50** (2001) 21
[42] Z. Hou, O. Yokota, T. Tanaka, T. Yashima, *Appl. Catal. A: Gen*., **253** (2003) 381
[43] A. Gołębiowski, T. Borowiecki, dane niepublikowane
[44] T. Borowiecki, A. Gołębiowski, K. Stołecki, Proc. 7th Symp. Heterog. Catal.; Bourgas, (1991) 199

[45] W.W. Wiesielow, T.A. Levaniuk, P.S. Pilipienko, N.T. Meszenko, w *Naucznyje Osnovy Katalityczeskoj konversji Uglevodorodov*, Naukova Dumka, Kijev, (1977), p. 84
[46] H. Schaper, E.B.M. Doesburg, L.L. van Reijen, *Appl. Catal*., **7** (1983) 211
[47] H. Arai, M. Machida, *Appl. Catal. A: Gen*., **138** (1996) 161
[48] K.B. Mok, J.R.H. Ross, R.M. Sambrook, in: *Preparation of Catalysts III*, (G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs, Eds.), *Stud. Surf. Sci. Catal*., Vol. 16, Elsevier, Amsterdam, 1983, p. 291
[49] B.L. Su, S.D. Guo, in *Catalysts Deactivation 1999* (B. Delmon, G.F. Froment, Eds.), *Stud. Surf. Sci. Catal*., Vol. 126, Elsevier, Amsterdam, 1999, 325
[50] Q. Zhuang, Y. Qin, L. Chang, *Appl. Catal*., **70** (1991) 1
[51] B. Su - EuropaCat II, Maastricht 1995, S6 P56, 501
[52] T. Borowiecki, A. Gołębiowski, J. Ryczkowski, B. Stasińska, in *Natural Gas Conversion V* (A. Parmaliana et al., Eds.), *Stud. Surf. Sci. Catal*., Vol. 119, Elsevier, Amsterdam, 1998, p. 711
[53] C.E. Quincoces, S. Perez de Vargas, M.G. Gonzalez, *Stud. Surf. Sci. Catal*., **130D** (2000) 3681
[54] T. Borowiecki, W. Gac, A. Denis, *Appl. Catal. A: Gen*., **270** (2004) 27
[55] T. Borowiecki, A. Gołębiowski, B. Stasińska, *Appl. Catal. A: Gen*., **153** (1997) 141
[56] S.S. Maluf, E.M. Assaf, *Fuel*, **88** (2009) 1547
[57] T. Borowiecki, A. Gołębiowski, *Catal. Lett*., **25** (1994) 309
[58] J.S. Choi, K.I. Moon, Y.G. Kim et al., *Catal. Lett*., **52** (1998) 43
[59] T. Xiao, Th. Suhartanto, A.P.E. York, J. Sloan, M.L.H. Green, *Appl. Catal. A: Gen*., **253** (2003) 225
[60] T. Borowiecki, A. Machocki, in *Catalyst Deactivation 1999*, (B. Delmon, G.F. Froment, Eds.), *Stud. Surf. Sci. Catal*., Vol. 126, Elsevier, Amsterdam, 1999, p. 435
[61] M.G. Gonzalez i in., *Ads. Sci. Technol*., **18** (2000) 541
[62] C.E. Quincoces, S. P. de Vargas, P. Grange, M.G. Gonzalez, *Mater. Lett*., **56** (2002) 698
[63] G. Giecko, Praca doktorska, UMCS Lublin, 2002.
[64] T.C. Xiao, T. Suhartanto, A.P.E. York, M.L.H. Green, *Chem. Res. Chinese Univ*., **20** (2004) 470
[65] S-H. Seok, S.H. Han, J.S. Lee, *Appl. Catal. A: Gen*., **215** (2001) 31
[66] S-H. Seok, S.H. Choi, E.D. Park, S.H. Han, J.S. Lee, *J. Catal*., **209** (2002) 6
[67] E. Nikolla, J.W. Schwank, S. Linic, *J. Catal*, **250** (2007) 85
[68] Z.Y. Hou, O. Yokota, T. Tanaka, T. Yashima, *Appl. Surf. Sci*., **233** (2004) 58
[69] N.N. Nichio, M.L. Casella, G.F. Santori, E.N. Ponzi, O.A. Ferretti, *Catal. Today*, **61** (2000) 231
[70] Y-H. Chin, D.L. King, H-S. Roh, Y. Wang, S.M. Heald, *J. Catal*., **244** (2006) 153
[71] A.M. Molenbroek, J.K. Norskov, B.S. Clausen, *J. Phys Chem. B*, **105** (2001) 5450
[72] H. Jeong, M. Kang, *Appl. Catal. B: Environ*., **95** (2010) 446
[73] N.V. Parizotto, K.O. Rocha i in., *Appl. Catal. A: Gen*., **330** (2007) 12
[74] J. Barcicki, D. Nazimek, W. Grzegorczyk, T. Borowiecki, A. Denis, *Pol. J. Chem*, **55** (1981) 1839
[75] E. Castro Luna, A.M. Becerra, M.I. Dimitrijewits, *React. Kinet. Catal. Lett*., **67** (1999) 247
[76] M. Narunnabi, S. Kado, K. Suzuki, K-I. Fujimoto, K. Kunimori, K. Tomishige, *Catal. Comm*., **7** 2006) 488
[77] Z. Hou, T. Yashima, *Catal. Lett*., **89** (2003) 193
[78] Y. Wang, Y.H. Chin, R.T. Rozmiarek, B.R. Johnson, Y. Gao, J. Watson, A.Y.L. Tonkovich, D.P. Vander Wiel, *Catal. Today*, **98** (2004) 575
[79] Z. Hou, P. Chen, H. Fang, X. Zheng, T. Yashima, *Int. J. Hydrog. Energy*, **31** (2006) 555
[80] Y.G. Chen, K. Tomishige, K. Yokoyama, K. Fujimoto, *Appl. Catal. A: Gen*., **165** (1997) 335
[81] A.K. Avci, D.L. Trimm, Z.I. Onsan, A.E. Aksoylu, *Appl. Catal. A: Gen*., **258** (2004) 235
[82] K. Tomishige, *J. Japan Petrol. Inst*., **50** (2007) 287
[83] T. Borowiecki, A. Denis, M. Pańczyk, W. Gac, K. Stołecki, *Pol. J. Chem*., **82** (20080 1733
[84] L. Wang, K. Murata, M. Inaba, *Appl. Catal. A: Gen*., **257** (2004) 43
[85] L. Wang, K. Murata, M. Inaba, *Appl. Catal. A: Gen*., **358** (2009) 264
[86] Karta produktowa INS Puławy G-0117[1].pdf
[87] Karta produktowa INS Puławy G-0110, G-0105-7H[1].pdf
[88] http://images.pennnet.com/articles/ogj/thm/th_91187.gif
[89] T. Borowiecki, J. Ryczkowski, *Pol. J. Chem. Technol*., **7** (2005) 22
[90] Anon. *Nitrogen & Methanol*, 2003, nr. 266, 33
[91] H.J. Grabke, Materials and Corrosion, **54** (2003) 736
[92] F. Arena, G. Trunfio, E. Alongi, D. Branca, A. Parmaliana, *Appl. Catal. A: Gen*., **266** (2004) 155
[93] T. Borowiecki, A. Gołębiowski, *Przem. Chem*., **85** (2006) 802
[94] Projekt badawczy KBN, nr. 3T09B 011 14, INS Puławy, 2001

MONIKA PAŃCZYK, TADEUSZ BOROWIECKI

Zakład Technologii Chemicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Pl. M. Curie-Skłodowskiej, 20-031 Lublin
monika.panczyk@poczta.umcs.lublin.pl

Rozdział 15

OTRZYMYWANIE I ZASTOSOWANIE GAZU SYNTEZOWEGO

1. Wprowadzenie

Czysta energia i alternatywne źródła energii są obecnie głównymi tematami badań w zakresie zrównoważonego rozwoju energetycznego świata. Spośród wielu dyskutowanych rozwiązań jednymi z najważniejszych są produkcja wodoru i gazu syntezowego (syngazu) jak również technologie ich oczyszczania i przetwarzania w celu wykorzystania jako paliw w ogniwach paliwowych [1]. Technologie oparte na wodorze czy gazie syntezowym mogą wykorzystywać energię w sposób bardziej wydajny, dostarczać ultra czystych paliw, eliminować emisję zanieczyszczeń oraz znacząco ograniczyć emisję gazów cieplarnianych do atmosfery, w szczególności dwutlenku węgla. Dla przykładu, w procesie IGCC (*Integrated Gasification Combined Cycle - technologia bloku gazowo-parowego ze zintegrowanym zgazowaniem paliwa*) wykorzystanie gazu syntezowego pozwala na bardziej wydajną produkcję energii elektrycznej (sprawność 45-55 %, przy 25-35 % w konwencjonalnych elektrowniach węglowych) oraz ograniczenia zagrożeń dla środowiska [2]. Innym przykładem efektywnego wykorzystania energii zawartej w paliwie (wodór lub paliwo bogate wodór np. gaz syntezowy) są wysokotemperaturowe ogniwa paliwowe ze stałym elektrolitem tlenkowym SOFC *(Solid Oxide Fuel Cell)* czy ze stopionym węglanem MCFC *(Molten Carbonate Fuel Cell)*, w których sprawności przekraczają 60% [3,4]. Gaz syntezowy pozyskany z różnych surowców zawierających węgiel (węgiel kamienny, brunatny, biomasa, gaz ziemny, ropa naftowa) jest wykorzystywany do produkcji bardzo czystych paliw silników spalinowych [5].

Zagospodarowanie odpadowego CO_2 stało się problemem globalnym ze względu na konieczność kontroli emisji gazów cieplarnianych. Zastosowanie CO_2 w przemysłowych procesach reformingu węglowodorów pozwala na uzyskanie gazu syntezowego o niskim stosunku H_2/CO odpowiednim do syntezy metanolu czy syntezy Fischera-Tropscha [6]. Stwarza to więc możliwość częściowej utylizacji dwutlenku węgla i ograniczenia jego emisji do atmosfery.

Produkcja gazu syntezowego należy do najważniejszych procesów technologicznych wielkiej syntezy. Gaz syntezowy jest surowcem do produkcji m.in. amoniaku, metanolu, wodoru do

procesów petrochemicznych czy szeregu innych produktów z mieszaniny CO + H_2. Obserwowany w ostatnich latach wzrost zainteresowania tzw. „chemią C_1" (przemian prostych molekuł zawierających jeden atom węgla w złożone cząsteczki organiczne) wynika, m.in. z opracowania przez koncerny chemiczne nowych technologii wykorzystujących gaz syntezowy [5,7].

Gaz syntezowy otrzymywany z gazu ziemnego jest podstawowym półproduktem dla niemal całej światowej produkcji metanolu, a zatem i produktów pochodnych, takich jak aldehyd mrówkowy (HCOH), eter metylo-tert-butylowy (MTBE), estry metylowe i inne, do syntezy aldehydów i alkoholi oraz do syntezy węglowodorów w procesach GTL (G*as-To-Liquid)* [8,9].

Na wykorzystaniu wodoru otrzymanego z gazu syntezowego oparta jest prawie cała produkcja amoniaku, a w konsekwencji przemysł związków azotowych (NH_3, HNO_3, azotany, nawozy azotowe, mocznik i inne), procesy uwodornienia wielu związków organicznych i szereg innych. Szybki rozwój wodorowych procesów rafineryjnych, związany ze wzrostem wymagań ekologicznych stawianym produktom naftowym (coraz dokładniejsze hydroodsiarczanie benzyn, olejów napędowych, olejów opałowych i innych) oraz koniecznością pogłębionego przerobu ropy naftowej (hydrokraking ciężkich frakcji i inne), sprawia, że w zakładach przerobu ropy naftowej pojawia się deficyt wodoru, niemożliwy do zaspokojenia przez wodór pozyskiwany dotychczas tylko w procesie katalitycznego reformingu benzyn. Reforming parowy węglowodorów (metanu, frakcji C_3-C_4 tzw. gazu płynnego lub pozostałości ropnych) umożliwia zaspokojenie tych potrzeb przez wykorzystanie wodoru uzyskanego z gazu syntezowego [9].

W chwili obecnej przemysłowa produkcja gazu syntezowego opiera się głównie na wykorzystaniu paliw kopalnych [11]. Paliwa kopalne są co prawda nieodnawialnym źródłem energii, jednak względy ekonomiczne przemawiają za ich wykorzystaniem w ciągu najbliższych 20 lat. Nie można także wykluczyć, że będą miały istotny udział w produkcji gazu syntezowego przez następne 50 lat (np. hydraty metanu) [1].

2. Chemiczne podstawy otrzymywania gazu syntezowego

Gaz syntezowy jest mieszaniną tlenku węgla, wodoru i dwutlenku węgla. Skład ilościowy poszczególnych składników jest zmienny i określany przez dobór parametrów procesu otrzymywania oraz rodzaj surowca. Gaz syntezowy może być otrzymywany z gazowych i ciekłych węglowodorów jak również alkoholi i węglowodanów. Substraty te są przerabiane w procesach reformingu parowego SR *(Steam Reforming)*, reformingu z CO_2, katalitycznego częściowego utleniania CPO *(Catalytic Patial Oxidation)* czy reformingu autotermicznego ATR *(Autothermal Reforming)*. W przypadku wykorzystywania stałych substratów jak np. węgiel kamienny, brunatny, koks czy biomasa stosuje się różnorodne procesy zgazowania oparte na endotermicznym zgazowywaniu parowym i egzotermicznym utlenianiu, które zapewnia produkcję ciepła *in situ* dla podtrzymania przebiegu reakcji.

Poniżej przedstawiono możliwe reakcje chemiczne prowadzące do uzyskania gazu syntezowego. Większość z nich wymaga stosowania odpowiedniego katalizatora i odpowiednio dobranych warunków prowadzenia procesu: reakcje (1) – (11). Niektóre są niepożądane i dąży się do ich eliminacji przez dobór warunków reakcji, katalizatorów i promotorów: reakcje (12) – (14).

- Reforming parowy

$$CH_4 + H_2O = CO + \mathbf{3}H_2\,,\ \Delta H = 206\ kJ/\text{mol} \qquad (1)$$

$$C_mH_n + mH_2O = mCO + (m + n/2)H_2,\ \Delta H = -1175\ kJ/mol \text{ dla } n\text{-}C_7H_{16} \qquad (2)$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2,\ \Delta H = 41\ kJ/mol \qquad (3)$$

- Reforming z CO_2

$$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2,\ \Delta H = -247\ kJ/mol \qquad (4)$$

● Reforming autotermiczny

$CH_4 + 1{,}5O_2 = CO + 2H_2O,\ \Delta H = 520\ kJ/mol$ (5)

$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2,\ \Delta H = -206\ kJ/mol$ (1)

$CO + H_2O = CO_2 + H_2,\ \Delta H = 41\ kJ/mol$ (3)

● Katalityczne częściowe utlenianie

$CH_4 + 0{,}5O_2 = CO + 2H_2,\ \Delta H = 38\ kJ/mol$ (6)

● Zgazowanie węgla

$C + H_2O = CO + H_2$ (7)

$C + O_2 = CO_2$ (8)

$C + 0{,}5O_2 = CO$ (9)

$C + CO_2 = 2CO$ (10)

● *Konwersja parowa tlenku węgla (WGS - Water-Gas Shift*)

$CO + H_2O = CO_2 + H_2$ (3)

$CO_2 + H_2 = CO + H2O$ (RWGS - *Reverse Water-Gas Shift*,) (11)

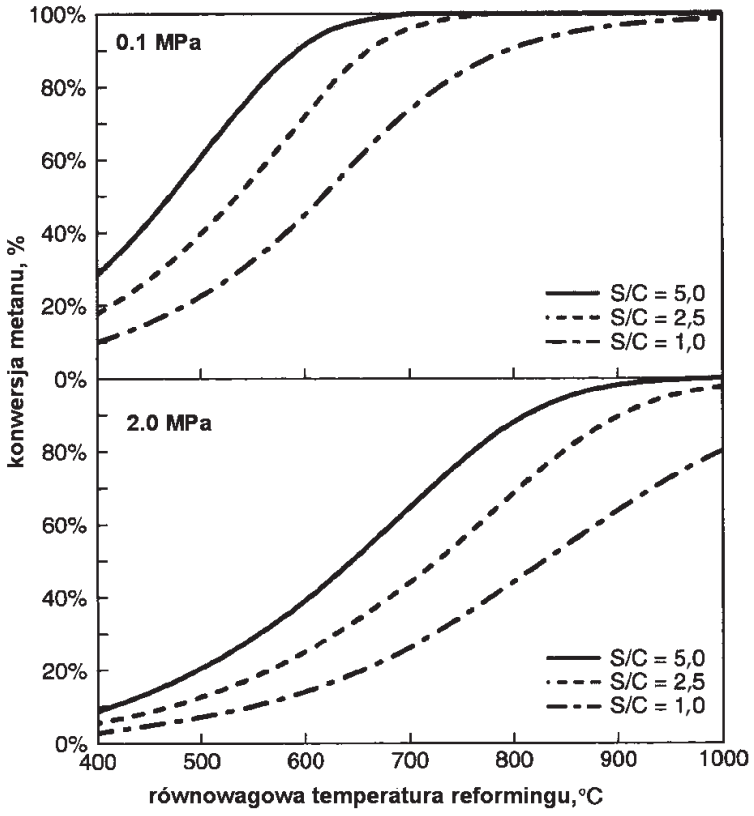
● Tworzenie depozytu węglowego

$CH_4 = C + 2H_2,\ \Delta H = -75\ kJ/mol$ (12)

$2CO = C + CO_2,\ \Delta H + 172\ kJ/mol$ (13)

$CO + H_2 = C + H_2O,\ \Delta H + 131\ kJ/mol$ (14)

Reforming parowy węglowodorów prowadzony z użyciem katalizatorów niklowych jest obecnie najważniejszym źródłem gazu syntezowego i wodoru [11,12]. Uzyskuje się w ten spo-



Rys. 1. Stopień konwersji metanu w zależności od warunków prowadzenia procesu [13].

sób gaz o stosunku $H_2/CO \geq 3$. Para może być zastąpiona dwutlenkiem węgla dając w rezultacie gaz o stosunku H_2/CO bliskim jedności. Stosunek wodoru do tlenku węgla może być dodatkowo regulowany w reakcji konwersji tlenku węgla z parą wodną WGS (*Water-Gas Shift*).

Reakcje reformingu parowego (1), (2) i reformingu z CO_2 (4) są silnie endotermiczne; dodatkowo w wyniku ich przebiegu dochodzi do zwiększenia objętości mieszaniny i tym samym wzrostu ciśnienia. Uwarunkowania termodynamiczne sugerują stosowanie wysokich temperatur i jednocześnie niskich ciśnień w celu przesunięcia stanu równowagi reakcji w kierunku produktów. Rys. 1 przedstawia typową zależność stopnia konwersji metanu w reakcji z parą wodną w funkcji temperatury, ciśnienia oraz stosunku reagentów, $S/C = H_2O/CH_4$.

Nowoczesne instalacje produkcji wodoru są zaprojektowane do pracy przy niskich stosunkach H_2O/CH_4, pomimo możliwości uzyskania wyższych stopni przereagowania metanu w łagodniejszych warunkach ciśnienia i temperatury przy wyższych stosunkach (np. 4-5 molekuł wody na atom C). Jest to związane z tym, że dla niskich wartości H_2O/CH_4 (typowo $\leq 2,5$) można zmniejszyć całkowity przepływ masy i dzięki temu zmniejszyć rozmiary urządzeń i zredukować koszty operacyjne [14,15]. Stosowanie niskich ciśnień jest ponadto niekorzystne ekonomicznie ze względu na konieczność dodatkowego sprężania gazu syntezowego w dalszych etapach procesów. Stosowanie wysokich temperatur w celu dostarczenia odpowiedniej ilości ciepła dla reakcji powoduje, że bilans energetyczny procesu jest ujemny.

Reforming autotermiczny (ATR) jest odmianą reformingu parowego w którym ciepło potrzebne do konwersji jest wytwarzane bezpośrednio w reaktorze ze złożem katalizatora niklowego. Biegną w nim reakcje częściowego spalania metanu (5), (6) dostarczające ciepła niezbędnego do przebiegu endotermicznej reakcji konwersji pozostałego metanu z parą wodną (1). Niezależnie od tych reakcji w reaktorze zachodzą również przemiany, których produktem jest CO_2, na przykład konwersja tlenku węgla z parą wodną oraz całkowite spalanie metanu.

W przemyśle proces prowadzony jest w warunkach podobnych (temperatura, ciśnienie, katalizator) jak reforming parowy. Zasadnicze różnice tkwią w konstrukcji reaktora. Reaktorem jest tu jednokomorowy aparat o dużej objętości strefy reakcji, wykonany z ceramicznych materiałów ognioodpornych. Reformer autotermiczny jest względnie prostym urządzeniem ze specjalnie zaprojektowanym palnikiem i złożem katalizatora [16]. Niezależnie od odmiennej konstrukcji reaktora skład gazu syntezowego jest determinowany równowagą termodynamiczną określaną temperaturą gazów wylotowych, która, z kolei, jest określana przez adiabatyczny bilans ciepła w reaktorze [13].

W procesach częściowego utleniania katalitycznego (CPO) reagenty są wstępnie mieszane i wprowadzane na złoże katalizatora. Reakcja zachodzi w bezpalnikowym reaktorze na złożu katalizatora [17]. Reakcja CPO wydaje się być optymalnym rozwiązaniem gdyż dostarcza produktu o stosunku H_2/CO równym 2 oraz charakteryzuje się niskim ciepłem reakcji (38 kJ/mol). Jednakże, w praktyce, reakcji CPO towarzyszą reakcje reformingu i WGS co w efekcie prowadzi do uzyskania produktu o składzie determinowanym przez równowagę termodynamiczną (Rys. 1).

Gaz syntezowy może być produkowany przy zastosowaniu częściowego spalania lub gazyfikacji węgla, pozostałości z destylacji ropy naftowej, celulozy czy też biomasy. Proces gazyfikacji zachodzi pod ciśnieniem do 8 MPa, dzięki czemu unika się dodatkowych kosztów kompresji gazu syntezowego. Uzyskiwany gaz wymaga dokładnego oczyszczania i często jest dodatkowo wzbogacany w wodór przez wykorzystanie reakcji WGS. Wymaga on także separacji CO_2, który jest istotnym składnikiem surowego gazu syntezowego otrzymywanego w procesie zgazowania paliw stałych [18].

Reakcja konwersji tlenku węgla z parą wodną (*Water-Gas Shift)* jest bardzo ważnym etapem w przemysłowej produkcji wodoru, amoniaku i innych produktów wykorzystujących gaz syn-

tezowy o stosunku H_2/CO wyższym niż uzyskiwany z procesów reformingu czy zgazowania [19]. Termodynamika reakcji (3), (11) przewiduje, że wzrost zawartości wodoru uzyskuje się przez obniżenie temperatury procesu. Jednakże, aby uzyskać pożądane szybkości reakcji często prowadzi się ją w temperaturach wyższych. Wyróżnia się, zatem co najmniej dwa typy konwersji tlenku węgla z parą wodną (WGS): wysokotemperaturową - HTS *(high temperature shift)* prowadzoną w temperaturach 300–500°C oraz niskotemperaturową - LTS *(low temperature shift)* w temperaturach 210 – 270°C. W obu przypadkach stosowane są katalizatory odpowiednio katalizator żelazowo-chromowy w konwersji wysokotemperaturowej i katalizator miedziowy w konwersji niskotemperaturowej. Równowagowy skład produktów reakcji nie zależy od ciśnienia, dlatego typowo stosuje się ciśnienia rzędu 0,3 – 4 MPa w zależności od wymagań kolejnych etapów przemiany [19].

Reakcjom prowadzącym do gazu syntezowego przebiegającym na katalizatorach towarzyszą niepożądane reakcje tworzenia depozytów węglowych, skutkujące dezaktywacją katalizatora. Szczególnie zagrożone powstawaniem depozytów węglowych są procesy prowadzone przy niskiej zawartości pary wodnej (lub CO_2) w stosunku do surowca. Wyróżnia się kilka rodzajów depozytów węglowych [20,21], np. tzw. depozyt włóknisty który powstaje w wyniku dysocjacji węglowodorów i/lub tlenku węgla na powierzchni katalizatora niklowego. Rozpuszczony węgiel w fazie metalicznej wydziela się na granicy kontaktu krystalitu niklu i nośnika tworząc włókno węglowe (lub nanorurkę) na szczycie którego znajduje się krystalit. Wzrost włókna węglowego niszczy mechanicznie katalizator. Zjawisko to jest bardzo niekorzystne i dąży się do jego eliminacji poprzez dobór odpowiednich promotorów [22-24] czy składu nośnika katalizatora [23]. Możliwe jest również stosowanie częściowej pasywacji katalizatora siarką jak np. w procesie SPARG *(sulfur passivated reforming)* [25].

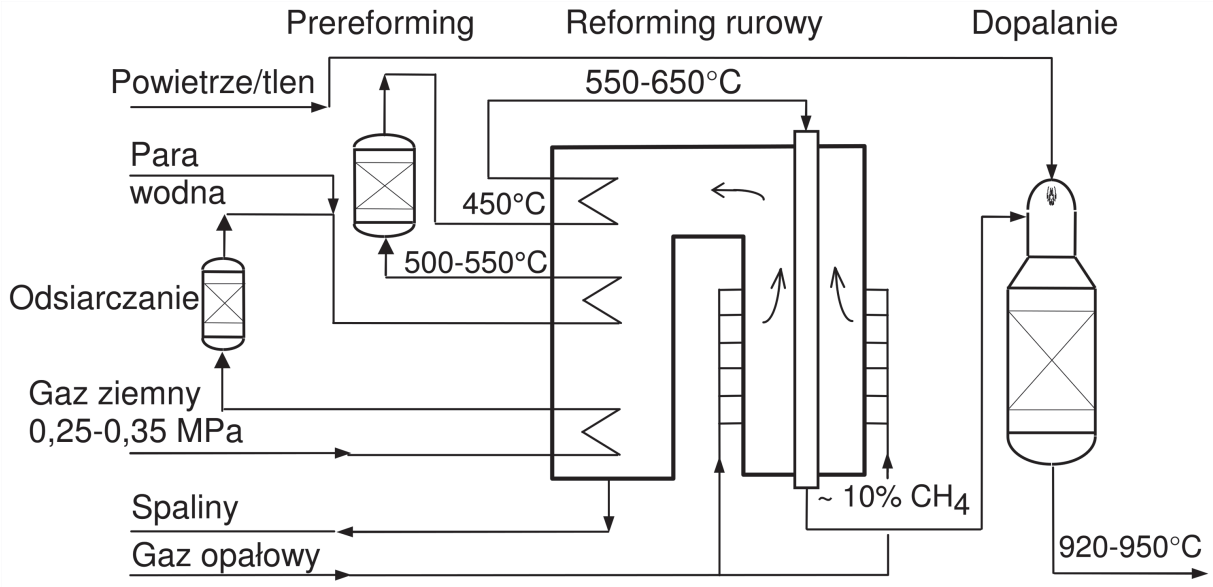
3. Rozwiązania technologiczne stosowane w produkcji gazu syntezowego

a. Reformer rurowy

W przemyśle reakcje reformingu parowego są najczęściej prowadzone w reformerze rurowym w obecności katalizatora niklowego [20]. Katalizator jest umieszczony w rurach (zwykle kilkadziesiąt) biegnących wzdłuż pieca. Zewnętrzna średnica rur wynosi zwykle 10 – 15 cm, zaś ich długość waha się w granicach od 10 do 14 m. Typowe temperatury na wejściu rur reformera wynoszą 550 – 650°C natomiast temperatura gazów opuszczających reformer to 850 – 950°C [20]. Reformery rurowe są projektowane do pracy przy wysokich wartościach przepływu masy (liczby Reynoldsa w zakresie 7500 – 10000). W typowych konstrukcjach rury reformera ogrzewane są przy pomocy palników umieszczonych w komorze pieca, a powstające gorące spaliny kierowane są do sekcji odzysku ciepła [26]. Rysunek 2 przedstawia schemat typowej instalacji do dwustopniowego reformingu parowego obejmującej sekcję odsiarczania gazu ziemnego, sekcję prereformingu, reformer rurowy i dopalacz.

W reformerze rurowym transfer ciepła zachodzi głównie (> 95%) na drodze promieniowania rozgrzanych gazów spalinowych i ścian pieca. Około 50% dostarczonego ciepła jest doprowadzana przez ścianki rur do złoża katalizatora na którym biegnie reakcja i do podgrzania produktów reakcji do temperatury gazów wylotowych. Pozostałe ciepło, transportowane w gazach spalinowych, przechodzi do komory odzysku ciepła. Odpadowe ciepło jest używane do produkcji pary, wstępnego podgrzewania gazów zasilających reformer i powietrza przeznaczonego do spalania w komorze pieca. Podobnie wykorzystywane jest ciepło zawarte w gazach wylotowych z reformera. Z tego względu procesy reformingu parowym charakteryzują się wysoką wydajnością cieplną [26].

Reformer rurowy jest kosztownym urządzeniem, dlatego dąży się albo do zredukowania kosztów jego budowy i napraw przez zmniejszenie ilości rur albo do wydłużenia okresów eksploatacji przez stosowanie bardziej wytrzymałych materiałów lub modyfikację parametrów procesu. Reformery rurowe pracują obecnie przy średnich przepływach ciepła rzędu 100 000 kcal $m^{-2} h^{-1}$, czyli prawie dwukrotnie wyższych niż 20 lat temu [14]. Podstawowym problemem jest jednakże nie średni przepływ ciepła, a gradient temperatury w ściance rury. Czas eksploatacji rury jest determinowany zjawiskiem termicznego odkształcania, które ściśle zależy od temperatury. Ocenia się, że zwiększenie temperatury pracy rury o 10°C skraca czas eksploatacji dwukrotnie [20].



Rys. 2. Schemat instalacji do produkcji gazu syntezowego metodą reformingu dwustopniowego z prereformingiem i odsiarczaniem [27].

Rozmiary reformera mogą być zmniejszone przez zastosowanie wyższych temperatur gazów dolotowych. Jednak stwarza to niebezpieczeństwo krakingu termicznego wyższych węglowodorów zawartych w gazie ziemnym na etapie wstępnego podgrzewania reagentów [20].

Zalecanym rozwiązaniem jest stosowanie dodatkowego etapu tzw. prereformingu (rys. 3). Surowiec podgrzany ciepłem spalin do temperatury 550 – 650°C kierowany jest do adiabatycznego reaktora, w którym na specjalnych katalizatorach niklowych zachodzi konwersja z parą wodną. W prereformerze w temperaturach 350 – 550°C przemianie ulegają wyższe węglowodory, a reakcje reformingu metanu i konwersji parowej CO osiągają stan równowagi termodynamicznej [28]. Prereforming pierwotnie opracowano w celu rozkładu wyższych węglowodorów zawartych w gazie ziemnym. Jednak wkrótce stwierdzono, że jego zastosowanie, niezależnie od tego czy surowiec zawiera wyższe węglowodory czy nie, przynosi korzyści zarówno w nowych wytwórniach (mniejszy reformer, mniejsze koszty i zużycie energii) jak i w już istniejących (intensyfikacja produkcji i oszczędność energii) [27]. Gazy po prereformingu są podgrzewane do temperatur 550 – 650°C i kierowane do reformera rurowego gdzie zachodzą zasadnicze reakcje reformingu w temperaturze ok. 800°C i pod ciśnieniem 2,5 – 3,0 MPa. Gaz opuszczający reformer rurowy zawiera jeszcze ok. 10% metanu. W celu jego pełnej konwersji można zastosować proces dopalania. Realizuje się to przez wprowadzenie surowego gazu syntezowego wzbogaconego w tlen (powietrze) do dopalacza (reforming dwustopniowy). Jest on wypełniony katalizatorem niklowym i pracuje w temperaturze ok. 1200°C. Zachodzi w nim

reakcja częściowego utleniania (CPO) w wyniku której zawartość metanu w gazie opuszczającym dopalacz spada do ok. 0,2 – 0,4 % [27]. Zalety stosowania rozbudowanej instalacji z prereformerem i dopalaczem to przede wszystkim: zwiększenie sprawności energetycznej procesu, zmniejszenie wymiarów reformera, poprawa warunków pracy katalizatora i reformera, niższa temperatura pracy ścianek rur - co przekłada się na większą trwałość urządzenia i obniża koszty.

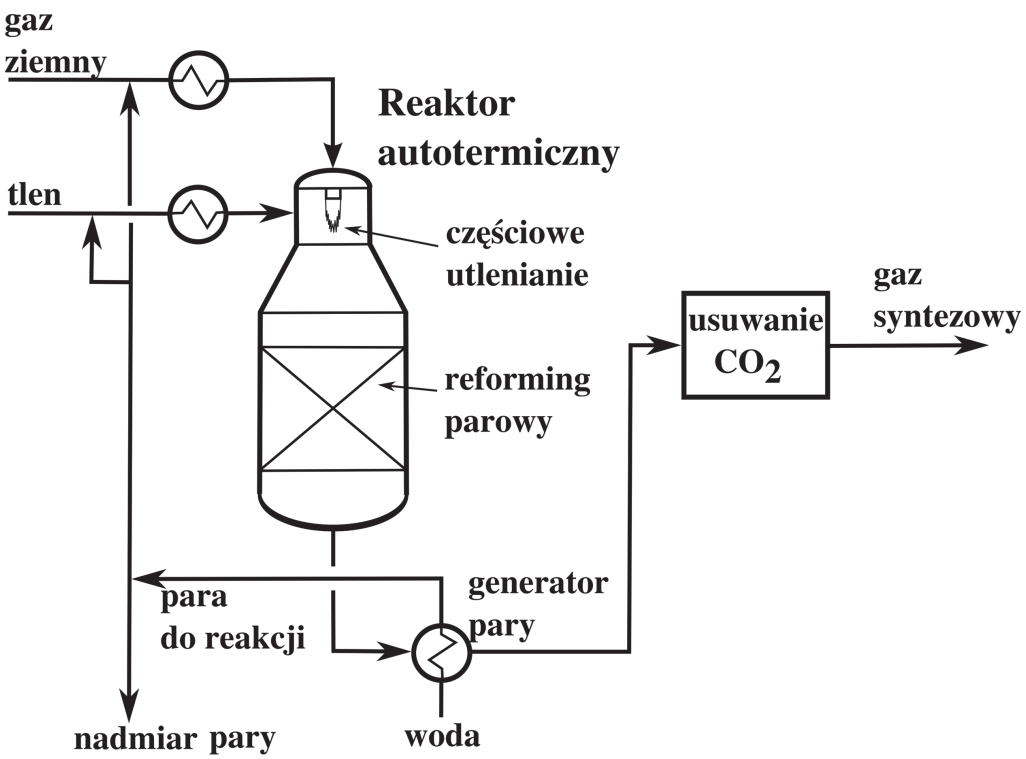
b. Reformer autotermiczny

Rysunek 3 przedstawia schemat instalacji reformingu autotermicznego do produkcji gazu syntezowego.

W przemyśle proces prowadzony jest w warunkach podobnych (temperatura, ciśnienie, katalizator) jak reforming rurowy. Różnica tkwi w sposobie wytwarzania ciepła do podtrzymania reakcji konwersji. Ogrzaną mieszaninę pary wodnej z tlenem i gazu ziemnego wprowadza się do konwertora, gdzie w górnej jego części zachodzi egzotermiczny proces częściowego spalania metanu w specjalnie skonstruowanym palniku. Następnie ogrzane gazy przechodzą przez złoże katalizatora na którym zachodzą reakcje reformingu i WGS. Charakterystyczna dla ATR jest możliwość pracy przy małym stosunku H_2O/CH_4 dlatego znalazł on zastosowanie głównie w syntezach GTL i Fischera-Tropscha [8].

Zalety reformingu autotermicznego metanu są następujące:

- niski koszt inwestycyjny – w instalacji nie są konieczne rury katalityczne, mniejsze są wymagania co do materiałów
- mniejszy nadmiar pary wodnej w procesie
- możliwość prowadzenia procesu pod wyższym ciśnieniem, co pozwala na oszczędność energii przy sprężaniu gazu przed syntezą amoniaku
- możliwość budowy większych jednostek
- mniejsze koszty eksploatacyjne (stabilna praca instalacji, niska awaryjność)



Rys. 3. Schemat instalacji do procesu reformingu autotermicznego (ATR) [29].

Dzięki zastosowaniu mieszanin CH_4, H_2O, O_2 i CO_2 o różnych proporcjach składników można otrzymać gaz syntezowy z różnym nadmiarem H_2 w stosunku do CO [27].

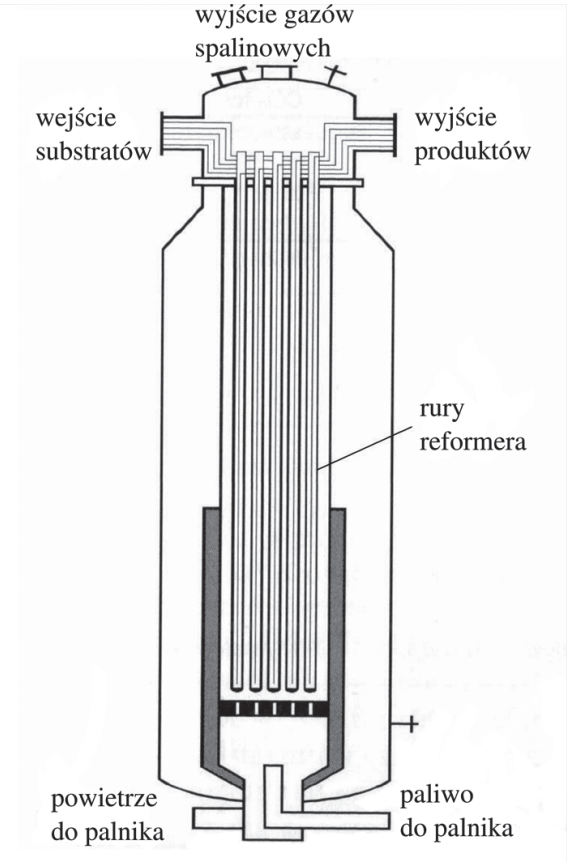
Istotną wadą ATR jest konieczność budowy tlenowni i wytwarzania tlenu. Zwiększa to zużycie energii i tym samym ATR staje się ekonomicznie opłacalny dopiero w produkcji w dużej skali. Konwencjonalny reforming parowy jest najtańszym rozwiązaniem przy wydajności ok. 2500 ton/dzień, natomiast ATR staje się najtańszym rozwiązaniem przy wydajnościach ok. 7000 ton/dzień [26].

c. Reforming zintegrowany

Nazwą dwustopniowy reforming zintegrowany określa się rozwiązania konstrukcyjne w których rury z katalizatorem, umieszczone w ciśnieniowym naczyniu, ogrzewa się gazem po dopalaczu. Ogrzewanie rur reformera gazem o podwyższonym ciśnieniu (~3 MPa) umożliwia zmniejszenie grubości ścianek rur i zwiększenie współczynnika przenikania ciepła. W reformingu zintegrowanym stosowane są typowe katalizatory niklowe. Zaletą reformingu zintegrowanego jest przede wszystkim lepsze wykorzystanie entalpii gazów procesowych oraz obniżenie kosztów inwestycyjnych [27].

d. Reformer konwekcyjny

Zasadniczym problemem w konstrukcji reformera rurowego jest zapewnienie dostarczenia odpowiedniej ilości ciepła do złoża katalizatora umieszczonego w rurach katalitycznych. Z tego powodu powstają nowe rozwiązania konstrukcyjne pozwalające na zwiększenie efektywności tego procesu. Zwiększenie ilości ciepła dostarczanego do gazów reakcyjnych z typowej wartości ~50% w reformerze rurowym do ~80% jest możliwe przez wykorzystanie ciepła niesionego przez produkty reakcji do dodatkowego ogrzania gazów reakcyjnych na drodze konwekcji [15].



Rys. 4. Reformer konwekcyjny firmy Haldor-Topsoe [13].

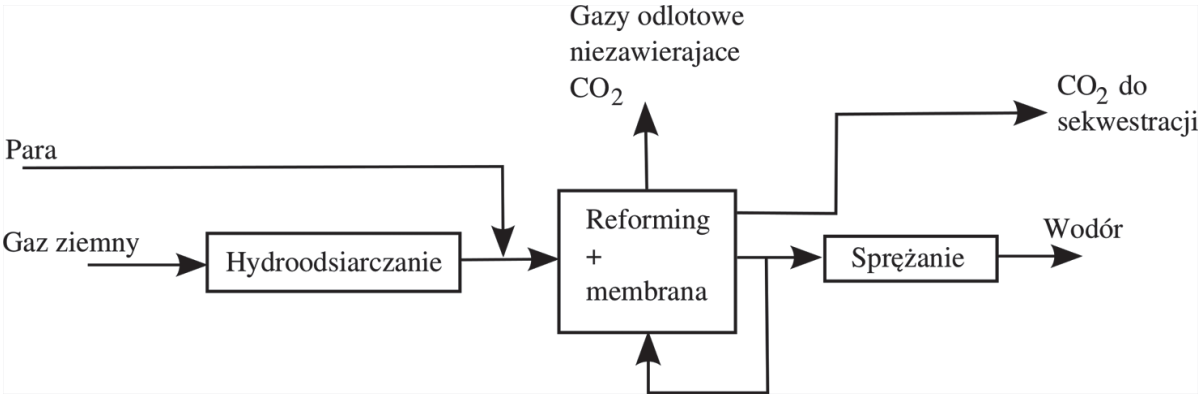
Przykładem takiego rozwiązania jest reformer konwekcyjny firmy Haldor-Topsoe pokazany na rysunku 4. W urządzeniu tym zarówno gazy spalinowe jak i gorące produkty reakcji przekazują ciepło na drodze wymiany gazom przepływającym przez złoże katalizatora. Jednak, w uwagi na efektywność wymiany ciepła na drodze konwekcji, tego typu rozwiązanie charakteryzuje się niższą wydajnością wymiany ciepła (niższy strumień wymiany ciepła) niż konstrukcje oparte na radiacyjnym dostarczaniu ciepła, stosowanym w konwencjonalnym reformerze rurowym.

Reformery konwekcyjne znalazły zastosowanie głównie w produkcji wodoru ze względu na emisję mniejszych ilości ciepła odpadowego i tym samym zmniejszenie ilości wytwarzanej pary. Bardzo dobrze nadają się do produkcji paliw do ogniw paliwowych we względu na kompaktową konstrukcję, możliwość szybkiej odpowiedzi (reakcji) na zmiany obciążenia i rosnące zapotrzebowanie na produkty reakcji [30].

4. Szybkość reformingu i nowe koncepcje reformerów

Większość katalizatorów reformingu stosowanych w przemyśle charakteryzuje się wysoką aktywnością. Katalizatory niklowe i rutenowe są w stanie pracować w temperaturach rzędu 300°C, choć stopień konwersji jest wówczas niewielki ze względu na uwarunkowania termodynamiczne [31]. Można wykazać, że istnieje duży „nadmiar" aktywności katalizatora w reformerze rurowym [9]. Wysokie stopnie konwersji można osiągnąć przy obciążeniach rzędu 10^6 objętości CH_4 na jednostkę objętości katalizatora i na godzinę, jednak trudności z dostarczeniem odpowiedniej ilości ciepła ograniczają możliwości katalizatora, co skutkuje wartością tego parametru w granicach 2000 – 6000 [26]. Rury katalityczne są wypełnione kształtkami katalizatora o dużych rozmiarach ze względu na konieczność ograniczenia spadku ciśnienia wzdłuż złoża i zapewnienia wydajnego dostarczania ciepła. Powoduje to niskie wykorzystanie rzeczywistych możliwości katalizatora [20]. Stwarza to możliwość rozwijania nowych koncepcji konstrukcji reformerów czy bardziej zrównoważonego wykorzystania surowców i energii.

Jednym z dyskutowanych rozwiązań jest wykorzystanie wysokiej aktywności katalizatorów do prowadzenie reformingu w niskich temperaturach. Pozwoliłoby to na stosowanie tańszych materiałów konstrukcyjnych oraz dostarczanie ciepła w niższej temperaturze. Ograniczenia termodynamiczne można wyeliminować przez usuwanie wodoru z mieszaniny reakcyjnej na membranach palladowych [14,32], co przesuwałoby stan równowagi reakcji w kierunku wyższych stopni konwersji. Na rysunku 5 przedstawiono schemat takiego procesu.



Rys. 5. Schemat procesu reformingu membranowego [14].

Reforming membranowy umożliwia uzyskiwanie CO_2 pod zwiększonym ciśnieniem, co ułatwiałoby jego sekwestrację (usuwanie i składowanie w bezpiecznej formie). Natomiast stosun-

kowo niskie ciśnienie otrzymywanego wodoru pozwalałoby na wykorzystanie go do zasilania ogniw paliwowych. Wykorzystanie tej technologii uzależnione jest od dostępności trwałych i stabilnych membran palladowych, których grubość nie przekraczałaby kilku mikronów [26].

5. Zastosowanie gazu syntezowego

Reforming parowy jest kluczową technologią produkcji gazu syntezowego i wodoru. Przez wybór parametrów procesu (H_2O/C, CO_2/C, ciśnienie i temperatura) możliwe jest otrzymanie gazu o zróżnicowanym składzie dopasowanym do wymogów dalszych etapów syntezy. Tabela 1 zawiera przegląd typowych technologii wykorzystujących gaz syntezowy oraz wymagania, co do jego składu.

Na rysunku 6 przedstawiono schematy blokowe kilku najważniejszych procesów wykorzystujących gazy syntezowe.

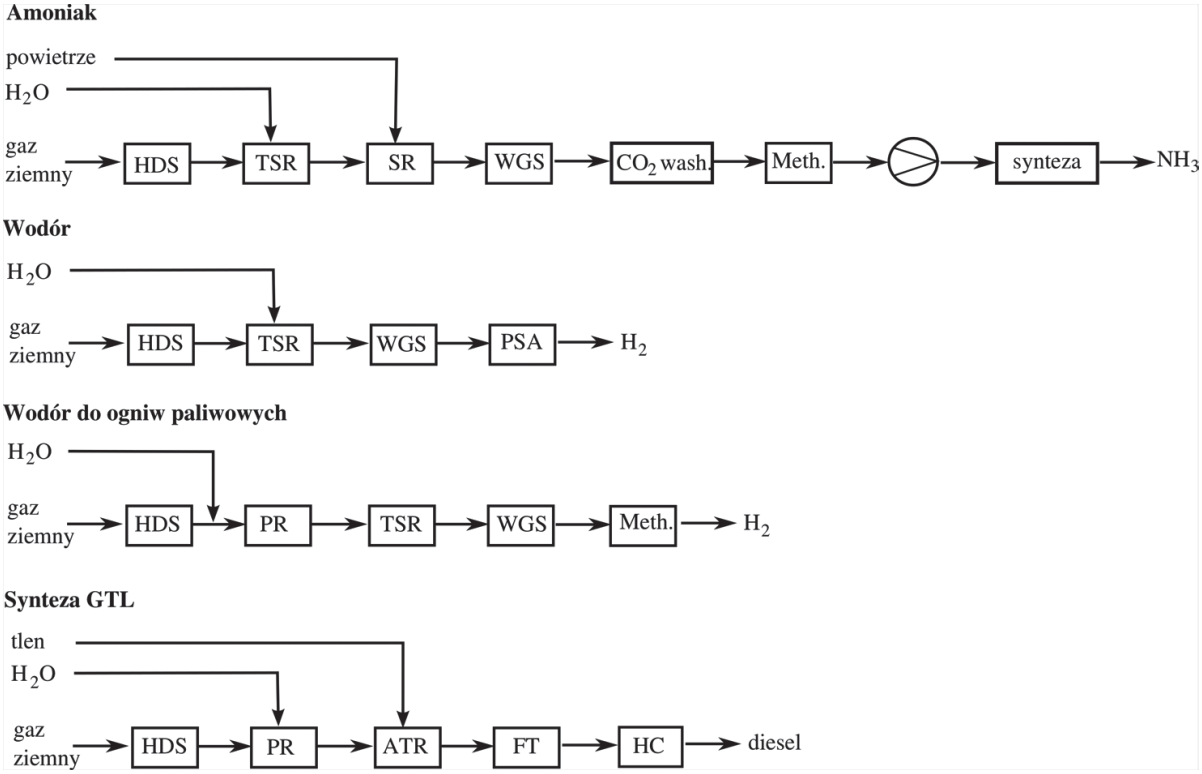
Gaz syntezowy do syntezy amoniaku wytwarza się wprowadzając azotu z powietrza w drugim etapie reformingu (dopalanie), w którym tlen reaguje z nieprzereagowanym metanem z pierwszego etapu reformingu. Tlenek węgla usuwa się w procesach wysoko- i niskotemperaturowej konwersji CO. Następnie, po usunięciu CO_2 w procesie absorpcji (np. tzw. mycie potasowe) i pozostałości CO w reakcji metanizacji, gaz syntezowy jest kierowany do pętli syntezy amoniaku [33]. Jak widać, cały proces składa się z ośmiu etapów wymagających użycia katalizatorów, włączając etap odsiarczania gazu ziemnego.

Tabela 1. Optymalny skład gazu syntezowego stosowanego w wybranych technologiach [10].

Synteza	Optymalny skład
Amoniak	$H_2/N_2 = 3$
Metanol	$M = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} = \mathbf{2}$
Eter dimetylowy, DME	$M = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} = \mathbf{2}$
Wysokotemperaturowy Fischer-Tropsch	$M = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} = \mathbf{2}$
Niskotemperaturowy Fischer-Tropsch	$H_2 / CO \approx \mathbf{2}$
Kwas octowy	CO
Wyższe alkohole	$H_2/CO = 1$
Wodór techniczny	99,99 % H_2
Wodór do ogniw paliwowych	< 50 ppm CO
Gaz redukcyjny	$\frac{H_2O + CO_2}{H_2 + CO + CO_2 + H_2O} \leq \mathbf{0,05}$

W produkcji wodoru proces reformingu również musi być uzupełniony o konwersję tlenku węgla parą wodną, prowadzoną w niskich temperaturach (210 – 230ºC) z użyciem katalizatora miedziowego aby zapewnić pełną konwersję CO w CO_2 i wodór. Termodynamika wskazuje (rys. 1), że najkorzystniejszymi warunkami dla konwersji metanu z parą wodną do wodoru są niskie ciśnienia, wysokie temperatury i wysoki stosunek pary do metanu. Jednak ze względu na typowe ciśnienia stosowane przy przesyle gazu ziemnego w przemyśle (2-3 MPa), bardziej eko-

nomiczne okazuje się stosowanie wysokich ciśnień i niskich stosunków H_2O/C w połączeniu z adsorpcyjną separacją wodoru techniką PSA *(pressure swing adsoption)* [14].



Rys. 6. Schematy procesów wykorzystujących gaz syntezowy. W nawiasach podano rodzaj użytego katalizatora [9]. HDS: odsiarczanie, zwykle hydroodsiarczanie (CoMo/ZnO); TSR: reforming parowy w reformerze rurowym (Ni); SR: drugi etap reformingu (Ni); WGS: *water-gas shift,* wysokotemperaturowy (Fe_3O_4/Cr_2O_3), niskotemperaturowy ($Cu/ZnO/Al_2O_3$); Meth: metanizacja (Ni); PSA: *pressure swing adsorption*; PR: prereforming (adiabatyczny) (Ni); GTL: *gas-to-liquid*; ATR: reforming autotermiczny (Ni); FT: synteza Fischera-Tropscha; HC: hydrokraking.

Zarówno CO jak i CO_2 są reagentami w syntezie metanolu i optymalny skład definiuje się wartością modułu $M = (H_2 – CO_2)/(CO + CO_2)$ bliską 2. Natomiast w niskotemperaturowej syntezie Fischera-Tropscha wymagany jest stosunek H_2/CO bliski 2. Żadna z tych wartości nie może być uzyskana bezpośrednio w reformingu parowym, chociaż, gdy jest taka możliwość, dodatek CO_2 pozwala na obniżenie stosunku H_2/CO. Wielkoprzemysłowe wytwórnie metanolu i zakłady przetwarzające gaz ziemny na syntetyczne paliwa płynne (GTL) wykorzystują reforming autotermiczny co pozwala uzyskać wymagane optymalne proporcje składników gazu syntezowego [9,34]. W chwili obecnej produkcja paliw płynnych z gazu ziemnego staje coraz bardziej opłacalna ze względu na wzrost cen ropy naftowej. W ostatnim dziesięcioleciu powstało kilka nowych wielkoprzemysłowych kombinatów chemicznych produkujących paliwa ciekłe z gazu ziemnego w oparciu o technologię GTL, np. Statoil w Mossel Bay (RPA) [35], EGTL w Escravos (Nigeria) [36], Qatar Petroleum w Ras Laffan (Katar) [37]. Istotną przeszkodą w szerszym stosowaniu syntezy GTL są wysokie koszty wytwarzania tlenu dla procesu ATR. Koszty budowy jednostki wytwarzającej gaz syntezowy i tlen stanowią ok. 2/3 kosztów całej inwestycji [38].

Reforming parowy jest wykorzystywany do wytwarzania wodoru do zasilania ogniw paliwowych. W przypadku ogniw typu PEM (*proton exchange membrane*) zużycie gazu ziemnego

do wyprodukowania 1 kW mocy wynosi 0,25 Nm^3/h. Ogniwa PEM są bardzo wrażliwe na obecność CO, musi on być zatem usuwany albo w procesie metanizacji albo preferencyjnego utleniania w obecności wodoru z użyciem katalizatorów opartych na metalach szlachetnych [30]. Ogniwa paliwowe oparte na kwasie fosforowym PAFC *(phosphoric acid fuel cel)* działające w temperaturach ok. 200ºC są mniej wrażliwe na obecność CO, zaś sam CO może być używany jako paliwo w wysokotemperaturowych ogniwach paliwowych takich jak SOFC i MCFC. W tego typu ogniwach reforming parowy może przebiegać bezpośrednio w komorze anodowej. Sprzężenie z ciepłem generowanym przez proces elektrochemiczny daje w rezultacie wysoką sprawność elektryczną takiego ogniwa [39-41].

Eter dimetylowy (DME) można łatwo otrzymać z gazu syntezowego poprzez produkt pośredni – metanol. DME może pełnić istotną rolę w sektorze energetycznym jako zamiennik skroplonego gazu ziemnego (LNG – *Liquefied Natural Gas*) do zasilania turbin gazowych lub też jako zamiennik tzw. gazu płynnego (LPG - *Liquefied Petroleum Gas)* [42]. DME może być też stosowany jako zamiennik oleju napędowego w istniejących silnikach wysokoprężnych (diesla) [43].

Literatura

[1] C. Song, *Introduction to Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*, in: *Hydrogen and Syngaz Production and Purification Technologies*, (K. Liu, Ch. Song, V. Subramani, Eds.), American Institute of Chemical Engineers, 2010, p. 1.

[2] J. Taubman, *Węgiel i alternatywne źródła energii. Prognozy na przyszłość*, PWN Warszawa, 2011.

[3] M.C. Williams, J. P. Strakey, W. A. Surdoval, *Solid State Ionics*, **177** (2006) 2039.

[4] J. Surygała, *Wodór jako paliwo*, WNT Warszawa, 2008.

[5] E. Grzywa, J. Molenda, *Technologia podstawowych syntez organicznych,* WNT Warszawa, tom 1, 2008.

[6] C.S. Song, W. Pan, *Catal. Today*, **98** (2004) 463.

[7] M. Taniewski, *Przemysłowa synteza organiczna – kierunki rozwoju*, Wyd. PŚ Gliwice, 1999.

[8] T.J. Remans, G. Jenzer, A. Hoek, *Introduction to GTL*, in: *Handbook of Heterogenous Catalysis - 2nd edition*, (G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth, J. Weitkamp. Eds.), Wiley, 2008, vol. 6, p. 2994.

[9] J. R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, J. Norskov, *Adv. Catal.* **47** (2002) 65.

[10] J. R. Rostrup-Nielsen, *Catal. Today,* **63** (2000) 159.

[11] H. Gunardson, In *Industrial Gases in Petrochemical Processing*, Marcel Dekker, 1998, pp. 283.

[12] M. Balat, Int. J. Hydrogen Energy, **33** (2008) 4013.

[13] J.R. Rostrup-Nielsen, *Adv. Catal.,* **47** (2002) 65.

[14] J.R. Rostrup-Nielsen, T. Rostrup-Nielsen, *Cattech*, **6** (2002) 150.

[15] I. Dybjaer, S. Winter Madsen, *Int. J. Hydrocarbon Eng.,* **3** (1997/1998) 56.

[16] T.S. Christensen, I.I. Primdhal, *Hydrocarbon Process*, **73** (1994) 39.

[17] A.S. Bodke, S.S. Bharadwaj, L.D. Schmidt, *J. Catal.,* **179** (1998) 138.

[18] J.B. Hansen, P.E.H. Nielsen, *Methanol synthesis*, in: *Handbook of Heterogenous Catalysis - 2nd edition*, (G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth, J. Weitkamp, Eds.), Wiley, 2008, vol. 6, p. 2920.

[19] K.-O. Hinrichsen, K. Kochloefl, M. Muhler, *Water Gas Shift and COS Removal*, in: *Handbook of Heterogenous Catalysis - 2nd edition*, (G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth, J. Weitkamp, Eds.), Wiley, 2008, vol. 6, p. 2905.

[20] J.R. Rostrup-Nielsen, in: *Catalysis, Science and Technology* (J.R. Anderson, M. Boudart, Eds.), Chapter 1, Berlin, 1984, vol. 5.

[21] E. Tracz, R. Scholz, T. Borowiecki, *Appl. Catal*., **66** (1990) 133-148.

[22] I. Alstrup, B.S. Clausen, C. Olsen, R.H.H. Smits, J. R. Rostrup-Nielsen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **119** (1998) 5.

[23] J.B. Hansen, P.E.H. Nielsen, *Methanol synthesis*, in: *Handbook of Heterogenous Catalysis - 2nd edition*, (G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth, J. Weitkamp, Eds.), Wiley, 2008, vol. 6, p. 2920.
[24] T. Borowiecki, J. Ryczkowski, *Promoters of the catalysts for methane conversion into synthesis gases*, in: *Focus on Catalysis Research* (L.P. Bevy, Ed.), Chapt. 5, Nova Science Publihers, Inc., USA, 2006, pp 101-146.
[25] J.R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.,* **85** (1984) 31.
[26] J.R. Rostrup-Nielsen, *Steam reforming*, in: *Handbook of Heterogenous Catalysis - 2nd edition*, (G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth, J. Weitkamp, Eds.), Wiley, 2008, vol. 6, pp. 2994.
[27] T. Borowiecki, A. Gołębiowski, B. Skowroński, *Przem. Chem.,* **77** (1998) 128.
[28] T.S. Christensen, *Appl. Catal.,* **138** (1996) 285.
[29] http://www.hydrocarbonprocessing.com/images/22/20186/05-09_insert-Patel_fig3.gif
[30] J.R. Rostrup-Nielsen, K. Aasberg-Petersen, in: *Fuel Cell Handbook*, Wiley, New York, 2003, vol. 3, p. 159.
[31] J.R. Rostrup-Nielsen, J.-H. Bak Hansen, L.M. Aparicio, *J. Jpn. Pet. Inst.* **40** (1997) 366.
[32] E. Kikuchi, *Catal. Today,* **25** (1995) 333.
[33] I. Dybkjaer, in: *Ammonia* (A. Nielsen, Ed.), Springer-Verlag, Berlin, 1995, p. 199.
[34] T. Borowiecki, A. Gołębiowski, *Przem. Chem*.**, 84** (2005) 7, 503-507.
[35] Statoil, *Press Release*, June 4, 2004.
[36] SasolChevron, *Press Release*, August 21, 2001.
[37] Qatar Petroleum, *Press Release*, October 20, 2003.
[38] I. Dybkjaer, in: *Fundamentals of Gas to Liquids*, Peroleum Economist, 2003, p. 4.
[39] J.R. Rostrup-Nielsen, *Phys. Chem. Chem. Phys.,* **3** (2001) 283.
[40] J.R. Rostrup-Nielsen, L.J. Christiansen, *Appl. Catal. A: Gen.,* **126** (1995) 381.
[41] S.H. Clarke, A.L. Dicks, K. Pointon, T.A. Smith, A. Swany, *Catal. Today,* **38** (1997) 411.
[42] J.B. Hansen, P*roc. 2nd Petroleum Symp. Saudi Arabia*, 1996, p. 1.
[43] J. Bogild Hansen, F. Joensen, *Stud. Surf. Sci. Catal.,* **61** (1991) 457.

BOGNA BANACH

Zakład Technologii Chemicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Pl. M. Curie-Skłodowskie 3, 20-031 Lublin
bogna.banach@gmail.com

Rozdział 16

WODÓR Z BIOMASY. PROCES REFORMINGU BIOETANOLU

1. Wprowadzenie

Forma, w jakiej obecnie odbieramy świat zależy w znacznej mierze od wpływu człowieka na otaczające go środowisko naturalne. Jako lLudzie tworzyliśmy cywilizacje, a do ich rozwoju potrzebne były co raz to bardziej wydajne źródła energii. To energia była czynnikiem generującym postęp i pozwalającyma uzyskać światło, ciepło i ruch. Wzrost zysku energetycznego z używanych paliw w stosunku do ich poprzedników z wcześniejszych epok pozwalał na szybszy rozwój cywilizacji i zapewniała wzrost komfortu życia człowieka. Rewolucja przemysłowa w XVII wieku była skutkiem zrozumienia przez ludzkość zalet, jakie niesie ze sobą wykorzystanie węgla kamiennego jako paliwa. Kolejnym krokiem w ewolucji współczesnej cywilizacji było zastosowanie ropy naftowej jako paliwa, które niesie ze sobą jeszcze więcej energii w jednostce masy niż węgiel. Obecnie to właśnie ta czarna, lepka ciecz, która swoją wielką światową karierę zaczynała w Azerbejdżanie, w dużej mierze kształtuje nasz świat, a jednocześnie staje się źródłem konfliktów. Współczesna cywilizacja uzależniona jest od produktów przerobu ropy naftowej, głównie benzyny i oleju napędowego.

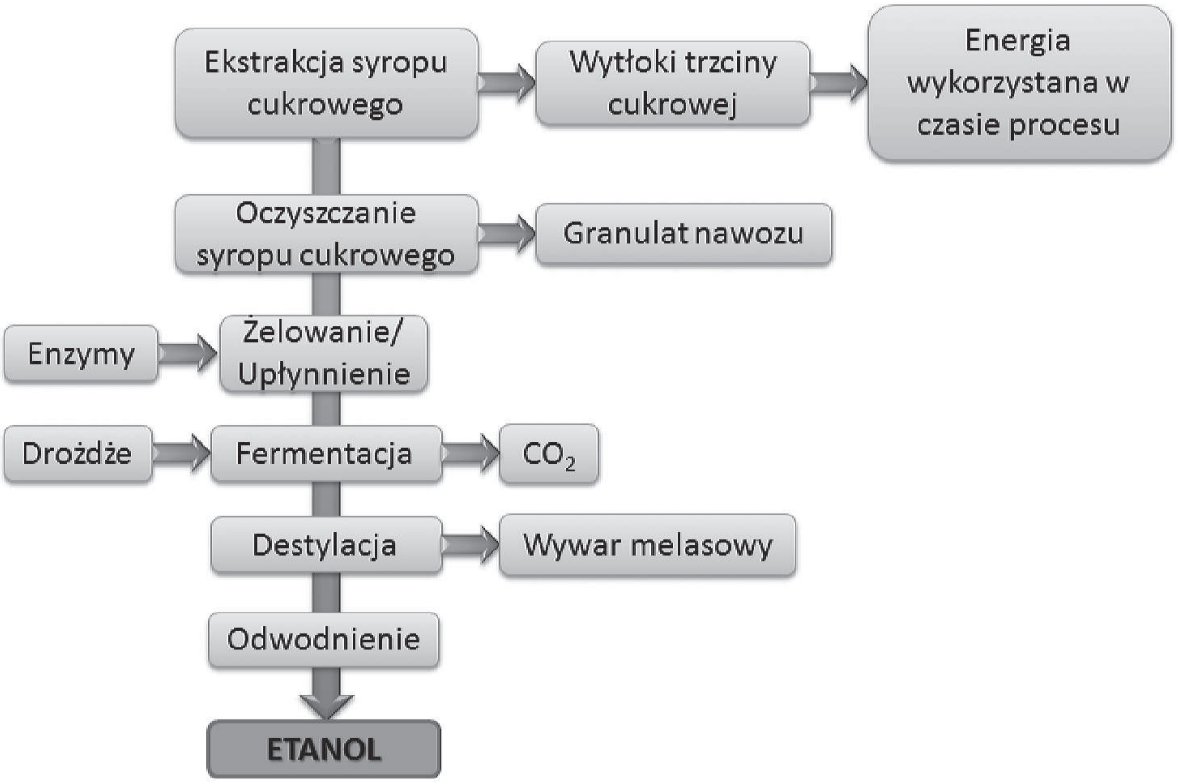
Zapotrzebowanie ludzkości na energię ciągle wzrasta. Szacunkowe dane pokazują, iż zaludnienie ziemi wzrośnie w niedługim okresie czasu do 10 miliardów (przy obecnym stanie wynoszącym około 7 miliardów). W takiej sytuacji zapewnienie wszystkim dostępu do energii może okazać się znaczącym wyzwaniem. Dodatkowo zasoby paliw kopalnych (gaz ziemny, węgiel i ropa) są ograniczone i w końcu ulegną wyczerpaniu. Z tego punktu widzenia konieczne staje się opracowywanie alternatywnych, przyjaznych dla środowiska jej źródeł. Obecnie mianem paliwa przyszłości najczęściej określany jest wodór. Aktualnie jest on produkowany w głównej mierze z gazu ziemnego, ciekłych węglowodorów i węgla, a konsumowany głównie przez przemysł związków azotowych, rafinerie oraz w syntezie organicznej. Aby mógł być on rozpatrywany jako paliwo czyste, musi nastąpić przełom w dziedzinie jego produkcji z paliw odnawialnych lub z wykorzystaniem odnawialnych źró-

deł energii. Tutaj wiele możliwości daje wykorzystanie biomasy, a w dalszej perspektywie fotoliza lub elektroliza wody. Dodatkowo uzyskiwanie energii elektrycznej z wodoru za pośrednictwem ogniw paliwowych pozwala na zastosowania zarówno stacjonarne jak i mobilne. Ponadto ogniwa paliwowe produkują energię z większa wydajnością niż przeciętny silnik spalinowy i wytwarzają przy tym znacznie mniej zanieczyszczeń. Dzięki wykorzystaniu energii cieplnej powstającej w czasie pracy ogniwa możliwe jest osiągnięcie 75% jego całkowitej wydajności [1].

Niniejszy przegląd obejmuje jedną ze ścieżek wykorzystania biomasy, jaką jest jej fermentacja, a następnie reforming uzyskanego bioetanolu do wodoru, który zasilając ogniwa paliwowe pozwala uzyskać czystą energię.

2. Produkcja bioetanolu

Etanol (inaczej alkohol etylowy) z chemicznego punktu widzenia jest bezbarwną, palną cieczą o charakterystycznej woni i piekącym smaku. Jego wzór zapisujemy jako C_2H_5OH lub C_2H_6O. Temperatura wrzenia etanolu wynosi 78,4°C a jego wartość opałowa jest równa 19,6 MJ/L.



Rys. 1. Schemat ideowy obrazujący sposób produkcji etanolu z trzciny cukrowej [3].

Światowa produkcja etanolu wynosi ok. 24,5 - 26 mln ton. Głównym producentem etanolu jest Ameryka Północna (USA) i Południowa (Brazylia) – dające razem 65% światowej produkcji etanolu. Na Azję przypada 18%, na Europę 15 % światowej produkcji. Etanol może być produkowany właściwie z każdego surowca zawierającego skrobię (kukurydza, pszenica, jęczmień, ziemniaki, słodkie ziemniaki, sorgo) lub inne cukry (trzcina cukrowa, buraki cukrowe). Teoretycznie produkcja etanolu mogłaby odbywać się również z wykorzystaniem traw, drzew czy odpadów rolniczych pozostających na polach po zebraniu plonów,

ale na razie nie istnieje proces, który pozwoliłby na ich przetwarzanie, nadający się do zastosowań komercyjnych. Na chwilę obecną ogólnoświatowym źródłem dla produkcji bioetanolu są głównie zbiory trzciny cukrowej oraz kukurydzy. Głównych producentem etanolu z trzciny cukrowej jest Brazylia, natomiast z kukurydzy Stany Zjednoczone (USA). W związku z tym, że współcześnie etanol jest uznawany za jedno z paliw alternatywnych i odnawialnych rządy wielu państw świata wprowadzają specjalne programy mające na celu upowszechnienie jego użytku w transporcie. Przykładem może być Brazylia, gdzie od lat 70. XX wieku wprowadzane są do paliw dodatki zawierające biopaliwa. Stacje benzynowe w tym kraju mają w ofercie mieszanki benzyny i etanolu zawierające od 10 do 100 % objętości etanolu (paliwa o symbolach od E10 do E100). Chociaż motorem tych zmian była redukcja importu ropy naftowej związana z kryzysem, to obecnie uzasadnieniem takiej gospodarki paliwowej stają się również względy ekologiczne, między innymi niższa emisja gazu cieplarnianego, jakim jest CO_2. Wynika to z obliczeń, które pokazują, iż w całym cyklu (uwzględniającym emisję CO_2 do atmosfery podczas wzrostu trzciny cukrowej oraz w procesie produkcji bioetanolu i jego spalania) powstający dwutlenek węgla nie przyczynia się do zwiększania skutków efektu cieplarnianego [2].

Trzcina cukrowa, której właściwa polska nazwa brzmi cukrowiec lekarski (*Saccharum officinarum*),. Jest to tania w uprawie trawa rosnąca w strefie tropikalnej. W Brazylii rośnie w okresie od kwietnia do listopada. Po zbiorach nie nadaje się ona do przechowywania i w ciągu kilku dni po zebraniu musi być przetworzona (Rys. 1).

Na proces ten składa się rozdrabnianie trzciny w wodzie w celu ekstrakcji syropu cukrowego, a następnie oddzielenia frakcji włóknistej. Frakcja ta, czyli wytłoki trzciny cukrowej jest spalana w celu uzyskania energii potrzebnej w czasie procesu. W nowoczesnych młynach bilans energetyczny jest dodatni, dzięki czemu uzyskuje się więcej energii, niż inwestuje. Otrzymany syrop cukrowy jest oczyszczany i kierowany do fermentacji, która przebiega w obecności drożdży (*Saccharomyces cerevisiae*). Dzięki nim proces fermentacji przebiega z wydajnością bliską 95% teoretycznego maksimum. Z jednej powstałej cząsteczki glukozy produkowane są dwie cząsteczki etanolu oraz dwie cząsteczki dwutlenku węgla, daje to 0,51 g etanolu ($3g\ l^{-1}\ h^{-1}$) i 0,49 g dwutlenku węgla z 1 g glukozy [3]. Proces fermentacji kończy się, gdy stężenie alkoholu etylowego wzrośnie do około 12 – 18% objętościowych. Produktami ubocznymi powstającymi w tym procesie są gliceryna i wyższe alkohole oraz kwas octowy, bursztynowy i mleczny. Obliczenia wskazują, że w wyprodukowanym w ten sposób etanolu zostaje zachowane 97,5% energii glukozy. Otrzymany etanol można następnie poddać destylacji aż do momentu uzyskania roztworu azeotropowego (96 % obj.) i osuszeniu w celu całkowitej eliminacji wody. Rys. 1 pokazuje uproszczony schemat blokowy całego procesu. Odpowiednia obróbka wywaru melasowego powstającego podczas destylacji pozwala uzyskać nawóz dla kolejnych plonów [3, 4].

Ponieważ obecnie bioetanol sam w sobie stanowi paliwo, poddaje się go ocenie opłacalności produkcji wykorzystując wskaźnik zwany bilansem energetycznym lub wskaźnikiem ekonomicznym paliwa, (tutaj etanolu).

Tabela 1. Wskaźnik ekonomiczny dla różnych biopaliw.

Typ paliwa	Wskaźnik ekonomiczny [5]	Wskaźnik ekonomiczny [6] [a]
	Rok 2007	Rok 2010
Bioetanol (kukurydza)	1,3	1,3
Bioetanol (trzcina cukrowa)	8,0 [b]	5,0
Bioetanol (celuloza)	2 – 36 [c]	- [e]
Biodiesel	2,5 [d]	1,3

a – dane uzyskane dla USA
b – dane uzyskane dla Brazylii
c – wartość zależy bardzo silnie od zastosowanej metody produkcji
d – dane uzyskane dla Niemiec
e – brak danych

Tabela 1 przedstawia wartości wskaźnika ekonomicznego dla bioetanolu uzyskanego z różnych zbiorów i biodiesla [5, 6].

Wskaźnik ten (EROI) (*energy return on investment*) to stosunek ilości energii uzyskanej w wyniku spalenia jednostki biopaliwa do ilości energii jaką trzeba włożyć w proces uzyskania tej samej jednostki biopaliwa (wzrost, zbiór i przetworzenie).

$$EROI = \frac{energia\ otrzymana}{energia\ zainwestowana} \quad (1)$$

Istnieją wytyczne, które wskazują, jakie wartości należy uwzględniać przy obliczaniu EROI jednak nadal nie jest to w pełni sformalizowany wskaźnik, i ciągle jeszcze wzbudza pewne kontrowersje. Mimo to, jest to narzędzie najczęściej i najchętniej stosowane przy określaniu korzyści energetycznych uzyskiwanych w trakcie produkcji biopaliw.

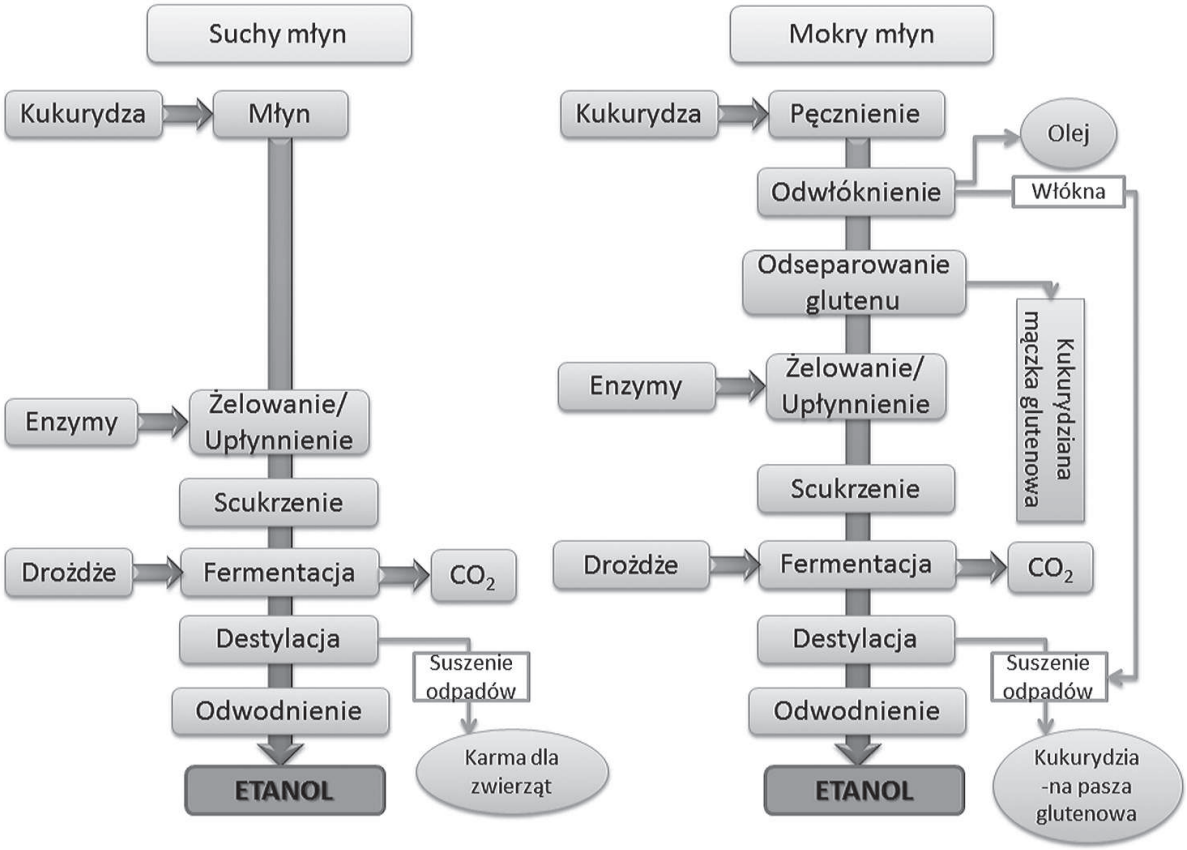
Wartości zaprezentowane w tabeli 1 pokazują, że stosunek ilość energii generowanej i konsumowanej w procesie produkcji etanolu z trzciny cukrowej w Brazylii jest bardzo wysoki. Bilans energii dla produkcji etanolu z kukurydzy nie jest już tak korzystny i wynosi około 1,3 [5, 6]. Z drugiej strony, w trakcie przeróbki kukurydzy uzyskać można wiele innych cennych produktów [4]. Produkcja etanolu z kukurydzy opiera się na rozkładzie skrobi kukurydzianej do glukozy i maltozy, a następnie poddaniu tych cukrów fermentacji do etanolu. Skrobia składa się z dwóch polimerów glukozy: liniowego polimeru z wiązaniami α-1,4-glikozydydowymi (amyloza) i z łańcuchów rozgałęzionych (amylopektyna), który zawiera wiązania α-1,4 i α-1,6-glikozydydowe. Struktura skrobi jest niszczona przy pomocy odpowiednich enzymów oraz temperatury. W pierwszym etapie skrobia jest rozpuszczana w wodzie. Pomimo hydrofobowych właściwości skrobi ogrzewanie osłabia wiązania wodorowe, a skrobia zwiększa swoją objętość. Etap ten nosi nazwę żelowania [7]. Tak przygotowana skrobia przeprowadzana jest w czasie procesu przemysłowego w glukozę dzięki dwóm enzymom. Najpierw α-amylaza skraca łańcuchy skrobi w czasie hydrolizy do dekstryn w procesie nazywanym upłynnieniem. Potem dekstryny są degradowane do glukozy i maltozy (dimer glukozy) w obecności glukozaminy (scukrzanie). Uzyskany roztwór poddawany jest fermentacji, która przebiega identycznie jak w przypadku trzciny cukrowej.

Technologicznie wyróżniamy dwie metody uzyskania etanolu z kukurydzy, mielenie na sucho lub mokro (Rys. 2). Pomimo tego, że biologicznie są to procesy identyczne, dają one różne produkty uboczne, które można wykorzystać. Suche mielenie pozwala uzyskać wyższy wskaźnik ekonomiczny dla uzyskanego bioetanolu, jednak jedynym produktem poza etanolem jest pasza dla zwierząt. Gdy zastosowane zostaje mielenie na mokro, wówczas obok etanolu i paszy uzyskuje się również olej kukurydziany, gluten, syrop i inne produkty [4].

W czasie produkcji etanolu z kukurydzy metodą suchą uzyskuje się w przybliżeniu 10,4 l etanolu oraz 7,7 kg suchych odpadów podestylacyjnych z każdych 25 kg użytej w procesie kukurydzy. W metodzie mokrej otrzymuje około 10,3 l czystego etanolu a także 0,8 kg oleju kukurydzianego, 1,2 kg kukurydzianej mączki glutenowej oraz 6,1 kg paszy z glutenu kukurydzianego [4].

Największy przełom w produkcji etanolu nastąpi w momencie opracowania przez technologów i inżynierów metody produkcji tegoż alkoholu z celulozy zawartej w biomasie.

Jest to racjonalne gdyż wbrew pozorom to nie skrobia i węglowodory są głównych składnikami biomasy. Składa się ona nawet w połowie z celulozy, hemicelulozy lub ligniny. Zużytkowanie pozostających po zbiorach odpadków pozwoli na zwiększenie ilości etanolu, jaki jest możliwy do pozyskania z hektara upraw.



Rys. 2. Schemat ideowy obrazujący sposób produkcji etanolu z kukurydzy [4].

Podstawową różnicą pomiędzy zagospodarowaniem skrobi bądź cukrów, a celulozy, są odmienne właściwości tej ostatniej. Celuloza nadaje roślinom sztywność, a chemicznie od skrobi różni się długością łańcuchów (3000 do 14000 cząsteczek glukozy) oraz występowaniem pomiędzy poszczególnymi cząsteczkami glukozy w łańcuchu polimerowym wiązań β-1,4-glikozydydowych. Aby uzyskać etanol z celulozy konieczne jest użycie odmiennych enzymów, niż w przypadku skrobi, zwanych celulazami. Proces ten jest trudniejszy i wymaga rozwiązania wielu problemów oraz uzyskaniu lepszej wydajności procesu w kierunku pożądanego produktu, jakim jest etanol. Dodatkowo przetwarzanie celulozy (hydroliza kwasowa, enzymatyczna, ekstrakcja) jest procesem bardzo kosztownym. Dość obszerne i wyczerpujące opracowanie można znaleźć w książce *Catalysis for Renewables* [8]. Podstawowym celem jest stworzenie technologii możliwie mało różniącej się od tych istniejących obecnie, tak by mogła być wdrażana bez olbrzymich nakładów finansowych. Bariery, które powstrzymują producentów od otrzymywania etanolu z celulozy są tak natury ekonomicznej jak i technicznej, ale nie są nie do pokonania, więc prawdopodobnie jest tylko kwestią czasu, kiedy tanie metody scukrzania produktów celulozowych staną się dostępne.

W polskich warunkach do produkcji bioetanolu służyć mogłyby kukurydza, ale też buraki cukrowe, żyto, ziemniaki, jak też odpady spożywcze (głównie melasa i serwatka).

Melasa jest produktem ubocznym powstającym w cukrowniach, w czasie produkcji cukru z buraków cukrowych. Na 1 tonę produkowanego cukru przypada około 0,3 tony melasy. Wydajność, z jaką można otrzymywać etanol z melasy wynosi w przybliżeniu 0,3 m^3/tonę. W odróżnieniu do surowców skrobiowych, wywar melasowy nie nadaje się do produkcji pasz. Przy odpowiednio dużej skali produkcji, możliwe jest jednak wykorzystanie wywaru do otrzymywania nawozów potasowych. Buraki cukrowe, które są głównym surowcem do produkcji cukru w Polsce, pozwoliłyby na wydajną produkcję etanolu zarówno z melasy jak i bezpośrednio z uzyskanego z nich cukru. Serwatka natomiast jest produktem ubocznym powstającym w procesie przetwórstwa mleka. Zawiera około 4% - 5% laktozy. Maksymalna wydajność etanolu z serwatki wynosi 20 kg/m^3.

Surowce skrobiowe takie jak ziemniaki, żyto, pszenżyto i kukurydza zawierające od 20 (ziemniaki) do 60% (zboża) skrobi również znajdują się w sferze produktów, które w polskich warunkach mogą posłużyć produkcji bioetanolu. Przy uwzględnieniu zawartości skrobi, jak i cen poszczególnych z nich, najbardziej korzystnym wydaje się być żyto i pszenżyto. Etanol z nich uzyskany jak najbardziej nadaje się dla proponowanych rozwiązań, a równocześnie nie jest odpowiedni do celów spożywczych. Istotna jest także możliwość pełniejszego wykorzystania istniejących zdolności przerobowych małych gorzelni, co mogło by korzystnie wpłynąć na rozwój tej gałęzi rynku.

3. Produkcja wodoru z bioetanolu. Proces reformingu

Wodór jest paliwem, które dzięki ogniwom paliwowym pozwala uzyskiwać energię elektryczną z wysoką wydajnością. Pomimo, iż sytuacją idealną byłoby produkowanie go z wody z wykorzystaniem odnawialnego źródła energii (energia słoneczna, wiatru czy wody) jest to jednak mało prawdopodobne w perspektywie kilku przyszłych dziesięcioleci. Jedna z alternatyw to wykorzystanie biomasy jako surowca odnawialnego i produkcja z niej bioetanolu, a dalej jego reforming do wodoru. Jest to rozwiązanie wysoce przyjazne dla środowiska, gdyż pozwala w wysokim stopniu ograniczyć emisję do atmosfery dwutlenku węgla. Wynika to z możliwości zamknięcia jego obiegu w całym procesie, począwszy do wzrostu plonów, do ich zbioru i przetworzenia, aż pod uzyskanie wodoru.

Korzyści, jakie niesie ze sobą zastosowanie etanolu jako produktu pośredniego w przetwarzaniu biomasy to między innymi: (i) odnawialność zasobów biomasy, (ii) szeroka dostępność, (iii) nietoksyczność alkoholu oraz (iv) łatwość magazynowania i (v) bezpieczeństwo użytkowania. W czasie reformingu parowego etanolu (ang. *steam reforming of etanol*, SRE) można uzyskać maksymalnie 6 moli wodoru z 1 mola etanolu:

$$CH_3CH_2OH + 3H2O \rightarrow 6H_2 + 2CO_2$$
$$\Delta H^0 = 173{,}4\ kJ/mol \qquad (2)$$

Jednak ostateczna wydajność reakcji zależeć będzie od intensywności i położenia stanu równowagi zachodzącej równolegle reakcji konwersji tlenku węgla za pomocą pary wodnej (ang. *water gas shift reaction*, WGS):

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$
$$\Delta H^0 = 41{,}1\ kJ/mol \qquad (3)$$

a także od ograniczenia nieselektywnych przemian etanolu do metanu, etylenu, aldehydu octowego i innych produktów ubocznych. O reakcjach tych i ich wpływie na cały proces będzie mowa w dalszej części opracowania.

Równowagowa termodynamiczna wydajnośćci wodoru, przy uwzględnieniu udziału reakcji ubocznych jest szacowana na około 5,5 mola H_2 z 1 mola C_2H_5OH [9]. Z równania reakcji wynika wyraźnie, że do przeprowadzenia procesu konieczne jest dostarczenie do reaktora co najmniej 3 cząsteczek wody na 1 cząsteczkę etanolu. Umożliwia to pominięcie procesu destylacji i osuszania alkoholu po fermentacji, co obniża koszty

Wszystkie reakcje, jakie zachodzą podczas reformingu parowego etanolu są bardzo złożone. Wiele z nich współistnieje w równowadze w czasie prowadzenia reakcji. Ponadto zarówno faza aktywna katalizatora, jaki i nośnik, na którym się ona znajduje, mogą oddziaływać z etanolem, i w konsekwencji przebieg reakcjia zależy nie tylko od warunków procesu ale także od natury katalizatora.

3.1. Analiza procesu reformingu

SRE jest energetycznie bardziej korzystny, niż reforming węglowodorów, a ten jak wspomniano we wstępie, jest obecnie stosowany w procesie generowania wodoru. Wydobycie z węglowodorów jednego mola wodoru jest dwukrotnie bardziej energochłonne niż w przypadku etanolu (77,8 kJ w porównaniu z 32,3 kJ/mol H_2 przy 600 K). Jednak z drugiej strony ilość wodoru przypadająca na jeden atom węgla w cząsteczce przemawia na korzyć metanu (3 w porównaniu z 4). Wydajność energetyczna paliwa zależy również od sposobu jego zagospodarowania. Dla przykładu w przypadku spalenia etanolu w klasycznym silniku spalinowym wykorzystamy jedynie około 25% całej jego energii. Natomiast przerobienie etanolu na wodór i przekształceniu jego energii chemicznej na energię elektryczną w ogniwie odbywa się z wydajnością około 50% [10] lub nawet 75% [1]

Reforming parowy etanolu jest reakcją silnie endotermiczną. Jak pokazuje tabela 2 wysokie wartości stałej równowagi reakcji (*Kp*) mogą być uzyskane dla temperatur powyżej 600 K [4].

Tabela 2. Stałe termodynamiczne dla reformingu parowego etanolu [4].

T (K)	ΔH (kJ/mol C_2H_5OH przereagowanego)	ΔH (kJ/mol H_2 wygenerowanego)	*Kp*
298,15	173,4	28,9	$5{,}5\ 10^{-13}$
600	194,0	32,3	$5{,}5\ 10^{4}$
1000	208,8	34,8	$5{,}32\ 10^{11}$

Korzystniejszy bilans energetyczny procesu można uzyskać, gdy do substratów reakcji wprowadzi się pewną ilość tlenu (reforming parowo tlenowy, ang. (*oxidative steam reforming of etanol*, OSRE). Dzieje się tak, ponieważ częściowe utlenienie etanolu jest reakcją egzotermiczną.

$$CH_3CH_2OH + 1{,}5O_2 \rightarrow 3H_2 + 2CO_2$$
$$\Delta H^0 = -545\ kJ/mol^{-1} \qquad (4)$$

Globalnie można to zapisać w postaci równania:

$$CH_3CH_2OH + xO_2 + (3 - 2x)\,H_2O \rightarrow (6 - 2x)H_2 + 2CO_2$$
$$\Delta H^0 = \left(((3 - 2x)/3)173 - (x/1{,}5)545\right)\ kJ/mol^{-1} \quad (5)$$

Ilość wprowadzanego tlenu, jak też stosunek wody do etanolu można korygować, uzyskując pożądany efekt reakcji. W przypadku OSRE, reakcje endotermiczne mogą kontrolować temperaturę poprzez pochłanianie nadmiaru energii powstającej podczas procesów egzotermicznych. Takie rozwiązanie byłoby najbardziej korzystne dla zastosowań mobilnych pozwalając na kontrolowanie całości procesu przy jednoczesnym uniknięciu konieczności chłodzenia reaktora.

W literaturze naukowej temat termodynamicznej analizy SRE i OSRE jest dość dobrze omówiony. Analizy zostały dokonane, zarówno w funkcji temperatury jak i stosunku molowego wody i etanolu w substratach [11, 12]. Ogólnie wzrost temperatury prowadzenia procesu sprawia, że faworyzowana jest reakcji tworzenia się tlenku węgla w związku z jego konwersją parą wodną, która jest lekko egzotermiczna (3):

W zależności od charakteru katalizatora może zachodzić roównież w pewnym stopniu reakcja metanizacji:

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$
$$\Delta H^0 = -205{,}8\ kJ/mol^{-1} \quad (6)$$

W związku z egzotermicznym charakterem tej reakcji, produkcji metanu nie sprzyja prowadzenie reformingu etanolu w wyższych temperaturach. Jednak powyżej 823 K termodynamicznie możliwe stają się dwie reakcje metanu: jedna z parą wodną (reforming parowy) (7), a druga z dwutlenkiem węgla (suchy reforming) (8), jak poniżej:.

$$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$$
$$\Delta H^0 = 205{,}8\ kJ/mol^{-1} \quad (7)$$

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2H_2 + 2CO$$
$$\Delta H^0 = 246{,}9\ kJ/mol^{-1} \quad (8)$$

Korzystnie naNa wydajności produkcji wodoru i dwutlenku węgla korzystnie wpływa zwiększenie ilości wody wprowadzanej do reakcji. Jednak należy uważać, ponieważ zabieg taki będzie wymagał dostarczenia do układuy większych ilości energii w celu jej odparowania.

Kiedy do procesu wprowadzany jest tlen, mogą zachodzić również inne, niż wspomniane wyżej reakcje utleniana (4, 5) mogą mieć miejsce:

$$CH_3CH_2OH + 0{,}5O_2 \rightarrow CH_3CHO + H_2O$$
$$\Delta H^0 = -173\ kJ/mol^{-1} \quad (9)$$

$$CH_3CH_2OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O \quad (10)$$

$$CO + 0{,}5O_2 \rightarrow CO_2$$
$$\Delta H^0 = 283\ kJ/mol^{-1} \quad (11)$$

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \quad (12)$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$$
$$\Delta H^0 = -242\ kJ/mol^{-1} \quad (13)$$

W czasie reakcji etanolu z wodą (SRE) oprócz wodoru i dwutlenku węgla powstają również inne półprodukty, jak tlenek węgla czy metan:

$$CH_3CH_2OH + H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$$
$$\Delta H^0 = 256\ kJ/mol^{-1} \quad (14)$$

$$CH_3CH_2OH + 2H_2 \rightarrow 2CH_4 + H_2O$$
$$\Delta H^0 = -157\ kJ/mol^{-1} \quad (15)$$

Ponadto podczas SRE zachodzą reakcje poboczneuboczne, takie jak: odwodornienie etanolu do aldehydu octowego (16), odwodnienie do etylenu (17) i rozkład etanolu do CO_2 i CH_4 (18) lub CO, CH_4 i H_2 (19).

$$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$$
$$\Delta H^0 = 68\ kJ/mol^{-1} \quad (16)$$

$$CH_3CH_2OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$$
$$\Delta H^0 = 45\ kJ/mol^{-1} \quad (17)$$

$$CH_3CH_2OH \rightarrow \frac{1}{2}CO_2 + \frac{3}{2}CH_4$$
$$\Delta H^0 = -74\ kJ/mol^{-1} \quad (18)$$

$$CH_3CH_2OH \rightarrow CO + CH_4 + H_2$$
$$\Delta H^0 = 49\ kJ/mol^{-1} \quad (19)$$

W niektórych warunkach reakcji i przy przebieganiu jej w obecności niektórych katalizatorów może dojść do reakcji:

$$2CH_3CH_2OH \rightarrow 3H_2 + CO + CH_3COCH_3 \quad (20)$$

Następstwem powyższych reakcji są interakcje pomiędzy ich produktami a wodą.

$$CH_3CHO \rightarrow CO + CH_2$$
$$\Delta H^0 = -19\ kJ/mol^{-1} \quad (21)$$

$$CH_3CHO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2 + CH_4 \quad (22)$$

$$CH_2CH_2 + H_2O \rightarrow 4H_2 + CO_2 \quad (23)$$

Jeden z większych problemów sprawiających, że praktyczne zastosowanie reformingu etanolu jest trudne, wynika z formowania się depozytów węglowych na powierzchni katalizatorów, przez co ulegają one dezaktywacji. Przyczyniają się do tego poniższe reakcje:

$$2CO \rightarrow CO_2 + C$$
$$\Delta H^0 = -172{,}5\ kJ/mol^{-1} \quad (24)$$

$$CO + H_2 \rightarrow H_2O + C$$
$$\Delta H^0 = -131{,}4\ kJ/mol^{-1} \quad (25)$$

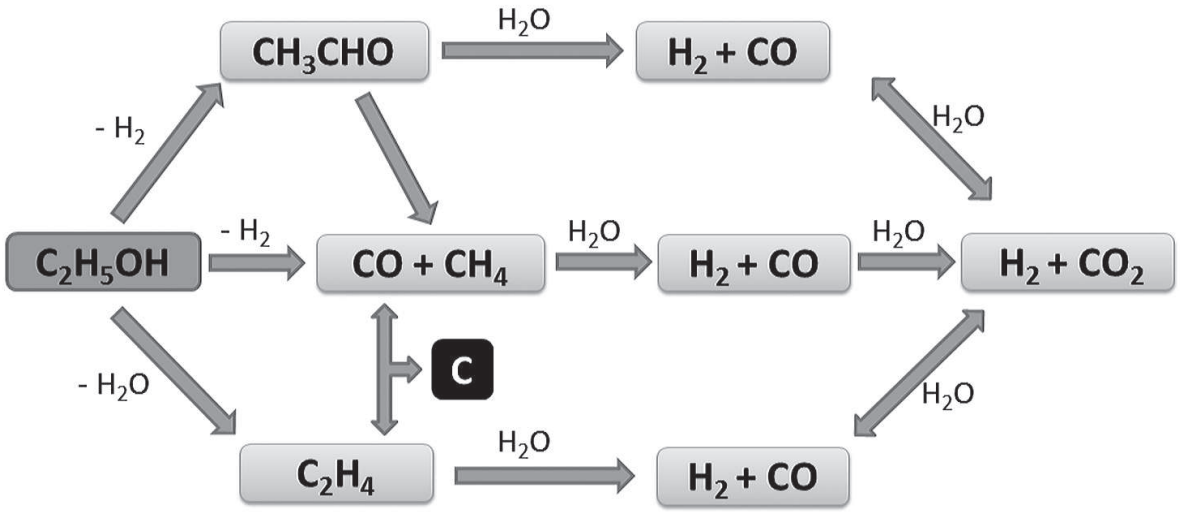
$$CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$$
$$\Delta H^0 = 74{,}9\ kJ/mol^{-1} \quad (26)$$

$$C_2H_4 \rightarrow polymers \rightarrow C \quad (27)$$

Dwie pierwsze reakcje, dysproporcji Boudouarda (24) i odwróconej gazyfikacji węgla (25) zachodzą głownie w niższych temperaturach. W temperaturach wyższych niż 700 K za powstawanie depozytów węglowych odpowiada główne trzecia reakcja (26), rozpadu metanu. Osadzanie się węgla na powierzchni katalizatora maleje, kiedy rośnie stosunek wody do etanolu lub tlenu do etanolu wprowadzanych do reakcji. Dzieje się tak z powodu gazyfikacji węgla za pomocą pary wodnej (odwrócona reakcja (25)) lub tlenu (28).

$$C + 0{,}5O_2 \rightarrow CO \quad (28)$$

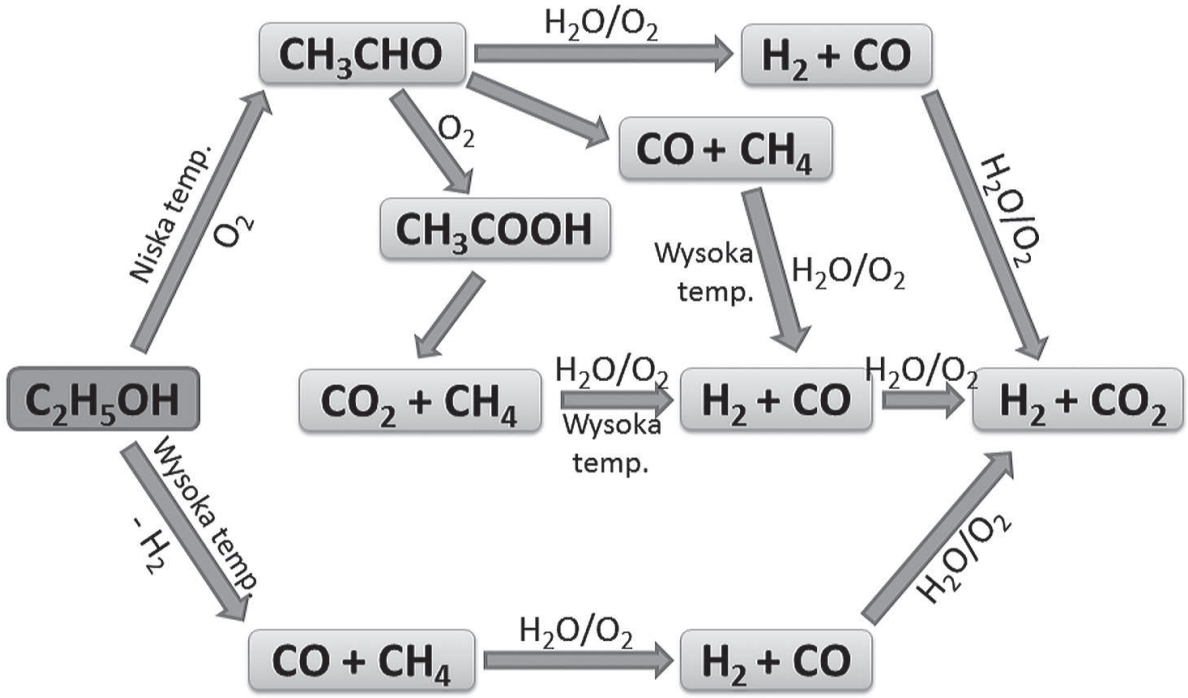
Uproszczony schemat reakcji, jakie mają miejsce w trakcie reformingu parowego i parowo-tlenowego etanolu przedstawiają poniższe schematy (Rys. 3, 4).



Rys. 3. Podstawowe ścieżki reakcji zachodzące podczas reformingu parowego etanolu [13].

Opracowania Garcia i Laborde [14] oraz Vasudeva [9] pokazują, że zastosowanie wyższej temperatury w czasie SRE prowadzi do zwiększenia selektywności reakcji w kierunku wodoru oraz tlenku węgla przy spadku tworzenia się w tym samym czasie metanu. Do podobnych, choć nieco odmiennych wniosków doszli również Fishtik z zespołem [15]. Stwierdzili oni, iż w temperaturach 700 – 800 K i przy znacznym nadmiarze stechiometrycznym wody dominują te najbardziej pożądane w reformingu etanolu reakcje, a produkcja CH_4 i CO jest minimalna. Garcia i Laborde [14] zasugerowali również, że najwydajniej prowadzić można proces SRE w warunkach odpowiadających T > 650 K, przy atmosferycznym ciśnieniu i stosunku molowym wody do etanolu sięgającym 10. Pozwala to na maksymalizację wydajności reakcji w kierunku H_2, minimalizacji tworzenia się CO i CH_4 oraz powstawania depozytów węglowych.

Głównym wyzwaniem dotyczącym wdrażania produkcji wodoru z bioetanolu jest opracowanie prostego procesu, który łączyłby w sobie takie elementy jak faworyzowanie reakcji korzystnych energetycznie i produkcję gazu bogatego w wodór o czystości pozwalającej



Rys. 4. Możliwe ścieżki reakcji zachodzące podczas reformingu parowego tlenowego etanolu [13].

na zasilenie nim ogniw paliwowych. W zależności od zastosowanego typu ogniw paliwowych skład gazu zasilającego dane ogniowo musi być dostosowany do jego parametrów. Ogniwo paliwowe ze stopionym węglanem (ang. Molten Carbonate Fuel Cell MCFC) i ogniwo paliwowe z zestalonym elektrolitem tlenkowym (ang. Solid Oxide Fuel Cell SOFC) pracują w wysokich temperaturach (923 K) i pewne ilości zanieczyszczeń (CO i CH_4) mogą być zutylizowane na anodzie. Odmiennie ma się sytuacja dla ogniw, których anody pracują w niskich temperaturach. Ogniwo paliwowe z membraną do wymiany protonów (ang. Proton Exchange Membrane Fuel Cell PEMFC) i ogniwo paliwowe z kwasem fosforowym (ang. Phosphoric Acid Fuel Cell PAFC) nie są w stanie pracować właściwie, gdy stężenie CO w gazie dopływającym przekracza 50 ppm dla PEMFC i 0,05% dla PAFC. Powyżej tych stężeń anoda w ogniwie ulega zatruciu i staje się ono bezużyteczne. Aby rozwiązać ten problem, możliwe jest zastosowanie dobrze znanych rozwiązań technologicznych, gdzie gaz bogaty w wodór wychodzący z reformera byłby poddawany oczyszczaniu w wyniki procesu WGS (2), katalitycznego selektywnego utleniania (10), metanizacji (5) i/lub użycie membrany selektywnie przepuszczającej H_2 [16].

3.2 Energetycznie zintegrowany proces reformingu etanolu

Co raz częściej w literaturze naukowej spotkać można opracowania egzaminujące układy, w których gaz bogaty w wodór służy do zasilania różnego rodzaju ogniw paliwowych. Niektóre z tych propozycji uwzględniają etanol wyprodukowany z biomasy [17]. Rys. 5 pokazuje ideowy schemat rozwiązania, w którym bioetanol pochodzić może z kilku odnawialnych źródeł: rośliny, odpady rolnicze i organiczna frakcja odpadów komunalnych [18]. Spalanie produkowanego w czasie procesu biogazu także zostało uwzględnione jako źródło ciepła. Oceniono, że układ taki jest w stanie wygenerować dwa razy więcej energii niż aparatura uzyskująca energię bezpośrednio ze spalania biomasy [18].

Inna możliwość opiera się na rozwiązaniu, gdzie aby odparować wodę oraz ogrzać reaktor wykorzystano ciepło wydzielające się na anodzie (dla ogniw MCFC i SOFC). W przy-

padku ogniwa ze stopionym węglanem (MCFC) katalizator nie może pracować w bezpośrednim kontakcie z anodą gdyż może to mieć niekorzystny wpływ na proces reformingu. Komora z katalizatorem może jednak bezpośrednio przylegać do anody. W przypadku obu typów ogniw katalizator reformingu może znajdować się w wydzielonej komorze wewnątrz anody, ale należy wtedy unikać powstawania depozytów węglowych gdyż mogłyby one uszkodzić anodę [17].

Szerokiego opracowania tematu zintegrowanego reformingu parowego jak również parowo tlenowego dokonali Frusteri i Freni [19]. Jest ono skierowane na reforming prowadzony w wysokich temperaturach (923 K) w jakich pracuje ogniwo paliwowe ze stopionym węglanem i pozwala na utylizację ciepła generowanego na anodzie. Artykuł ten obejmuje również dość rozległy przegląd katalizatorów, które mogą być w takim rozwiązaniu zastosowane. Uwzględniony został między innymi problem charakteru nośnika (centra kwasowe lub zasadowe), stwierdzono, że zastosowanie Ni/MgO pozwoliło na ograniczenie procesu powstawanie depozytów węglowych, a dodatek Li lub K ograniczył spiekanie się fazy aktywnej (Ni) [19].

Dla zastosowań stacjonarnych proponowane jest rozwiązanie wykorzystujące ciepło generowane w trakcie spalania biogazu (metan) powstającego w czasie całego procesu.

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$
$$\Delta H^0 = -803\ kJ/mol^{-1} \qquad (29)$$

Takie sprzężenie pomiędzy spalaniem metanu a reformingiem parowym etanolu wykorzystujące ściankę autotermiczną, która pozwala na eliminację strat ciepła, zostało przedstawione przez Wanata i jego zespół [20].

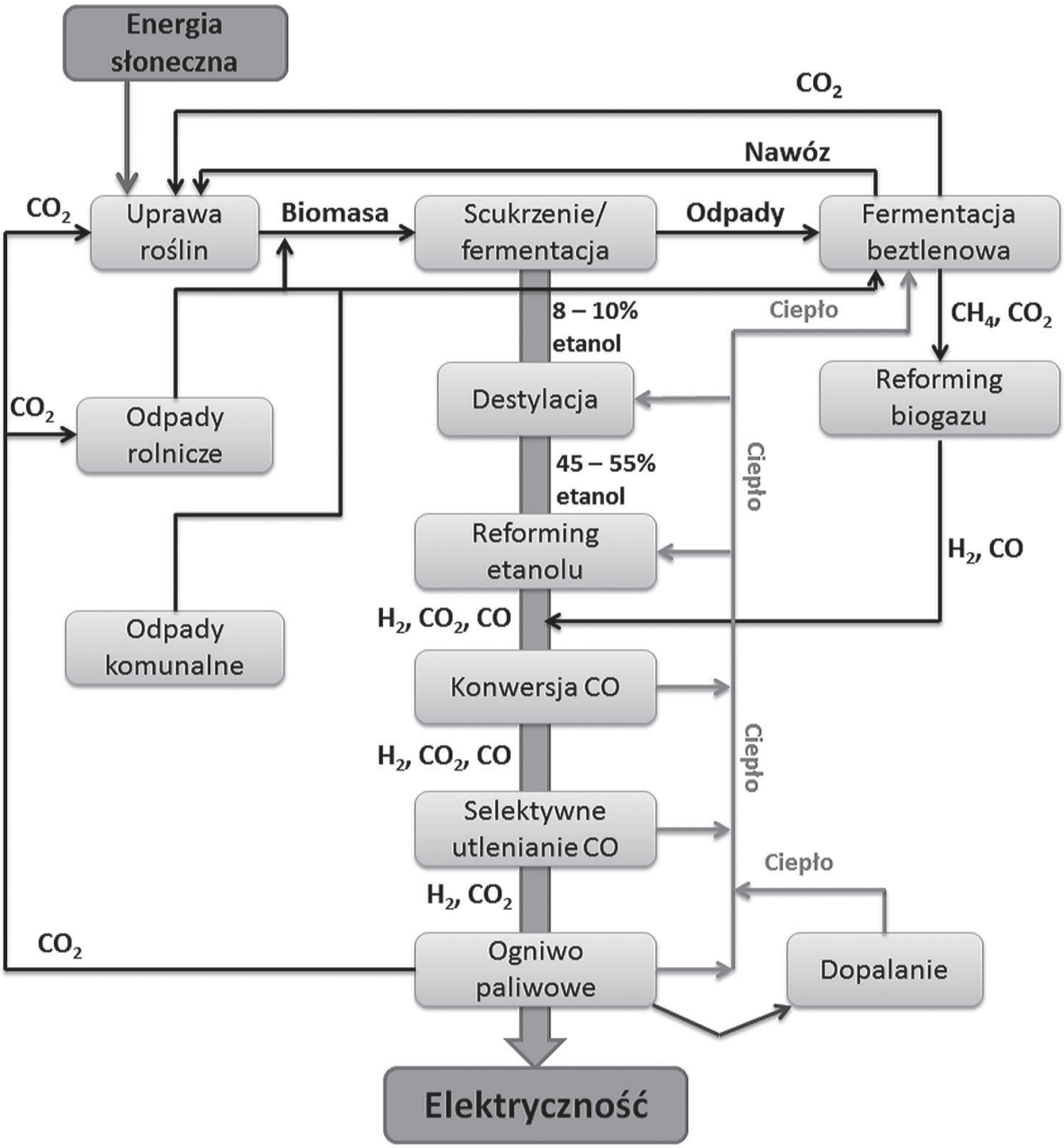
Wcześniej wspomniany został reforming parowo tlenowy etanolu. Procesy egzotermiczne (4, 5, 13) mające miejsce w jego trakcji niosą ze sobą obniżenie wydajności procesu w kierunku wodoru w stosunku do reformingu parowego. Są to jednak straty akceptowalne gdy rozważa się zastosowanie takich rozwiązań w transporcie, ponieważ połączenie procesów egzo- i endotermicznych może rozwiązać problem z odprowadzeniem ciepła powstającego w procesie utleniania dzięki temu wyeliminować potrzebę stosowania chłodzenia.

Etanol dzięki przemyślanym systemom umożliwiającym efektywne wykorzystanie energii podczas reformingu staje się obiecującą alternatywą dla metanu jak źródła wodoru dla ogniw paliwowych. Układy wykorzystujące SOFC i etanol jako źródło wodoru mogą pracować z wydajnością sięgającą nawet 94%, co jest satysfakcjonującym wynikiem, kiedy porówna się go z 96% uzyskiwanymi dla metanu, 91% dla metanolu i 83% dla benzyny [16].

3.3 Proces katalityczny

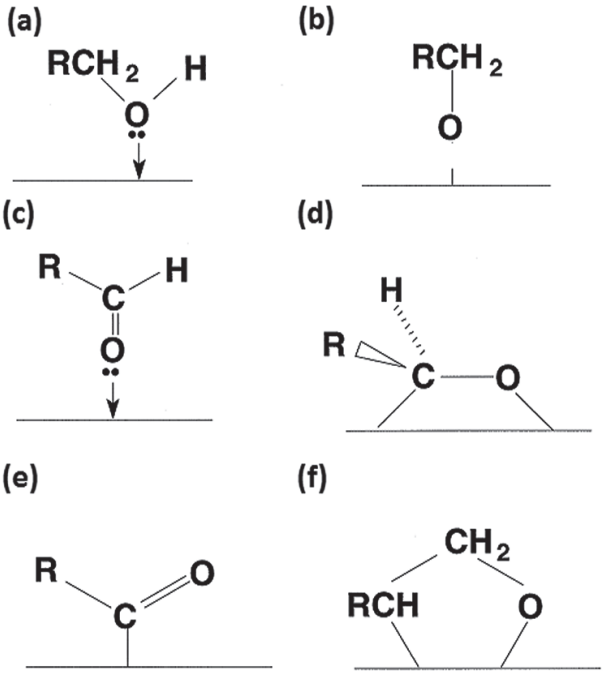
Spośród wielu katalizatorów proponowanych dla reformingu etanolu na przestrzeni ostatnich dwóch dziesięcioleci, kilka metali jest uważanych za najbardziej odpowiednie do zastosowania jako faza aktywna. Mówimy tutaj oSą to metaleach przejścioweych: nikiel i kobalt oraz o metaleach szlachetneych: platyna, pallad, ruten, rod, iryd. Wszystkie te metale mają zdolność do rozrywania wiązania C-C znajdującego się w etanolu, co jest. Jest to niezbędne w przypadku katalizatorów dla SRE i OSRE [17].

Obecnie wiedza w zakresie oddziaływań etanolu z powierzchnią metali przejściowych jest dość szeroka. Poznane zostały mechanizmy przemian, jakim ulegają grupy powierzchniowe biorące udział w reformingu etanolu [21]. Kiedy etanol oddziałuje z powierzchnią powstają grupy etoksylanowe (C_2H_5O-). W obecności metali z grupy platynowców (Ni, Pt, Pd) ugru-



Rys. 5. Zamknięty obieg dwutlenku węgla oraz energii w procesie produkcji wodoru z biomasy [18].

powanie to może prowadzić do powstania półproduktów aldehydu octowego, oddziaływujących z powierzchnią przez węgiel i tlen η^2(C, O) lub tylko przez tlen η^1(O) (Rys. 6). Druga z wspomnianych konfiguracji jest promowana na powierzchniach tlenkowych i ułatwia raczej desorpcję aldehydu z powierzchni niż jego rozkład. Ugrupowanie η^2(C, O) prowadzi do formowania półproduktów z grupą acylową (RCO-), poprzez oderwanie grupy CO i lotnych węglowodorów, w przypadku etanolu powstają CO i CH_4. Skład powierzchni oraz jej struktura krystalograficzna określają jak rozkładać będzie się grupa acylowa, czy rozerwaniu ulegnie wiązanie C-C czy C-H. Jeśli po odwodornieniu grupy acylowej powstaje keten ($R_2C=C=O$) następnym etapem będzie szybkie rozerwanie wiązania C-C. Jeśli jednak katalizator zawiera na przykład rod powstają ugrupowania (-OCH_2CH_2-) (oksyetylenowe) (Rys. 6) i desorpcja aldehydu octowego z powierzchni nie jest faworyzowana [21]. Dla katalizatorów nieredukowanych na ich powierzchni zaobserwować można głównie aldehyd.



Rys. 6. Tlenowe półprodukty obserwowane na powierzchni metali przejściowych, zaadsorbowany (a) alkohol, (b) alkoholan, zaadsorbowana (c) grupa η^1-aldehydowa, (d) grupa η^2-aldehydowa, (e) grupa η^1(C)-acylowa, (f) grupa oksyetylenowa [21].

Poza fazą aktywną także nośnik, jeśli jest obecny, może oddziaływać z etanolem i przez to wpływać na selektywność procesu. Może on promować rozpad wody i migrację grup OH. Kwasowe centra na powierzchni nośnika powodują odwodnienie etanolu (17). Powstający etylen może ulegać polimeryzacji (27), który staje się prekursorem depozytów węglowych. Dzieje się tak w przypadku użycia jako nośnika γ-Al_2O_3, który jest szeroko stosowany w katalizie. Aby zmniejszyć ten niekorzystny wpływ centrów kwasowych do katalizatorów reformingu wprowadza się pewne ilości modyfikatorów o właściwościach zasadowych. Neutralizacja kwasowości powierzchni wpływa korzystnie na pracę katalizatora i powoduje obniżenie się tworzenia polimerów etylenu.

Z drugiej strony stosowanie jako nośników tlenków o właściwościach zasadowych prowadzi do formowania się w obecności takich katalizatorach aldehydu octowego, który w drodze kondensacji aldolowej może formować inne związki zawierające tlen. Tak właśnie może dochodzić do formowania się na powierzchni ZnO acetonu (20).

W czasie SRE i OSRE obecność tlenu powierzchniowego jak i mobilność grup OH odgrywa bardzo ważną rolę. W związku z tym tlenek ceru (CeO_2) jest często używanym nośnikiem. Jego pozytywny wpływ na działanie katalizatora wynika z (i) jego działania jako magazynu dla tlenu podczas reakcji utleniania, (ii) silnej dyspersji fazy aktywnej katalizatora na jego powierzchni, dzięki czemu nie dochodzi do spiekania metali, (iii) sprzyja konwersji tlenku węgla, (iv) ułatwia gazyfikację węgla [22].

Proces reformingu etanolu prowadzony jest przeważnie w zakresie temperatur od 573 do 1073 K. Jest to dość szeroki zakres, a temperatura, poza innymi czynnikami, ma znaczący wpływa na selektywność reakcji. Praktycznie zawsze otrzymuje się oprócz CO_2 i H_2 także inne produkty. W niższych temperaturach, kiedy nie jest osiągana 100% konwersja etanolu częstym produktem ubocznym jest aldehyd octowy. Dzieje się tak, ponieważ nie zależnie od tego, czy zachodzi częściowe utlenienie etanolu (9), czy jego odwodornienie (16), to produktem tych reakcji jest aldehyd.

Ogólnie dla SRE zaproponowano jako pierwszy etap procesu odwodornienie etanolu do aldehydu (16) a następnie rozkład aldehydu do CO i CH_4 (21). W wyższych temperaturach dochodzi do reformingu metanu (7) a następnie do reakcji konwersji tlenku węgla (3) (Rys. 3). Tak rozwiązany proces pozwalałby na pożądaną dystrybucję produktów.

Najważniejszą zmienną jaką można wprowadzić do procesu OSRE jest stosunek w jakim do reaktora wprowadzane są H_2O, O_2 i C_2H_5OH. Wartość ta ma wpływ nie tylko na to, w jakim stopniu obniży się wydajność wodorowa reakcji ale także na właściwości katalizatora. Musi być tak dobrana, aby wspomagać, ale nie prowadzić do całkowitego utlenienia fazy aktywnej, gdyżś traci ona wtedy swoje właściwości.

W dalszej części osobno zostanie przeanalizowany proces reformingu etanolu na katalizatorach zawierających nikiel, kobalt i metale szlachetne.

3.3.1 Metale szlachetne

Jako fazy aktywne katalizatorów procesu SRE i OSRE rozważane były metale szlachetne: Rh, Ru, Pt, Pd i Ir. Najczęściej jednak wykorzystywane są platyna, pallad, ruten i rod (Tabela 3). Wszystkie znane są ze swojej wysokiej aktywności katalitycznej a ich właściwości testowano w szerokim zakresie temperatur i przy różnych stosunkach molowych podawanych reagentów (H_2O, O_2 i C_2H_5OH).

Proces reformingu parowego i parowo tlenowego, z wykorzystaniem różnych nośników (Al_2O_3, CeO_2, MgO, TiO_2), prowadzono w zakresie temperatur 873-1123 K. Aktywność metali przedstawiała się następująco Rh ≥ Ru > Pd > Pt (Al_2O_3). Podczas reakcji zachodzącej na katalizatorach opartych na tlenku glinu w niższych temperaturach dochodziło do powstawania etylenu (17), w wyższych natomiast z etanolu powstawały głównie wodór, tlenki węgla, a w mniejszym stopniu także metan [23-25]. Zastosowanie niewielkiego dodatku tlenu (0,4 % obj.) powodowało inhibicję procesu powstawania depozytów węglowych na katalizatorze Rh/Al_2O_3 (w wysokiej temperaturze oraz przy stechiometrycznym nadmiarze wody). Skutkiem ubocznym było zachodzenie procesu spiekania się katalizatora, prawdopodobnie za sprawą lokalnych skoków temperatury, co prowadziło do obniżenia jego aktywności katalitycznej [26].

Reforming parowy etanolu może być również efektywnie prowadzony dzięki zastosowaniu komercyjnego katalizatora $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ [25]. Katalizator ten nie wykazywał tendencji do produkowania etylenu jako półproduktu. W temperaturach tak niskich jak 473 – 623 K w jego obecności dochodziło do odwodornienia etanolu do aldehydu octowego (16) i dalej do jego rozpadu do metanu i tlenku węgla (21). Metan następnie mógł w wyższych temperaturach ulegać reformingowi (7).

Dla katalizatorów z metalami szlachetnymi osadzonymi na nośnikach cerowo/cyrkonowych, w wyższych temperaturach, nie dochodziło do zjawiska, gdzie etylen hamowałby proces SRE. Diagne i jego zespół [22] wykazali, że na katalizatorach $Rh/CeO_2\text{-}ZrO_2$, Rh/CeO_2 i Rh/ZrO_2 można osiągnąć produkcję wodoru przewyższającą 5 moli H_2 z 1 mola C_2H_5OH, dla temperatur 623 – 723 K i przy zastosowaniu stechiometrycznego nadmiaru wody.

Katalizatory z nośnikami $CeO_2\text{-}ZrO_2$ znalazły zastosowanie również w procesie OSRE (Tabela 5). Katalizator Ir/CeO_2 pozwolił na prowadzenie reakcji stabilnie i wydajnie na przestrzeni 60 godzin. Takie osiągnięcia zostały przypisane wysokiej dyspersji irydu na powierzchni tlenku ceru, co skutecznie zapobiegało jego spiekaniu w czasie prowadzenia reakcji, a także pozwoliło uniknąć tworzenia się depozytów węglowych [27].

Nieco inną propozycję przygotował Galvita z zespołem [28]. Zaproponowany został tu system reaktora zawierający dwie warstwy katalityczne, z których każda katalizuje odpowiedni krok procesu prowadzącego do uzyskania z etanolu mieszaniny CO_x i H_2. Najpierw etanol ulegał reformingowi do tlenków węgla, metanu i wodoru na katalizatorze Pd/C (608 K). Następnie na drugiej warstwie katalitycznej (z aktywną fazą niklową) metan ulegał reformingowi (923 – 1073 K).

Tabela 3. Aktywność i selektywność katalizatorów zawierających metale szlachetne w reformingu parowym etanolu.

Faza aktywna	Nośnik	Temperatura (K)	Woda: Etanol (stosunek molowy)	Konwersja etanolu (%)	Selektywność do wodoru (%)	Źródło
Rh (2% wag.)	CeO_2 ZrO_2 CeO_2/ZrO_2 (Ce/Zr = 1)	723	8:1	100	61 71 70	[22]
Rh (1% wag.) (2 % wag.) Ru (1% wag.) (2 % wag.) Pt (1% wag.) Pd (1% wag.)	γ-Al_2O_3	1073	3:1	100 100 42 100 60 55	~95 ~96 ~55 ~96 ~65 ~50	[24]
Pd (5% wag.)	γ-Al_2O_3	773 873 973	3:1 9:1 15:1 3:1 9:1 15:1 3:1 9:1 15:1	100 100 100 100 100 100 100 100 100	~72 ~88 ~88 ~82 ~91 ~96 ~90 ~95 ~95	[25]
Rh (5% wag.)	γ-Al_2O_3	923	8,4:1	100 43 (po 100 godz.)	b. d.	[26]

3.3.2 Nikiel

Ponieważ katalizatory z aktywną fazą niklową są szeroko stosowane w przemyśle, w reformingu węglowodorów, również proces SRE i OSRE są prowadzone w ich obecności (Tabela 4, 5). Nikiel posiada zdolność rozrywania wiązań C-C, jak również partycypuje w reformingu parowym tlenku węgla (3) oraz mokrym (7) i suchym (8) reformingu metanu.

Nikiel dla SRE i OSRE osadzany był na różnych nośnikach, między innymi na Al_2O_3, MgO, La_2O_3 czy SiO_2. Na szczególną uwagę zasługują katalizatory Ni/La_2O_3 i Ni/MgO [18, 29]. Katalizator Ni/La_2O_3 charakteryzował się w procesie SRE dobrą wydajnością, selektywnością i stabilnością. Reforming etanolu zachodził już w temperaturze 673 K [18]. Stabilność pracy tego katalizatora można przypisać brakowi formowania się depozytów węglowych na jego powierzchni, co zostało wytłumaczone zachodzeniem poniższych reakcji:

$$La_2O_3 + CO_2 \rightarrow La_2O_2CO_3 \quad (30)$$

$$La_2O_2CO_3 + C \rightarrow La_2O_3 + 2CO \quad (31)$$

Najpierw powstaje zasadowy węglan lantanu (30), kiedy dwutlenek węgla oddziałuje z powierzchnią katalizatora, następnie węglan ten usuwa węgiel osadzający się na cząstkach niklu (31).

Aktywny i selektywny podczas SRE był również katalizator Ni/MgO modyfikowany litem, sodem i potasem [29]. Dodatek Li i K spowodowały stabilizację pracy katalizatora poprzez zapobieganiu spiekaniu się cząstek niklu w czasie reakcji. Pozytywny efekt zastosowania dodatków alkalicznych może wynikać ze zmiany właściwości elektronowych katalizatora. Przeniesienie elektronów między tlenkami metali alkalicznych a cząstkami niklu może wpływać na zahamowanie reakcji Boudouarda (24) i rozkładu węglowodorów prowadzących do odkładania się węgla [29].

Katalizatory niklowe były również testowane w warunkach OSRE, zarówno zawierające samą fazę niklową naniesioną na nośnik jak i z dodatkami. W przypadku katalizatora Ni/SiO_2 pozytywny wpływ na stabilność jego pracy miała modyfikacja miedzią [30]. Działo się tak za sprawą powstawania stopu niklowo-miedziowego, który powstrzymywał powstawanie węgliku niklu, a dzięki temu utrudniał także wzrost nitkowych depozytów węglowych charakterystycznych dla Ni [30].

W przypadku zastosowania jako nośnika tlenku cyrkonu, znaczący wpływ na właściwości katalizatora Rh-Ni/CeO_2 okazała się mieć wielkość krystalitów CeO_2 [31]. Nanokrystality CeO_2 silnie oddziaływały z rutenem, natomiast pomiędzy rutenem a niklem dochodziło do bardzo silnego synergizmu. Prowadzi to do otrzymania silnie zdyspergowanej pary metali (Rh-Ni) o właściwościach redukcyjno-utleniających, która pozwala na wysoką aktywność katalizatora, zapewnia całkowitą konwersję etanolu oraz wysoką selektywność do wodoru przy dość niskiej temperaturze (773 K) prowadzenia OSRE [31].

3.3.3 Kobalt

Katalizatory z aktywną fazą kobaltową (Tabela 4) zostały zaproponowane dla SRE jako alternatywa dla katalizatorów niklowych, faworyzujących tworzenie metanu, a także dla drogich katalizatorów zawierających metale szlachetne. Kobalt pozwala na prace reformera etanolu w stosunkowo niskich temperaturach i jednocześnie nie faworyzuje powstawania niepożądanych półproduktów [17].

Pewną uwagę w literaturze poświęcono testom samego kobaltu i tlenku kobaltu (bez nośnika) jako katalizatorów dla SRE. Pozwoliło to stwierdzić, że kobalt (Co^0) jest faza aktywną w reformingu etanolu [32]. W czasie badań nad nośnikowymi katalizatorami kobaltowymi dla SRE stwierdzono, że podobnie ja w przypadku niklu i metali szlachetnych, wpływ na ich właściwości ma zastosowany nośnik (zawierający kwasowe lub zasadowe centra na swojej powierzchni). Ponadto oddziaływanie pomiędzy kobaltem a nośnikiem determinuje stopień w jakim kobalt na powierzchni danego nośnika ulega redukcji i w konsekwencji decyduje to o aktywności i selektywności takiego katalizatora [17]. Na końcowe właściwości katalityczne ma także wpływ metoda otrzymywania katalizatora [33]. Haga wraz z zespołem [32] badając właściwości kobaltu pośród innych metali w procesie SRE stwierdzili, że w ich obecności selektywność procesu do wodoru układała się w kolejności: Co>Ni>Rh>Pt, Ru, Cu.

Badania nad katalizatorami Co/Al_2O_3, Co/SiO_2 i Co/MgO wykazały, że we wszystkich przypadkach dochodzi do powstawania na ich powierzchni depozytów węglowych, a w rezultacie do dezaktywacji katalizatorów [34]. W innym opracowaniu Batista i jego zespół [35] dowodzą, że zwiększenie ilości kobaltu w katalizatorze z 8 do 18% wag. prowadzi do wzrostu selektywności procesu do H_2 i CO_2 oraz 99% konwersji etanolu podczas reakcji.

Jednak jednymi z najbardziej efektywnych katalizatorów dla SRE są katalizatory z nośnikiem ZnO [36 – 39]. Llorca i jego zespół zaproponowali efektywny reforming parowy etanolu pozwalający uzyskać już w 623 K gaz bogaty w wodór oraz pozbawiony tlenku węgla, trucizny dla anod w ogniwach paliwowych [36]. Jednak katalizator ten ulegał za-

węglaniu i dezaktywacji. Zastosowanie dodatku sodu [37] wpłynęło korzystnie na prace katalizatora podczas SRE dzięki inhibicji zawęglania. Określono, że na powierzchni katalizatora Co/ZnO dochodzi do odwodornienia etanolu do aldehydu octowego (16). W czasie SRE na powierzchni znajdują się ugrupowania etoksylanowe, acylowe i octanowe [38]. Jedną z największych wad tlenku cynku jako nośnika jest jego niska wytrzymałość termiczna. W związki z tym zaproponowane zostało rozwiązanie, gdzie niewielki dodatek tlenku glinu miał na celu poprawić odporność termiczną katalizatora [39, 40].

Tabela 4. Aktywność i selektywność katalizatorów zawierających nikiel i kobalt w reformingu parowym etanolu.

Faza aktywna	Nośnik	Temperatura (K)	Woda: Etanol (stosunek molowy)	Konwersja etanolu (%)	Selektywność do wodoru (%)	Źródło
Ni (17% wag.)	La_2O_3	1023	3:1	100 90 (po 100 godz.)	~95	[18]
	γ-Al_2O_3			100	~96	
Ni (21% wag.)	MgO	923	8:4,1	82 45 (po 20 godz.)	~95	[29]
+ Na (1% wag.)				100 50 (po 20 godz.)	~95	
+ K (1% wag.)				100 60 (po 20 godz.)	~95	
+ Li (1% wag.)				100 85 (po 20 godz.)	~95	
Co (9% wag.)	Al_2O_3	673	3:1	> 90	~65	[34]
Co (8% wag.)	SiO_2			> 90	~75	
Co (18% wag.)	MgO			> 90	~75 (po 6 godz.)	
Co (9% wag.)	Al_2O_3	673	3:1	74	~65	[35]
(19% wag.)				99	~67	
Co (8% wag.)	SiO_2			89	~67	
(18% wag.)				97	~69	
Co (10% wag.)	ZnO	673	13:1	100	73	[36]
Co (10% wag.)	ZnO	673	13:1			[37]
+ Na (0,06% wag.)				100	72	
+ Na (0,23% wag.)				100	73	
+ Na (0,78% wag.)				100	74	
+ Na (0,78% wag.)				100	73	

W reakcji reformingu parowo tlenowego etanolu wysoką aktywnością wykazały się katalizatory bimetaliczne (kobalt z metalami szlachetnymi, rodem i rutenem) (Tabela 5). Wysoka wydajność pracy układy z takimi katalizatorami została osiągnięta dzięki zastosowaniu okresowej regeneracji katalizatora poprzez wypalenie depozytów węglowych [41].

Tabela 5. Aktywność i selektywność katalizatorów w reformingu parowo tlenowym etanolu.

Faza aktywna	Nośnik	Temperatura (K)	Woda: Etanol (stosunek molowy)	Konwersja etanolu (%)	Selektywność do wodoru (%)	Źródło
Ir (2% wag.)	CeO_2	823 923	1,8/1,0/0,6	100 100	55 65	[27]
Pt (5% wag.) Pd (5 % wag.) Ru (5% wag.) Rh (5% wag.)	CeO_2 (10 nm) CeO_2 (29 nm) CeO_2 (6,5 nm)	573 573 723	4/1/0,4	~41 ~40 ~58 ~100	~42 ~36 ~52 ~51	[30]
Rh (3% wag.) Ru (3% wag.) Co (8% wag.) Co (5% wag.)) + Rh (3% wag.) Co (5% wag.) + Ru (2% wag.)	SiO_2	673	6/1/0,5	39 52 ~80 ~66 ~90	Niska Niska ~45 ~45 ~45	[41]

4. Perspektywy

Należy pamiętać, że wodór nie jest właściwym źródłem energii, nie występuje naturalnie w otaczającym środowisku. Wodór jest wtórną formą energii, która musi zostać wyprodukowana podobnie jak elektryczność. Innymi słowy jest on nośnikiem energii a dzięki temu, że w przyszłości może być produkowany w nieograniczonych ilościach, większość ekspertów uważa, że odegra on kluczową rolę w sektorze energetycznym przyszłości.

W chwili obecnej produkcja etanolu z odnawialnych źródeł nie stanowi problemu. Rozwijane i unowocześniane są znane już procesy, powstają także nowe [8, 42]. Wiele pracy wymaga natomiast opracowanie energetycznie zintegrowanego systemu pozwalającego na produkcję wodoru z bioetanolu. Należy rozważyć, który z procesów SRE czy OSRE będzie bardziej korzystny. Dalszych prac wymaga także stworzenie stabilnego, aktywnego, pracującego selektywnie i taniego katalizatora. Celem jest osiągnięcia maksymalnie wysokiej wydajności wodorowej i minimalizacji tworzenia się niepożądanych półproduktów oraz depozytów węglowych.

Poza ścieżką wykorzystującą reforming rozwijane są również alternatywne sposoby produkcji wodoru uwzględniające zastosowanie czystej energii oraz ograniczenie emisji dwutlenku węgla. Aby wodór mógł stać się rzeczywiście czystym paliwem, do jego produkcji muszą być użyte odnawialne źródła energii lub biomasa.

Wysiłek włożony w poszerzanie wiedzy na temat odnawialnych źródeł energii oraz rozwijanie i ulepszanie projektów mogących rozwiązać wspomniane powyżej problemy znajdzie swoje odbicie w produkcji czystej energii być może już w niezbyt odległej przyszłości.

Literatura:

[1] *Toward a renewable power supply: the use of bio-fuels in stationary fuel cells*, Raport przygotowany przez XENERGY, USA, 30.06.2002.

[2] J. Goldemberg, *Science*, **315** (2007) 808.
[3] C.E. Vaz Rossell, P.E. Mantelatto, J.A.M. Agnelli, J. Nascimento, *Sugar-based Biorefinery*, in: *Biorefineries - Industrial Processes and Products* (B. Kamm, P.R. Gruber, M. Kamm, Eds.), Chapt. 10, Wiley-VCH, 2006, p. 209.
[4] N.N. Nichols, B.S. Dien, R.J. Bothast, M.A. Cotta, *The corn ethanol industry*, in: *Alcoholic Fuels* (S. Minteer, Ed.), Chapt. 4, Taylor & Francis, 2006, p. 59.
[5] J.K. Bourne JR, R. Clark, *National Geographic Magazine*, (10.2007) 41.
[6] D.J. Murphy, C.A.S. Hall, *Ann. N.Y. Acad. Sci*., **1185** (2010) 102.
[7] D.R. Kelsall, T.P. Lyons, *Grain dry milling and cooking procedures*, in: *The Alcohol Textbook* (K.A. Jacques, T.P. Lyons, D.R. Kelsall, Eds.), Nottingham University Press, 2003, p. 9.
[8] S. Pariente, N. Tanchoux, F. Fajula, G. Centi, S. Perathoner, *Bioethanol: Production and Pathways for Upgrading and Valorization*, in: *Catalysis for Renewables: From Feedstock to Energy Production* (G. Centi, R.A. van Santen, Eds.), Chapt. 9, Wiley-VCH, 2007, p. 183.
[9] K. Vasudeva, N. Mitra, P. Umasankar, S. C. Dhingra, *Int. J. Hydrogen Energy*, **21** (1996) 13.
[10] J. Rass-Hansen, C.H. Christensen, J. Sehested, S. Helveg, J.R. Rostrup-Nielsen, S. Dahl, *Green Chem*., **9** (2007) 1016.
[11] J. Comas, M. Laborde, N. Amadeo, *J. Power Sources*, **138** (2004) 61.
[12] S. Liu, K. Zhang, L. Fang, Y. Li, *Energy Fuels*, **22** (2008) 1365.
[13] V. Subramani, C. Song, *Catalysis*, **20** (2007) 65.
[14] E.Y. Garcia, M.A. Laborde, *Int. J. Hydrogen Energy,* **16** (1991) 307.
[15] I. Fishtik, A. Alexander, R. Datta, D. Geana, *Int. J. Hydrogen Energy,* **25** (2000) 31.
[16] R.M. Navarro, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, *Chem. Rev*., **107** (2007) 3952.
[17] P.R. Piscina, N. Homs, *Ethanol reformation to hydrogen*, in: *Alcoholic Fuels*, (S. Minteer, Ed.), Chapt. 13, Taylor & Francis, 2006, p. 233.
[18] A.N. Fatsikostas, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Catal. Today*, **75** (2002) 145.
[19] F. Frusteri, S. Freni, *J. Power Sources*, **173** (2007) 200.
[20] E.C. Wanat, K. Venkataraman, L.D. Schmidt, *Appl. Catal. A: Gen*., **276** (2004) 155.
[21] M. Mavrikakis, M.A. Barteau, *J. Mol. Catal. A: Chem*., **131** (1998) 135.
[22] C. Diagne, H. Idriss, A. Kiennemann, *Catal. Commun*., **3** (2002) 565.
[23] J.P. Breen, R. Burch, H.M. Coleman, *Appl. Catal. B: Environ*., **39** (2002) 65.
[24] D.K. Liguras, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Appl. Catal. B: Environ*., **43** (2003) 345.
[25] M.A. Goula, S.K. Kontou, P.E. Tsiakaras, *Appl. Catal. B: Environ*., **49** (2004) 135.
[26] S. Cavallaro, V. Chiodo, S. Freni, N. Mondello, F. Frusteri, *Appl. Catal., A: Gen*., **249** (2003) 119.
[27] W. Cai, B. Zhang, Y. Li, Y. Xu, W. Shen, *Catal. Commun*., **8** (2007) 1588.
[28] V.V. Galvita, G.L. Semin, V.D. Belyaev, V.A. Semikolenov, P. Tsiakaras, V.A. Sobyanin, *Appl. Catal. A: Gen*., **220** (2001) 123.
[29] F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo, L. Spadaro, O. Di Blasi, G. Bonura, S. Cavallaro, *Appl. Catal. A: Gen*., **270** (2004) 1.
[30] V. Fierro, O. Akdim, C. Mirodatos, *Green Chem*., **5** (2003) 20.
[31] J. Kugai, V. Subramani, C. Song, M. H. Engelhard, Y. H. Chin, *J. Catal*., **238** (2006) 430.
[32] F. Haga, T. Nakajima, K. Yamashita, S. Mishima, *React. Kinet. Catal. Lett*., **63** (1998) 253.
[33] H. Wang, J.L. Ye, Y. Liu, Y.D. Li, Y.N. Qin, *Catal. Today*, **129** (2007) 305.
[34] M.S. Batista, R.K.S. Santos, E.M. Assaf, J.M. Assaf, E.A. Ticianelli, *J. Power Sources*, **124** (2003) 99.
[35] M.S. Batista, R.K.S. Santos, E.M. Assaf, J.M. Assaf, E.A. Ticianelli, *J. Power Sources*, **134** (2004) 27.
[36] J. Llorca, P.R. Piscina, J.A. Dalmon, J. Sales, N. Homs, *Appl. Catal. B: Environ*, **43** (2003) 355.
[37] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, J.L.G. Fierro, P.R. Piscina, *J. Catal*., **222** (2004) 470.
[38] J. Llorca, N. Homs, P.R. Piscina, *J. Catal*., **227** (2004) 556.
[39] B. Banach, A. Machocki, P. Rybak, A. Denis, W. Grzegorczyk, W. Gac, *Catal. Today*, **176** (2011) 28.
[40] M.N. Barroso, M.F. Gomez, L.A. Arrúa, M.C. Abello, *Chem. Eng. J*., **158** (2010) 225.
[41] E.B. Pereira, N. Homs, S. Marti, J.L.G. Fierro, P.R. Piscina, *J. Catal*., **257** (2008) 206.
[42] M. Balat, *Energy Convers Manage*., **52** (2011) 858.

MARCIN CICHY

Zakład Technologii Chemicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Pl. M. Curie-Skłodowskiej, 20-031 Lublin
marcin.cichy@umcs.lublin.pl

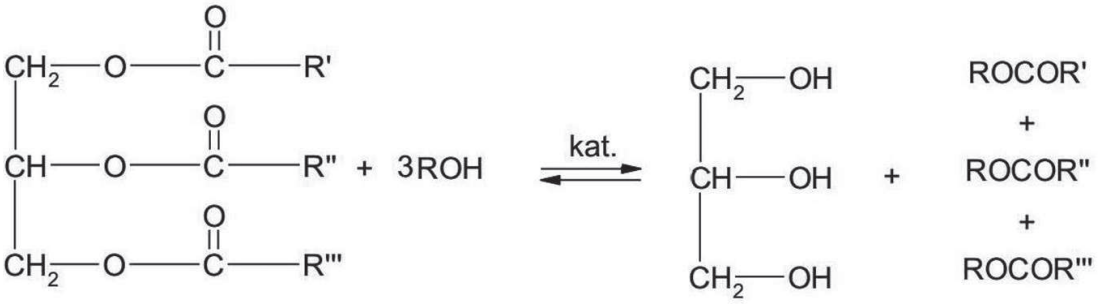
Rozdział 17

NOWE KIERUNKI WYKORZYSTANIA GLICEROLU W PRZEMYŚLE CHEMICZNYM

Malejące zasoby złóż kopalnych oraz stały wzrost ich cen spowodował zwrócenie się w kierunku surowców odnawialnych. Jednym z nich są estry metylowe olejów roślinnych, tzw. biodiesel otrzymywane na drodze transestryfikacji. Jako produkt uboczny pozyskuje się frakcję glicerynową, a co za tym idzie wprowadza się na rynek olbrzymie ilości taniego glicerolu. Tradycyjne metody jego wykorzystania nie są wstanie go zagospodarować, dlatego też poszukuje się nowych metod. W monografii przedstawiono przegląd najnowszych osiągnięć w dziedzinie konwersji glicerolu do wartościowych dla przemysłu chemicznego surowców.

1. Wprowadzenie

W ostatnich latach obserwujemy stały wzrost udziału w rynku energetycznym surowców pochodzących ze źródeł odnawialnych. Fakt ten związany jest nie tylko z niestabilną sytuacją na Bliskim Wschodzie, a co za tym idzie zwiększenie cen paliw kopalnych, lecz także rosnąca świadomość ekologiczna mieszkańców krajów rozwiniętych i rozwijających się. Jednym z najważniejszych zamienników paliw naftowych są tzw. biopaliwa otrzymywane z surowców naturalnych. Ogólnie podzielić je można, ze względu na stan skupienia na: paliwa stałe (biomasa), ciekłe (bioetanol, biodiesel) i gazowe (biogaz, biowodór). Spośród nich największe znaczenie zdają się mieć estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych (FAME - *fatty acid methyl esters*) stosowane jako dodatki (biokomponenty) lub bezpośrednio jako paliwo (np. biodiesel B100) w silnikach wysokoprężnych (Diesla). Otrzymuje się je z olejów roślinnych pochodzących, w zależności od kraju z: rzepaku (Europa), soi (USA), oleju palmowego (południowo-wschodnia Azja). Ponadto, w mniejszym stopniu, wykorzystywane są oleje z kukurydzy, jojoby, kokosów a nawet chwastów – krzew jatrofy w Indiach. Proces produkcji biodiesla polega na reakcji transestryfikacji kwasów tłuszczowych alkoholami alkilowymi (przede wszystkim metanolem) w obecności katalizatorów alkalicznych takich jak wodorotlenek sodu lub potasu, rzadziej kwasowych (H_2SO_4). Rys. 1 przedstawia schemat reakcji transestryfikacji i jej produkty.



Rys. 1. Reakcja transestryfikacji wyższych kwasów tłuszczowych.

Jak widać proces ten daje oprócz pożądanej mieszaniny estrów również produkt uboczny jakim jest odpadowa frakcja glicerynowa. Nie jest to czysty glicerol (gliceryna, 1,2,3-propanotriol) lecz jego mieszanina z katalizatorem, nieprzereagowanymi kwasami tłuszczowymi, alkoholem, mydłami oraz szeregiem innych zanieczyszczeń. W zależności od instalacji oraz warunków prowadzenia procesu zawartość glicerolu w produktach ubocznych waha się w granicach 30%-80% [1]. Na każde 100kg otrzymanej mieszaniny estrów powstaje około 11kg frakcji glicerynowej. Zgodnie z dyrektywą 2003/30/WE w sprawie wspierania użycia w transporcie biopaliw lub innych paliw odnawialnych w 2010 roku udział biokomponentów w rynku paliw transportowych powinien znajdować się na poziomie 5,75% a realizując przepisy dyrektywy 2009/28/WE w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych w 2020 ich udział powinien sięgnąć 10%. Wzrost ten spowodował zalanie rynku surowców chemicznych przez olbrzymie ilości glicerolu, którego cena systematycznie spada. Tradycyjni odbiorcy glicerolu nie są w stanie wykorzystać obecnych zasobów dlatego też prowadzone są na szeroką skalę badania w celu znalezienia nowych metod zagospodarowania glicerolu. W kolejnych rozdziałach przedstawiony zostanie przegląd nowych kierunków wykorzystania gliceryny w przemyśle chemicznym, dzięki którym być może uda się rozwiązać problem jej nadprodukcji.

2. Klasyczne metody wykorzystania glicerolu

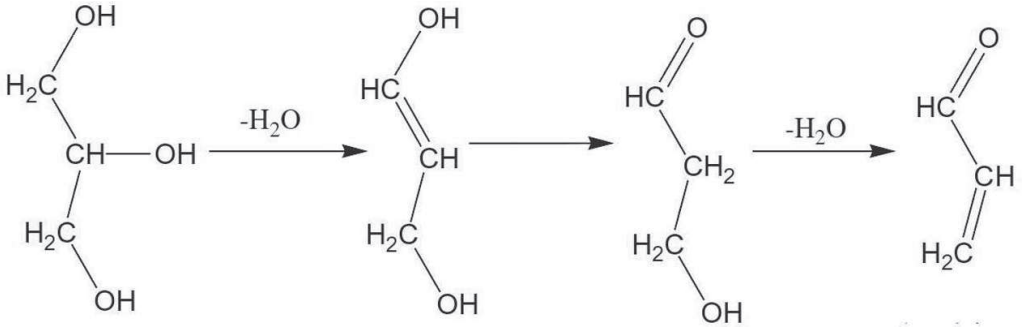
Klasyczne zastosowania znajduje glicerol między innymi w przemyśle farmaceutycznym, spożywczym, kosmetycznym, tytoniowym oraz produkcji środków wybuchowych. W farmacji używa się go do syntezy nitrogliceryny, która ze względu na zdolność rozkurczania naczyń krwionośnych jest stosowana w lekach dla osób z zaburzeniami krążenia. Stanowi także, ze względu na swoje właściwości higroskopijne, składnik wielu syropów, kremów, eliksirów czy balsamów. W kosmetyce działa jako środek łagodzący, przeciwzapalny oraz rozpuszczalnik do produkcji wyciągów. Liście tytoniu spryskuje się gliceryną w celu zachowania świeżości i zapobiega kruszeniu. W przemyśle spożywczym używa się jej jako środek nawilżający w piekarnictwie, jako rozpuszczalnik do barwników, substancji smakowych oraz zapachowych. Glicerol o wysokiej czystości stosuje się również jako dodatek do pasz zwierząt hodowlanych. Triazotan gliceryny, niepoprawnie zwany nitrogliceryną, od dawna wykorzystywany jest przez przemysł zbrojeniowy do produkcji prochu bezdymnego, dynamitu, żelatyny wybuchowej oraz kordytu (środek zapalający).

3. Nowe szlaki konwersji glicerolu

3.1. Dehydratacja glicerolu

Dehydratacja glicerolu prowadzi do otrzymania ważnego związku, jakim jest akroleina (propenal). Znajduje ona zastosowanie przede wszystkim w produkcji kwasu akrylowego, który sta-

nowi powszechnie stosowany monomer winylowy. Wykorzystywana jest także do syntezy metioniny – aminokwasu dodawanego do pasz zwierząt, alkoholu allilowego oraz jako środek biobójczy w obiegach wodnych. Interesującym jest fakt, że do niedawna to właśnie akroleina była jednym z substratów do wytwarzania gliceryny. Do dziś stosowany jest proces otrzymywania akroleiny z propylenu w wyniku reakcji utleniania tlenem z powietrza wobec katalizatorów bizmutowo-molibdenowych [2]. Schematyczny proces reakcji dehydratacji glicerolu do akroleiny przedstawia rys. 2.



Rys. 2. Schemat reakcji prowadzących do otrzymywania akroleiny poprzez dehydratację glicerolu.

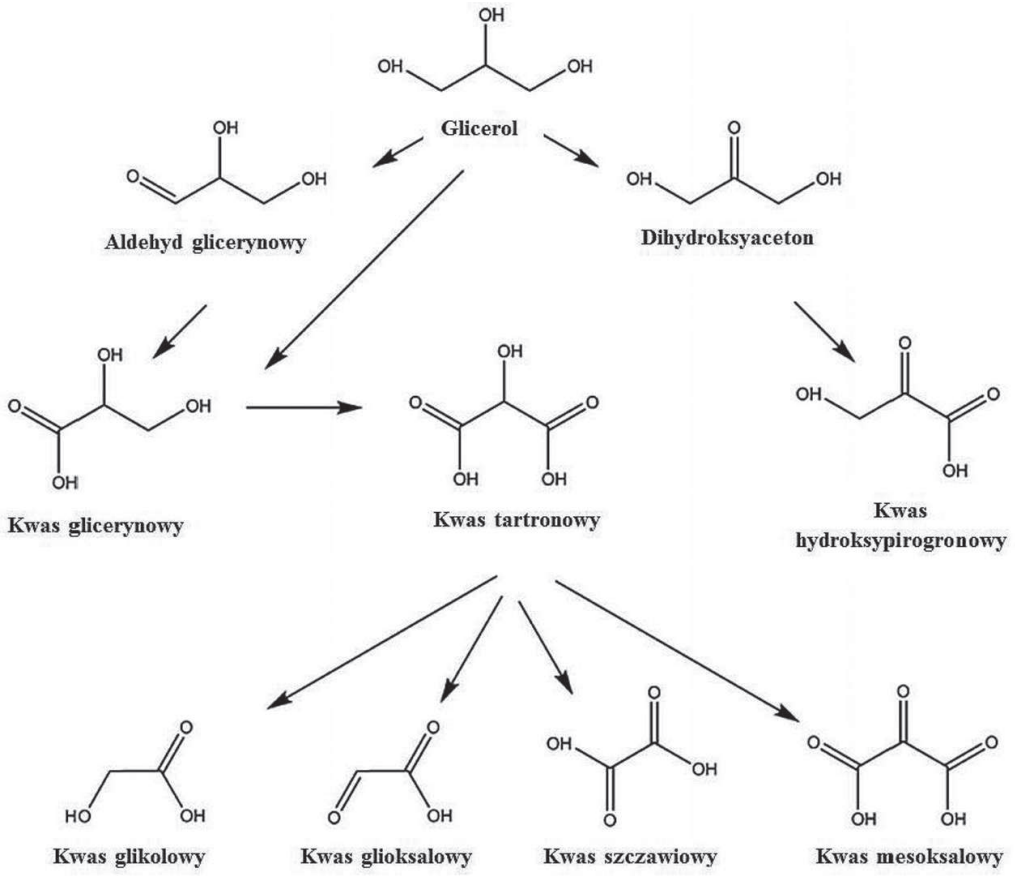
Pierwszym procesem konwersji bezwodnego glicerolu do akroleiny był ten opisany przez Adkinsa i Hartunga [3]. W temp. ~200°C gliceryna ulega reakcji z wodorosiarczanem potasu w obecności siarczanu potasu, po czym produkt poddaje się oczyszczaniu. Reakcja ta zapewnia konwersję glicerolu na poziomie 33-48%. W 1950 roku Waldmann i Frantisek otrzymali 13,5g akroleiny w wyniku destylacji mieszaniny 50g glicerolu, 100g bezwodnika ftalowego i 3g kwasu benzenosulfonowego [4].

Szerokie badania prowadzone były z wykorzystaniem wody w warunkach pod- i nadkrytycznych. Buhler i wsp. [5] wykorzystali przepływowy układ z gorącą sprężoną wodą (HCW, *hot compressed water*). Pracując w zakresie temperatur 300°-474°C i ciśnieniu 25-45 MPa uzyskali niską konwersję glicerolu (31%) oraz selektywność do akroleiny (37%). Autorzy zasugerowali, że w zakresie badanych stężeń glicerolu 0,19-0,57M dehydratacja zachodzi w wyniku dwóch konkurencyjnych mechanizmów: jonowego i rodnikowego. Podczas gdy reakcja jonowa przebiega w warunkach poniżej temperatury krytycznej (w stanie ciekłym), mechanizm rodnikowy preferowany jest w obszarze nadkrytycznym. Głównymi produktami reakcji była akroleina i kwas allilowy a jako składniki uboczne uzyskali oni metanol, aldehyd octowy, aldehyd propionowy, etanol, formaldehyd, tlenek węgla i wodór. Watanabe i wsp. [6] wykazali natomiast, że produkcja akroleiny może zostać zwiększona poprzez wykorzystanie bardziej stężonego roztworu glicerolu, dodatku H_2SO_4 jako katalizatora oraz podniesienie ciśnienia. Otrzymali 80% selektywność do akroleiny przy 90% konwersji glicerolu w temperaturze 400°C i ciśnieniu 34,5 MPa.

Katalizatory kwasowe wykorzystali również Chai i wsp. oraz Tsukuda [7,8]. Reakcję dehydratacji prowadzono w temperaturze 325°C w obecności kwasów: fosforowego(V), oksoborowego oraz heteropolikwasu osadzonych na nośnikach tlenkowych (ZrO_2, TiO_2, Al_2O_3), krzemionce oraz glinokrzemianach. Całkowitą konwersje glicerolu przy selektywności do akroleiny wynoszącej 61% uzyskali przy wykorzystaniu kwasu dodekafosforowolframowego. Podobne badania prowadziła grupa prof. Kijeńskiego z Instytutu Chemii Przemysłowej w Warszawie [8]. Badając układ katalityczny H_2SO_4/SiO_2-Al_2O_3 o kwasowości Hammetta H = -20 w temp. 300°C otrzymali konwersję glicerolu do akroleiny na poziomie 30% i 28% do kwasu allilowego.

3.2. Utlenianie glicerolu

Utlenianie, jak wiele procesów chemicznych, zachodzić może nieselektywnie, jak również przy użyciu odpowiednich układów katalitycznych w sposób selektywny. I tak utlenianie I-rzędowych grup hydroksylowych prowadzi do powstania takich związków jak: aldehyd glicerynowy, kwas glicerynowy i kwas tartronowy, który z kolei ulega dalszej konwersji w obecności czynnika utleniającego do kwasu mesoksalowego, glikolowego, glioksalowego i szczawiowego. Natomiast bezpośrednie utlenienie II-rzędowej grupy –OH skutkuje tworzeniem dihydroksyacetonu, kwasu hydroksypirogronowego oraz mesoksalowego. Możliwe drogi utleniającej konwersji glicerolu przedstawia rys. 3.



Rys. 3. Możliwe produkty utleniania glicerolu [9].

Wszystkie wymienione związki stanowią wartościowe substraty do dalszych procesów, zarówno chemicznych jak i biochemicznych. Reakcje nieselektywne nie są obecnie pożądanym szlakiem przerobu glicerolu. Wiąże się to z poszukiwaniem nowych katalizatorów heterogenicznych, które pozwolą wyeliminować tzw. utleniacze stechiometryczne (manganian(VII) potasu, kwas azotowy(V) czy chromowy(VI)) generujące duże ilości szkodliwych dla środowiska odpadów poreakcyjnych. Zastosowanie katalizy pozwoli na wykorzystanie znacznie czystszych i ekonomicznie uzasadnionych utleniaczy takich jak: czysty tlen, tlen powietrza oraz nadtlenek diwodoru. Literatura podaje wiele rozwiązań stosowanych, na razie tylko w skali laboratoryjnej, prowadzących do uzyskania utlenionych pochodnych glicerolu [10-16].

Szeroko opisywane są procesy z wykorzystaniem katalizatorów zawierających nanocząstki metali szlachetnych – Pt, Pd i Au. Ze względu na wysoką temperaturę wrzenia glicerolu reakcje prowadzone są w fazie wodnej z wykorzystaniem wody jako rozpuszczalnika. Garcia i wsp. [10] zbadali wpływ warunków prowadzenia reakcji na selektywność do poszczególnych pro-

duktów utleniania przy zastosowaniu katalizatorów 5%Pd/C i Bi-Pt/C. Jeśli reakcja miała miejsce w reaktorze periodycznym w warunkach zasadowych (pH 11) a katalizatorem był 1%Bi-5%Pt/C to głównym produktem okazał się być dihydroksyaceton (Y_{DHA}=20%), przy konwersji glicerolu na poziomie 30%. Wyższe stopnie produkcji DHA (*dihydroxyacetone*) i konwersji glicerolu, odpowiednio 30% i 40% otrzymano w reaktorze o stałym złożu katalizatora 0,6%Bi-3%Pt/C. Ponadto wykazano wpływ bizmutu na selektywność tworzenia DHA. Natomiast w środowisku kwasowym, również wykorzystując katalizator platynowy promotowany bizmutem, po otrzymaniu początkowej selektywności S_{DHA} = 80% zauważono znaczny spadek aktywności układu wraz z czasem trwania procesu [11]. W swoich pracach Dimitratos i wsp. [12-14] prowadząc reakcję celem otrzymania wysokiej selektywności do kwasu glicerynowego i konwersji glicerolu dowiedli, że katalizatory zawierające pallad wykazują większą aktywność niż te oparte na platynie. Pomimo uzyskanych wyników stwierdzono postępującą wraz z czasem dezaktywację katalizatorów. Związana jest ona z zatruwaniem tlenem platynowców, które zwiększa się wraz z ciśnieniem parcjalnym gazu. Autorzy przebadali również serię katalizatorów bimetalicznych (Au-Pd, Au-Pt), które okazały się znacznie bardziej stabilne i bardziej odporne na dezaktywację. Wprowadzenie złota pozwoliło nie tylko na podniesienie ciśnienia parcjalnego tlenu, lecz również zwiększyło aktywność katalityczną badanych układów. Złoto było przedmiotem również innego opracowania [15]. Przestawiono w nim wpływ czasu trwania reakcji oraz stężenia zasady oraz dowiedziono, że obecność platyny w katalizatorze bimetalicznym Pt-Au/C daje znacznie wyższą selektywność do DHA niż użycie katalizatora Au/C – 36% w porównaniu do 26%.

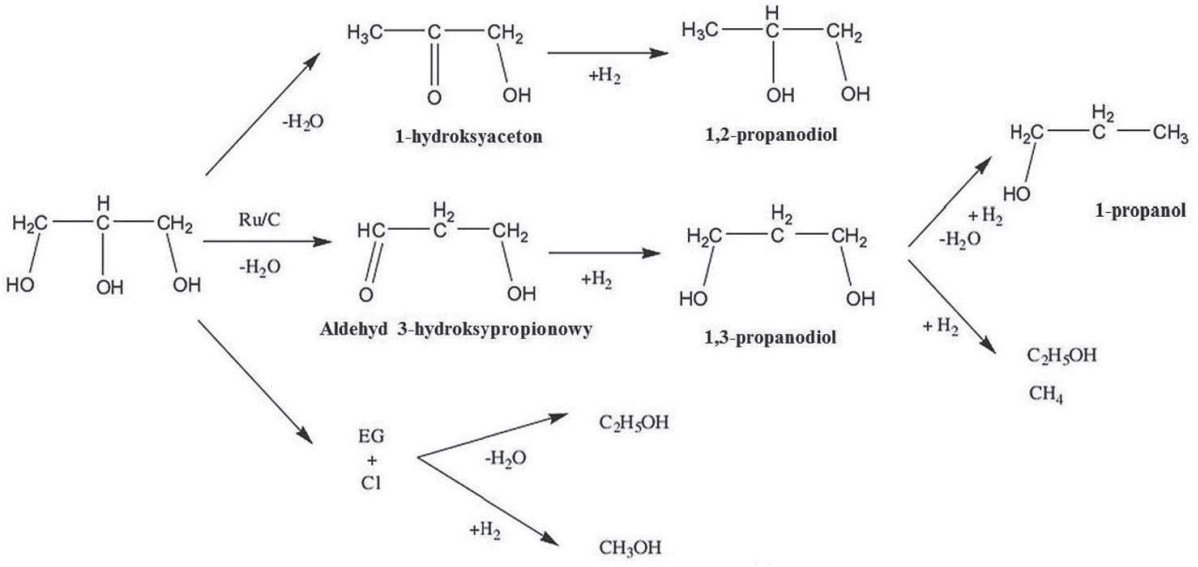
Oprócz metali szlachetnych podjęto próby wykorzystania serii metali przejściowych. Reakcje prowadzono w obecność nadtlenku diwodoru, jako czynnika utleniającego. Stosując krzemionkę zawierającą Ti, V i Fe oraz aluminofosfaty impregnowane Cr, V, Mn i Co nie zaobserwowano tworzenia produktów częściowego utleniania glicerolu. Natomiast otrzymano kwas mrówkowy, monoestry mrówkowe glicerolu oraz mieszaninę acetali. Wykazano również wpływ wielkości porów na selektywność tworzenia produktów niepełnego utleniania. Ich zwiększenie z ok. 0,5 nm do 15 nm w katalizatorze tytanowo-krzemionkowym (kożel) pozwoliło na otrzymanie takich substancji jak aldehyd glicerynowy, dihydroksyaceton i kwas glicerynowy [16].

Z przytoczonych przykładów nasuwa się wniosek, że na selektywne utlenianie glicerolu ma wpływ szereg czynników – skład katalizatora, metoda jego syntezy, rodzaj reaktora, środowisko reakcji czy też czas jej prowadzenia.

3.3. Hydrogenoliza glicerolu

Proces hydrogenolizy glicerolu może przebiegać zarówno selektywnie jak i nieselektywnie. W literatura podane jest zastosowanie katalizatorów heterogenicznych jak i homogenicznych. Na wynik reakcji maja wpływ takie czynniki jak: ciśnienie wodoru, temperatura, stężenie glicerolu w roztworze oraz rodzaj i ilość katalizatora. Z powstających wieloskładnikowych mieszanin największe znaczenie wydają się mieć 1,2- i 1,3-propanodiol. Ponadto otrzymuje się glikol etylenowy (EG – *ethylene glicol*) i propan. Glikol propylenowy (1,2-PD), trójwęglowy diol z centrum stereogenicznym przy centralnym atomie węgla jest znaczącym dla rynku chemicznego substratem. Wykorzystywany jest do produkcji żywic poliestrowych, ciekłych detergentów, w farmacji i kosmetyce, jako nawilżacz tytoniu, w substancjach zapachowych i smakowych, farbach i wielu innych gałęziach przemysłu. Klasyczne metody syntezy 1,2-PD polegają na hydratacji tlenku propylenu. Natomiast 1,3-propanodiol stosowany jest przede wszystkim do otrzymywania włókien poliestrowych, filmów i pokryć. Kopolimeryzacja 1,3-PD z kwasem tereftalowym prowadzi do powstania poliestru SORONA opatentowanego przez

firmę DuPont, charakteryzującego się wysoką odpornością chemiczną, stabilnością w obecności światła i możliwością zabarwiania [17]. Obecnie 1,3-propanodiol otrzymuje się w przemyśle naftowym z tlenku etylenu (szlak Shella) lub akroleiny (Degussa-DuPont). Jednak ze względu na toksyczność wymienionych substratów, szczególnie akroleiny poszukuje się nowy źródeł do produkcji 1,3-PD. Szczególne nadzieje wiązane są właśnie z glicerolem. Rys. 4 przedstawia możliwe reakcje hydrogenolizy glicerolu.



Rys. 4. Możliwe reakcje hydrogenolizy i rozkładu glicerolu [18].

Jednym z procesów z wykorzystaniem katalizy homogenicznej jest metoda opracowana przez firmę Shell. Polega ona na zastosowanie kompleksu palladowego w roztworze wodno-sulfolanowym zawierającym kwas metanosulfonowy. Jako produkty otrzymuje się mieszaninę 1-propanolu, 1,2- i 1,3-propanodiolu w stosunku 47:22:31 po 10 godzinach reakcji [19].

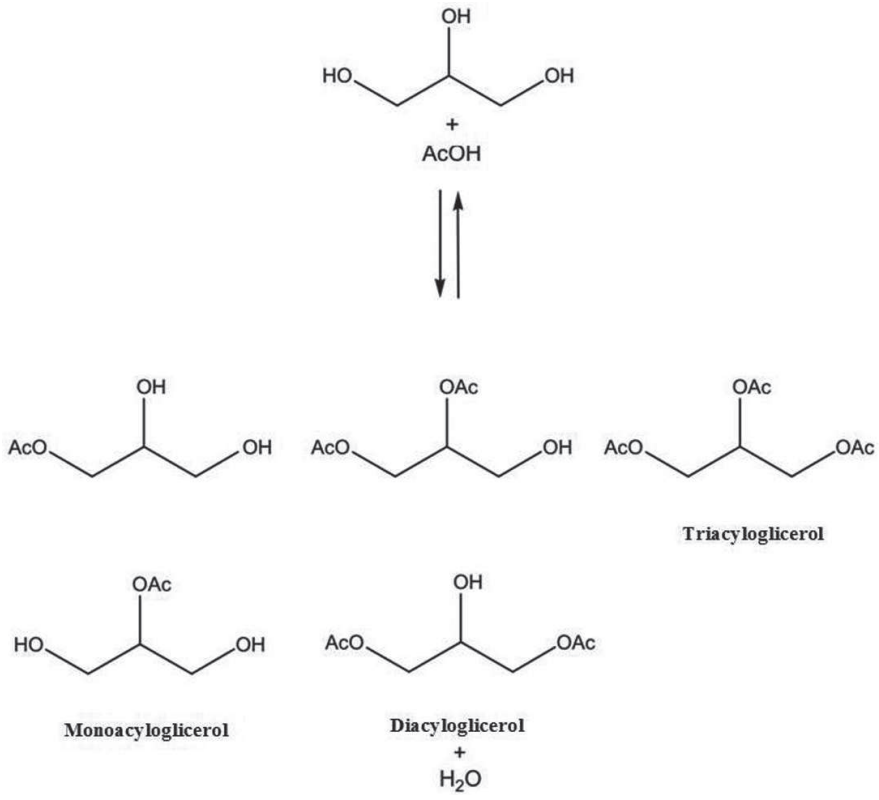
Znacznie szerzej opisywane są procesy z wykorzystaniem katalizatorów heterogenicznych, pozwalających na wyeliminowanie szkodliwych rozpuszczalników. Montassier i wsp. przeprowadzili reakcję hydrogenolizy glicerolu pod ciśnieniem 30 MPa H_2 w temp. 260°C w obecności układów zawierających Ni Raney'a, Ru, Rh i Ir. Wykazali, że głównym produktem reakcji jest metan. Jednak gdy zastosowali oni miedź Raney'a, która znana jest ze zdolności do katalizowania rozrywania wiązań C-O, nie wpływając na wiązania C-C, selektywność procesu przesunęła się w kierunku tworzenia 1,2-PD [20]. Wysoką selektywność do 1,2-propanodiolu na poziomie 95% otrzymano stosując katalizatory zawierające Co, Cu, Mo, Mn i nieorganiczny heteropolikwas przy ciśnieniu wodoru 25 MPa w temp. 250°C [21]. Przedstawiono także dwuetapowy proces jednoczesnej produkcji 1,2- i 1,3-propanodiolu z parowego roztworu glicerolu w temp. 300°C. Pierwszy etap polegał na dehydratacji 10%-40% wodnego roztworu glicerolu w obecności kwasowego katalizatora w temperaturze 250°-350°C. Natomiast kolejnym krokiem była katalityczna hydrogenacja mieszaniny [22]. W 2006 roku Tomishige i wsp. zaproponowali wykorzystanie kombinacji katalizatora Ru/C z kationowymienną żywicą Amberlyst 15. Układ ten wykazał wysoką aktywność w procesie hydrogenolizy glicerolu w łagodnych warunkach (120°C i 4 lub 8 MPa H_2) w porównaniu z innymi katalizatorami bifunkcyjnymi metal-kwas (zeolity, sulfonowany cyrkon, kwas wolframowy i ciekły H_2SO_4). W badaniach tych dowiedziono, że dodatek kwasu do katalizatora wpłynął pozytywnie na konwersję i selektywność hydrogenolizy, ponieważ stosując tylko Ru/C otrzymano szereg produktów krakingu glicerolu, np. 1-hydroksyaceton. Dodatek kationowymiennej żywicy spowodował zwiększenie udziału

reakcji hydrogenacji hydroksyacetonu do 1,2-PD na powierzchni metalu. Ponadto wykazano, że absorpcja grup –OH na Ru/C może katalizować reakcję dehydratacji gliceryny do aldehydu 3-hydroksypropionowego, który następnie ulega konwersji do 1,3-PD. Kolejny wnioskiem przedstawionym przez autorów była znacznie większa aktywność w omawianym procesie układu z dodatkiem Amberlyst-u 15 niż układu Ru/C+H_2SO_4, co może świadczyć o preferowaniu w procesie kwasów stałych [23].

Inną koncepcję otrzymywania 1,3-propanodiolu z glicerolu przedstawiono w pracy [24]. Metoda ta polega na transformacji 2-rzędowej grupy –OH w cząsteczce gliceryny w grupę tosylową (reakcja tosylacji) a następnie usunięcie jej w wyniku katalitycznej hydrogenolizy (detosyloksylacja). W wyniku tego procesu otrzymano wysoki stopień produkcji 1,3-PD wynoszący 72%. Związkiem przejściowym ulegającym detosyloksylacji był w tym przypadku 2-fenylo-5-tosylo-1,3-dioksan.

3.4. Estryfikacja glicerolu

W związku z tym, ze proces estryfikacji glicerolu może prowadzić do otrzymania wielu użytecznych związków chemicznych prowadzone są badania nad otrzymaniem nowych układów wykazujących zdolność katalizowania tej reakcji. Estryfikacja glicerolu może przebiegać z kwasami karboksylowym, jak również być skutkiem karboksylacji oraz nitrowania. Pożądanymi produktami tej reakcji są mono- i diglicerydy (MG i DG), które będąc cząsteczkami amfifilowymi znajdują zastosowanie jako niejonowe detergenty oraz emulsyfikatory, mogące ulegać biodegradacji. Ponadto stosuje się je w przemyśle spożywczym (produkcja pieczywa, margaryny, sosów i nabiału), kosmetycznym poprawiając konsystencję kremów i balsamów oraz stosowane są jako oleje procesowe w wielu urządzeniach [25]. Tradycyjne szlaki pozyskiwania MG polegają na hydrolizie triglicerydów bądź też ich glicerolizie. Jako przykład podać można ka-



Rys. 5. Reakcja acetylacji glicerolu i jej produkty [35].

talizowany zasadą proces transestryfikacji triglicerydów glicerolem w podwyższonej temperaturze (ok. 300°C), lub też bezpośrednia estryfikacja gliceryny z kwasami tłuszczowymi. Procesy te jednak nie zachodzą selektywnie i udział w nich konkretnych grup – OH glicerolu nie jest faworyzowany. Jako produkt otrzymuje się mieszaninę MAG (ok. 40-60%), DAG (ok. 35-45%), niewielkiej ilości triglicerydów i nieprzereagowanego glicerolu [26].

Reakcje estryfikacji glicerolu są bogato opisywane w literaturze. Warto wymienić takie układy katalityczne jak tlenki metali: MgO, CeO_2, La_2O_3 i ZnO; hydrotalcyty Al-Mg; zawierające Cs sepiolity oraz MCM-41 [27-32]. W pracy Cormy i wsp. badano proces transestryfikacji glicerolu z estrami metylowymi kwasu oleinowego. Autorzy wykazali, że katalizatory będące zasadami Brønsted'a charakteryzują się wyższą aktywnością i selektywnością niż te będące zasadami Lewis'a (hydrotalcyty). Selektywność do MG jest większa, ponieważ katalizatory te ulegają znaczniej wolniej dezaktywacji, co pozwala z kolei na dłuższy czas prowadzenia transestryfikacji diglicerydów [33].

Interesujące dane przedstawił Melero i wsp. otrzymując w wyniku estryfikacji glicerolu kwasem octowym mieszaninę diacyloglicerole (DAG) i triacylogliceroli (TAG, triacetyna), które okazały się wartościowymi komponentami paliw silnikowych [34]. Jako dodatek do oleju napędowego pomagają one polepszyć jego parametry lepkościowe, natomiast dodatek do benzyny wpływa na jej właściwości przeciwstukowe. Autorzy jako katalizatory stosowali kwas sulfonowy i SBA-15 otrzymując wysokie stopnie konwersji glicerolu (90%) i 80% selektywność do DAG i TAG po 4 godzinach reakcji. Jako optymalne warunki podawane są: temperatura 125°C i stosunek molowy glicerolu do kwasu octowego wynoszący 1:9.

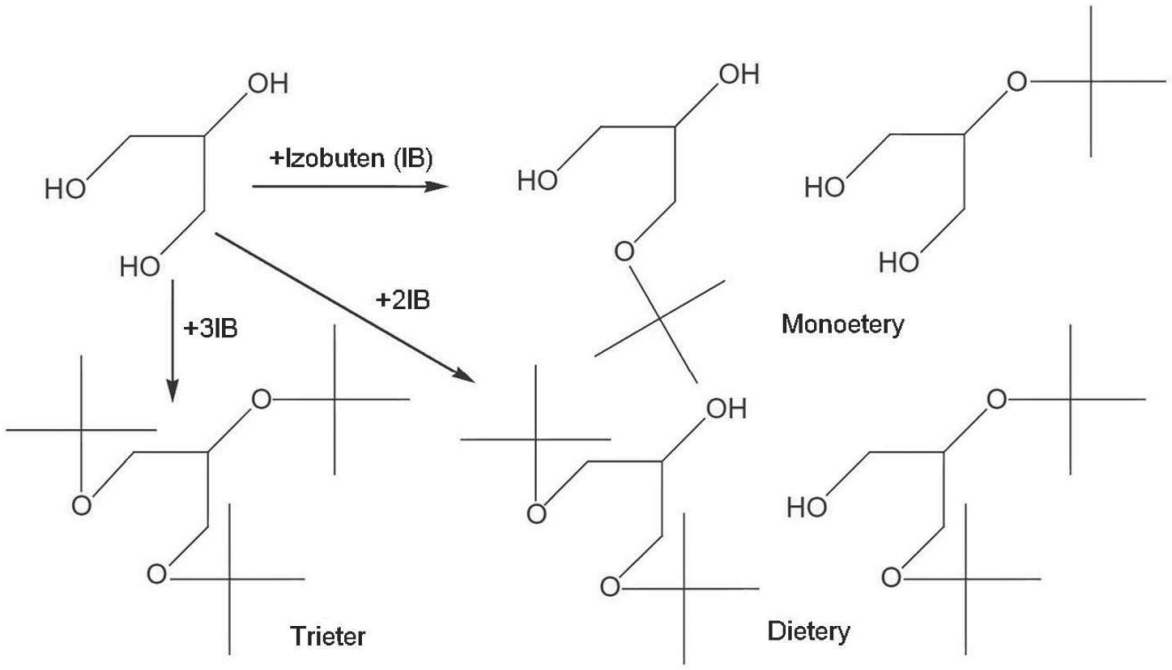
Monoglicerydy można otrzymywać również w wyniku reakcji glicerolizy estrów metylowych lub etylowych kwasów tłuszczowych. Ze względów na ich dużą produkcję – stanowią tzw. biodiesel, oraz zdecydowanie lepszą rozpuszczalność w glicerolu niż triglicerydy (mniejsza hydrofobowość) stanowią doskonałe źródło do produkcji MG. W pracy [28] badano reakcję stearynianu magnezu z glicerolem w obecności tlenków zasadowych: ZnO, MgO, CeO_2 i La_2O_3. Najbardziej obiecujące wyniki – wydajność monoestru 64% i konwersję glicerolu 80% otrzymano dla katalizatora 2%MgO. Podobne badania przeprowadzono dla oleinianu metylu. W wyniku zastosowania tlenku magnezu o wysokiej powierzchni, temperatury 220°-260°C, stosunku molowym glicerol:ester 2-6 w ciągu 2 godzin prowadzenia reakcji otrzymano monooleinian gliceryny z wydajnością 77% [36].

Ciekawe wyniki otrzymano przy zastosowaniu jako katalizatora pochodnych guanidyny (iminomocznika): 7-metylo-1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dec-en oraz 1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dec-5en osadzony na polistyrenie. Reakcję prowadzono zarówno w warunkach homo- jak i heterogenicznych, a badanymi obiektami były estry metylowe kwasów: laurynowego, mirystynowego, palmitynowego i stearynowego. Podczas procesu homogenicznego uzyskano wydajność tworzenia estrów powyżej 95% (62-65% MG, 30-34% DG i pon. 5% TG), natomiast układ heterogeniczny zapewnił wydajność na poziomie 96% (47-62% MG, 32-45 DG i 6-8% TG) [37].

3.5. Eteryfikacja glicerolu

Glicerol może brać również udział reakcjach tworzenia związków zawierających wiązania tlenowe. Najważniejszym z nich są eteryfikacja z alkoholami (np. metanolem lub etanolem) i alkenami (np. izobutenem). Najistotniejsze znaczenie spośród produktów tych procesów mają etery tert-butylowe glicerolu (GTBE - *glycerol tertiary butyl ether*), które z powodzeniem zastąpić mogą obecnie dodawane do paliw etery tert-butylowe metanolu i etanolu (MTBE - *methyl tertiary butyl ether* i ETBE – *ethyl tertiary butyl ether*), których neutralny wpływ na środowisko naturalne jej poddawany pod dyskusję. Reakcja eteryfikacji glicerolu może być prowadzona przy użyciu kwasowych katalizatorów homogenicznych takich jak kwas p-toluenosulfonowy

i metanosulfonowy oraz heterogenicznych – zeolitów i silnych kwasowych żywic jonowymiennych [38,39]. W pracach Klepacovej i wps. autorzy przedstawiają proces eteryfikacji glicerolu izobutylenem i alkoholem tert-butylowym przy użyciu jako katalizatora żywicy jonowymiennej i zeolitów H-Y i H-β. Porównanie stopnia konwersji glicerolu i selektywności w tworzeniu eterów di- i tri-tert-butylowych wykazało, że kwasowa żywica jest wysoce aktywna w reakcji z izobutylenem ze względu na dużą średnicę porów oraz, że stosowanie alkoholu powoduje dezaktywacje katalizatora w wyniku tworzenia wody. Zeolity również zostały wykluczone jako obiecujące w tej reakcji ze względu na zbyt małą objętość porów [40,41]. W pracy Karinen i wsp. gdzie również przedstawiono badania nad żywicami kwasowymi w reakcji glicerolu z izobutenem otrzymano oprócz pożądanych eterów pochodne izobutenu w postaci C_8-C_{16} węglowodorów. Optymalnymi warunkami prowadzenia procesu okazały się być stosunek molowy izobuten/glicerol wynoszący 3 oraz temperatura 80°C (rys. 6) [42].



Rys. 6. Schemat reakcji eteryfikacji glicerolu izobutenem [42].

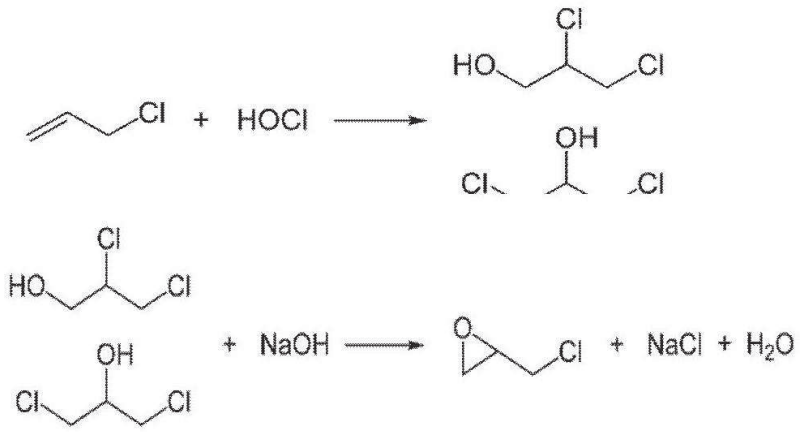
Nienasycone etery były pozyskiwane w reakcji telomeryzacji butadienu glicerolem wobec kompleksów metali przejściowych (Pd oraz TPPTS) jako katalizatorów. Na produkty składały się w tym przypadku etery liniowe i rozgałęzione, które ze względu na charakter amfifilowy mogą być stosowane jako niejonowe surfaktanty nieszkodliwe dla środowiska naturalnego [43].

Innymi wartościowymi związkami otrzymywanymi w procesie eteryfikacji są poliglicerole (PG) i ich estry, które znajdują zastosowanie jako biodegradowalne surfaktanty, nawilżacze, w przemyśle kosmetycznym oraz jako dodatki w środkach spożywczych. Zarówno PG jak i ich metakrylany używane są w konserwacji drewna [44,45]. Poliglicerole i estry otrzymuje się w wyniku reakcji oligomeryzacji glicerolu oraz estryfikacji lub transestryfikacji oligomerów z kwasami tłuszczowymi lub estrami metylowymi. Jedną z metod ich pozyskiwania jest reakcja prowadzona w obecności katalizatora homogenicznego a jako produkt otrzymuje się mieszaninę PG oraz estrów. Oprócz liniowych poliglicerolі obecne są również rozgałęzione poliole i heterocykliczne związki tlenowe [46]. Barrault i wsp. wykazali, że znaczący wpływ na proces polimeryzacji ma wielkość porów katalizatora. Jeśli zastosowany zostanie zasadowy katalizator mezoporowaty następuję znaczące przesunięcie selektywności reakcji w kierunku di- i trig-

liceroli bez obecności związków cyklicznych i akroleiny. Najlepsze wyniki uzyskano dla katalizatora Cs/fujazyt X, podczas gdy układy zawierające Mg i La kierowały reakcję w kierunku dehydratacji glicerolu i tworzenia akroleiny [47].

3.6. Produkcja epichlorohydryny

Jednym z istotnych z punktu widzenia przemysłu chemicznego procesów, którym może ulegać glicerol, jest reakcja jego chlorowania prowadząca do otrzymania epichlohydryny (1-chloro-2,3-epoksypropanu, EPI). Związek ten odgrywa ważną rolę w produkcji żywic epoksydowych i fenylowych, elastomerów, lakierów nawierzchniowych, farb podkładowych oraz środków farmaceutycznych. Stosowana jest również jako dodatek do PCW, kauczuków, smarów, olejów smarnych oraz środków pomocniczych do uszlachetniania papieru. Do niedawna stanowiła również jeden z substratów do tzw. chlorowych metod syntezy gliceryny. Klasyczna metoda syntezy epichlorohydryny polega na chlorowaniu propylenu do chlorku allilu a następnie jego epoksydację (rys.7).



Rys. 7. Otrzymywanie epichlorohydryny z chlorku allilu [48].

Produkcja EPI z glicerolu może być prowadzona kilkoma szlakami. Najstarsza metoda opracowana na początku XX wieku polega na jego chlorowaniu za pomocą gazowego chlorowodoru lub stężonego kwasu solnego w obecności katalizatorów, którymi najczęściej są kwasy karboksylowe takie jak kwas octowy, propionowy, mrówkowy, bursztynowy, azelainowy, cynamonowy, fenylooctowy, adypinowy i kaprylowy. W 2007 roku firma Solvay uruchomiła instalację wykorzystującą opatentowany proces Epicerol, który polega na syntezie epichlorohydryny z glicerolu i chlorowodoru. Metoda ta wyeliminowała z użycia kosztowne substraty tj. chlor i propylen a pozwoliła wykorzystać odpadowy HCl. Ponadto w instalacji tej stosuje się odpadowy glicerol powstający przy produkcji biodiesla. W pierwszym etapie katalizowanym przez kwasy karboksylowe (np. kwas octowy) na glicerynę działa się bezwodnym chlorowodorem. Następnie otrzymany 1,3-dichloropropan-2-ol poddaje się reakcji z zasadą uzyskując pożądany epoksyd [49]. W 2012 roku zostanie uruchomiona instalacja do wytwarzania epichlorohydryny z glicerolu w Zakładach Chemicznych ZACHEM SA w Bydgoszczy, które są jej głównym producentem w kraju [50].

3.7. Reforming glicerolu do wodoru i gazów syntezowych

Konwersja glicerolu w gaz syntezowy z uwzględnieniem następczej reakcji konwersji tlenu węgla z parą wodną (*water gas shift reaction*, WGSR) stanowi obecnie jeden z najbardziej omawianych w literaturze metod zagospodarowania tego substratu. Gaz syntezowy z glicerolu może

być otrzymywany na drodze trzech reakcji: reformingu w fazie wodnej, reformingu parowego oraz zgazowania w wodzie w warunkach pod- nadkrytycznych. Głównym produktem wymienionych procesów jest wodór, który stanowi kluczowy składnik wielu gałęzi przemysłu chemicznego i nie tylko. Szczególnie w dobie rozwoju nowoczesnych technologii pozyskiwania energii zainteresowanie wodorem systematycznie wzrasta, chociażby w celu jego wykorzystywania w ogniwach paliwowych. Wartym wspomnienia jest również fakt że w wyniku reformingu z jednej cząsteczki glicerolu możemy otrzymać maksymalnie aż siedem cząsteczek wodoru, natomiast w przypadku szeroko badanej konwersji bioetanolu sześć a metanolu zaledwie trzy. Schematycznie proces reformingu glicerolu możemy zapisać jako:

$$C_3H_8O_3 \leftrightarrow 3CO + 4H_2 \quad (1)$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad (2)$$

$$C_3H_8O_3 + 3H_2O \leftrightarrow 7H_2 + 3CO_2 \quad (3)$$

Badania w zakresie reformingu w fazie wodnej prowadzone były na szeroką skalę przez zespół prof. Dumesica [51-53], którzy oprócz glicerolu wykorzystywali także inne polialkohole (sorbitol, glikol etylenowy). Wykazano w nich, że istnieje możliwość otrzymywania wodoru i lekkich węglowodorów (głównie metanu) z tych surowców w temp. ok. 250^{o}C oraz stosując katalizatory heterogeniczne. Proces ten charakteryzuje się dużą oszczędnością kosztów w porównaniu z reformingiem parowym ponieważ nie zachodzi tu energochłonny etap odparowywania mieszaniny reakcyjnej. Ponadto relatywnie niska temperatura reakcji sprawia, że termodynamicznie faworyzowana jest konwersja tlenku węgla parą wodną. Z tego powodu powstającą mieszania gazów zawiera bardzo małe ilości CO (poniżej 1000 ppm) [53]. Autorzy uzyskali wysoka selektywność do wodoru stosując katalizatory Pt, Pd i stop Raney'a NiSn oraz na nośniku Al_2O_3. Dodatek cyny poprawił selektywność do wodoru i znacząco ograniczył tworzenie się metanu, który jest odpowiedzialny za powstawanie depozytów węglowych powodujących dezaktywacje katalizatora. Na zwiększenie selektywności tworzenia wodoru miały również wpływ duże szybkości przepływu mieszanki reakcyjnej jak również zasadowe i obojętne środowisko prowadzenia procesu [53]. Na dzień dzisiejszy istnieje kilka opracowań literaturowych podejmujących temat reformingu glicerolu w fazie wodnej. Najczęściej proces prowadzony jest w temp. nie przekraczającej 250^{o}C i ciśnieniu do 7,5 MPa oraz zastosowaniu katalizatorów heterogenicznych takich jak Pt, Pd, Ni, Pt-Re, Pt-Mo, Pt-Ru na nośnikach Al_2O_3, CeO_2, C, ZrO_2, MgO [54-57].

Znacznie bogatsze informacje znaleźć można na temat dotyczący reformingu parowego glicerolu. W przeciwieństwie do reakcji w fazie wodnej, proces ten przebiega w znacznie wyższych temperaturach (400^o-900^{o}C) co czyni ten proces mniej ekonomicznym. Pomimo tego faktu prowadzone są ciągłe badania w celu znalezienia odpowiedniego układu katalitycznego, który pozwoliłby na obniżenie temperatury reakcji zachowując przy tym wysoką stabilność i aktywność w czasie oraz zapewniając maksymalnie wysokie stopnie konwersji glicerolu i selektywności do wodoru. Obecne źródła wskazują na zastosowanie w tym procesie takich metali jak: Ni, Pt, Pd, Ru, Ir, Rh i Co na nośnikach Al_2O_3, ZrO_2, CeO_2, MgO, C czy TiO_2. Rozwinięcie zagadnienia wraz z odnośnikami literaturowymi i zestawieniami porównawczymi można znaleźć w pracy przeglądowej [58].

Jednym z najnowszych trendów w procesie reformingu glicerolu są próby jego prowadzenia w warunkach pod- i nadkrytycznych. Na chwilę obecną istnieje niewielka liczba publikacji poruszających to zagadnienie, jednak informacje w nich zawarte przedstawiają ten proces jako wielce obiecujący [59-64]. Prowadzone są badania zarówno w obecności katalizatorów heterogenicznych oraz homogenicznych jak i bez ich udziału. Spośród opisywanych układów warto

wymienić takie katalizatory jak: Na_2CO_3 [59], K_2CO_3 [60], C [61], Ru/TiO_2 [62], Ru/Al_2O_3 [63] czy Ru/C [64]. Reakcje prowadzone były z temp. 400°-800°C i ciśnieniu 25-30 MPa. Skład mieszaniny powstałych gazów (H_2, CO, CO_2, CH_4) był ścisłe związany z rodzajem użytego katalizatora. Zawartość najbardziej pożądanego składnika – wodoru wahała się od 0% do 54% w zależności od warunków reakcji. W swojej pracy Kersten i wsp. prowadzili proces w warunkach katalitycznych jak również bez udziału katalizatorów [65]. Dowiedli oni, że obecność katalizatora ma kluczowe znaczenie ponieważ bez jego obecności jedynie bardzo rozcieńczone roztwory glicerolu (poniżej 2% mas surowca) ulegają całkowitemu zgazowaniu.

Oprócz opisanych reakcji reformingu glicerolu literatura podaje również możliwość jego prowadzenia w warunkach autotermicznych. Zajmował się tym zagadnieniem m. in. Schimdt i wsp. [66] wykorzystując katalizatory rodowe na ceramicznej piance (92% Al_2O_3 i 8 % SiO_2). Reakcja prowadzona była w temp. 825°-1055°C przy różnych stosunkach molowych S/C i C/O. Układ RhCe/monolit okazał się bardzo aktywny i w całym zakresie badanych temperatur konwersja glicerolu utrzymywała się na poziomie 100% dając bogatą w wodór mieszaninę gazów. Ponadto zastosowanie tego katalizatora ograniczyło do 2% powstawanie niepożądanych w tym procesie produktów (metan, etylen).

4. Podsumowanie

Przedstawione metody budzą duże nadzieje na zagospodarowanie gliceryny, której coraz większe ilości pojawiają się na rynkach światowych. Wykorzystanie selektywnych katalizatorów pozwoli na otrzymywanie szeregu ważnych w przemyśle chemicznym substratów. Opisane szlaki konwersji nie zamykają jednak możliwości jakie oferuje glicerol. Na dzień dzisiejszy mówi się o ponad 1500 różnych dróg jego utylizacji. Ponadto szeroki wachlarz zastosowań glicerolu przedstawiają badacze zajmujący się procesami biokatalitycznymi oraz mikrobiolodzy. Dzięki wykorzystaniu odpowiednich szczepów bakterii i syntezie nowych enzymów możliwe stają się takie drogi przemian, jak na przykład otrzymywanie etanolu (bakterie *Saccharomyces cerevisiae*) [67] czy β-karotenu (*Blakeslea trispora*) [68].

Glicerol stanowi doskonały substrat do syntez nowych związków a jego teoretycznie nie ograniczone zasoby skłaniają do ciągłych poszukiwań nowych rozwiązań.

Literatura

[1] W. Wasilewicz-Niedbalska, J. Kijeński, *Chemik*, **57** (2004) 121

[2] D. Arntz, A. Fischer, M. Höpp, S. Jacobi, J. Sauer, T. Ohara, T. Sato, N. Shimizu, H. Schwind, *Acrolein and ethacrolein* w *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012, Wiley-VCH, Weinheim

[3] H. Adkins, W.H. Hartung, *Org. Synth*., **1** (1941) 15

[4] H. Waldmann, P. Frantisek, *Chem. Ber*., **83** (1950) 287

[5] W. Buhler, E. Dinjus, H.J. Ederer, A. Kruse, C. Mas, *J. Supercrit. Fluids*., **22** (2002) 37

[6] M. Watanabe, T. Iida, Y. Aizawa, T.M. Aida, H. Inomata, *Bioresour. Technol*., **98** (2007) 1285

[7] S. Chai, H. Wang, Y. Liang, B. Xu, *J. Catal*., **250** (2007) 342

[8] E. Tsukuda, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, *Catal. Como*., **8** (2007) 1349

[9] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, *Green Chem.*, **10** (2008), 13

[10] R. Garcia, M. Besson, P. Gallezot, *Appl. Catal. A: Gen.*, **127** (1995) 165

[11] A. Abbadi, H. van Bekkum, *Appl. Catal. A: Gen.*, **148** (1996) 113

[12] N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati, A. Villa, *Catal. Lett*., **99** (2005) 181

[13] N. Dimitratos, C. Messi, F. Porta, L. Prati, A. Villa, *J. Mol. Catal. A*, 256 (2006) 21.

[14] N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati, *Appl. Catal. A : Gen.*, **291** (2005) 210

[15] S. Demirel, K. Lehnert, M. Lucas, P. Claus, *Appl. Catal. B : Environ.*, **70** (2007) 637
[16] H.J. Kluytmans, A.P. Markusse, B.F.M. Kuster, G.B. Marin, J.C. Schouten, *Catal. Today*, **57** (2000) 143
[17] P.N. Caley, R.C. Everett, Patent USA 3,350,871 (1967) należący do DuPont
[18] T. Miyazawa, Y. Kusunoki, K. Kunimori, K. Tomishige, *J. Catal*., **240** (2006) 213
[19] E. Drent, W.W. Jager, Patent USA 6,080,898 (2000) należący do Shell Oil Co
[20] P. Montassier, J.M. Dumas, P. Granger, J. Barbier, *Appl. Catal. A: Gen.*, **121** (1995) 231
[21] S. Ludwig, E. Manfred, Patent USA 5,616,817 (1997)
[22] T. Haas, A. Neher, D. Arntz, H. Klenk, W. Girke, Patent USA 5,426,249 (1995)
[23] T. Miyazawa, Y. Kusunoki, K. Kunimori, K. Tomishige, *J. Catal*., **240** (2006) 213
[24] K. Wang, M.C. Hawley, S.J. DeAthos, *Ind. Eng. Chem. Res*., **42** (2003) 2913.
[25] D.E. Stevenson, R.A. Stanley, R.H. Furneaux, *Biotechnol. Lett.*, **15** (1993) 1043
[26] J.N. Beltrami, Ch. Zhou, *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals*, Rozdział 17 C*atalytic Conversion of Glycerol to Valuable Commodity Chemicals* (M. Lackner, Ed.), RCS, 2010, 447
[27] A. Corma, S. Iborra, S. Miquel, J. Primo, *J. Catal*., **173** (1998) 315
[28] S. Bancquart, C. Vanhove, Y. Pouilloux, J. Barrault, *Appl. Catal. A : Gen.*, **218** (2001) 1
[29] Y. Pouilloux, S. Metayer, J. Barrault, *Comptes Rendus de l'Acade´mie des Sciences-Series IIC-Chemistry*, **3** (2000) 589
[30] J. Barrault, S. Bancquart, Y. Pouilloux, *C. R. Chimie*, **7** (2004)593
[31] A. Corma, S.B.A. Hamid, S. Iborra, A. Velty, *J. Catal*., **234** (2005) 340.
[32] J. Perez-Pariente, I. Diaz, F. Mohino, E. Sastre*, Appl. Catal. A: Gen.*, **254** (2003) 173
[33] A. Corma, V. Fornes, M.T. Navarro, J. Perez-Pariente, *J. Catal*., **148** (1994) 569
[34] J.A. Melero, R. van Grieken, G.Morales, M. Paniagua, *Energy Fuels*, **80** (2007) 33
[35] P. Ferreira, I.M. Fonseca, A.M. Ramos, J. Vital, J.E. Castanheiro, *Catal. Commun.*, **10** (2009) 481
[36] C.A. Ferretti, *Ind. Eng. Chem. Res*., **48** (2009) 10387
[37] F. Jerome, *Green Chem*., **6** (2004) 72
[38] H.S. Kesling, L.J. Karas, F.J. Liotta, Patent USA 5,308,365 (1994) należący do ARCO Chemical Technology
[39] V.P. Gupta, Patent USA 5,476,971 (1995)
[40] K. Klepacova, D. Mravec, M. Bajus, *Chemical Papers-Chemicke Zvesti*, **60** (2006) 224
[41] K. Klepacova, D. Mravec, E. Hajekova, M. Bajus, *Petrol. Coal*, **45** (2003) 54
[42] R.S. Karinen, A.O.I. Krause, *Appl. Catal. A: Gen.*, **306** (2006) 128
[43] F. Takenaka, H. Uchiyama, *Biosci. Biotechnol. Biochem*., **64** (2000) 378
[44] J.M. Clacens, Y. Pouilloux, J. Barrault, *Appl. Catal. A : Gen.*, **227** (2002) 181
[45] S.Morlat, N. Cezard, B. Loubinoux, J.L. Philippart, J.L. Gardette, *Poly. Degrad. Stab*., **72** (2001) 199
[46] H. Stuhler, Patent USA 4,551,561 (1985)
[47] U. Hees, R. Bunte, J.W. Hachgenei, P. Kuhm, E.G. Harris, Międz. Zgłoszenie Patentowe. WO9325511 (1993)
[48] www.wikipedia.org
[49] P. Krafft et al., Patent Międzynarodowy 2005/054167 A1 (2005)
[50] http://zachem.com.pl/Fundusze_pomocowe/Innowacyjna_Gospodarka/produkcja_epi_z_gliceryny
[51] R.D. Cortright, R.R. Davda, J.A. Dumesic, *Nature,* **418** (2002) 964
[52] R.R. Davda, J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, *Appl. Catal. B: Environ*., **56** (2005) 171
[53] J.W. Shabaker, G.W. Huber, J.A. Dumesic, *J. Catal*., **222** (2004) 180
[54] S.H. Cho, D.J. Moon, *J. Nanosci. Nanotech*., **11** (2011) 7311
[55] R.M. Ravenelle, J.R. Copeland, A.H. Pelt, J.C. Crittenden, *Top. Catal*., **55** (2012) 162

[56] L. Zhang, A.M. Karim, M.H. Engelhard, Z Wei, D.L. King, Y. Wang, *J. Catal*., **287** (2012) 37
[57] Y. Guo, M.U. Azmat, X Liu, Y. Wang, G. Lu, *Appl. Energy*, **92** (2012) 218
[58] M. Cichy, T. Borowiecki, *Przem. Chem*., **88** (2009) 995
[59] J.G. van Bennekom, R.H. Venderbosch, D. Assink, H.J. Heeres, *J. Supercrit. Fluids,* **58** (2011) 99
[60] A.G. Chakinala, D.W.F. Brilman, W.P.M. van Swaaij, S.R.A. Kersten, *Ind. Eng. Chem. Res.,* **49** (2010) 1122
[61] E. Supp, *How to Produce Methanol from Coal*, Springer-Verlag, Berlin, 1990
[62] J.M.L. Penninger, M. Rep, *Int. J. Hydrog. Energy.,* **31** (2006) 1597
[63] A.J. Byrd, K.K. Pant, R.B. Gupta, *Fuel*, **87** (2008) 2956
[64] M. Schubert, *Catalytic hydrothermal gasification of biomass – salt recovery and continuous gasification of glycerol solutions*, Rozprawa Doktorska, ETH, Zürich, 2010
[65] S.R.A. Kersten., B. Potic, W. Prins. W.P.M. Van Swaaaj, *Ind. Eneg. Chem. Res*., **45** (2006) 4169
[66] P.J. Dauernhauer, J.R. Salge, D.L. Schmidt, *J. Catal*., **244** (2006) 238
[67] F. Mantzouridou, E. Naziri, M.Z. Tsimidou, *J. Agric. Food Chem*., **56** (2008) 2668
[63] S.K. Athalye, R.A. Garcia, Z. Wen, *J. Agric. Food Chem.*, **57** (2009) 2739

JANUSZ KRUK, MARCIN WILK

Instytut Nawozów Sztucznych 24-110 Puławy,
al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13a,
janusz.kruk@ins.pulawy.pl

Rozdział 18

NEUTRALIZACJA PODTLENKU AZOTU – PROCESY I KATALIZATORY

Zagrożenie ociepleniem klimatu jest bardzo świeżym problemem cywilizacyjnym i to ono spowodowało zainteresowanie emisją podtlenku azotu do atmosfery. W opracowaniu niniejszym opisane zostały źródła emisji N_2O i sposoby jej obniżenia poprzez działania w przemyśle chemicznym. Szczególną uwagę poświęcono wykorzystaniu katalitycznych sposobów rozkładu – zwłaszcza rozkładu wysokotemperaturowego, jako najbardziej atrakcyjnej metody dostosowania się zakładów produkujących kwas azotowy do coraz bardziej rygorystycznych wymagań ekologicznych. Usuwanie N_2O w niskiej temperaturze – na końcu ciągu technologicznego zostało opisany bardziej skrótowo ze względu na rzadsze zastosowanie. Przedstawiono układ i kinetykę reakcji rozkładu podtlenku azotu na katalizatorach, a także przykładowe katalizatory – zarówno zastosowane w praktyce przemysłowej, jak i będące przedmiotem badań.

1. Źródła podtlenku azotu i jego oddziaływanie na klimat

Tlenek diazotu, N_2O (Rys. 1.), nazwa popularna, powszechnie przyjęta – podtlenek azotu – jest gazem bez zapachu i smaku, dość biernym chemicznie i biologicznie (choć w odpowiednich stężeniach jest stosowany do płytkiej narkozy). Do niedawna uważano, że nie zagraża środowisku naturalnemu i w związku z tym sprawa jego emisji do atmosfery nie budziła większego zainteresowania. Jednak okazało się, że zatrzymuje promieniowanie podczerwone 310-razy silniej niż ditlenek węgla i prawdopodobnie destrukcyjnie działa na ochronną warstwę ozonową w górnych warstwach atmosfery. A ponieważ słabo rozpuszcza się w wodzie i nie jest wymywany z opadami, to czas jego trwania w powietrzu szacuje się na około 150 lat [1], przez co kumuluje się w atmosferze. Jego zawartość przez minione tysiąclecia utrzymywała się na stałym poziomie ok. 270 ppb, by wzrosnąć w ciągu minionych 400 lat trwania rewolucji naukowo-technicznej do 315 ppb [2]

$$N \equiv \overset{+}{N} - \overset{-}{O} \quad \leftrightarrow \quad \overset{-}{N} = \overset{+}{N} = O$$

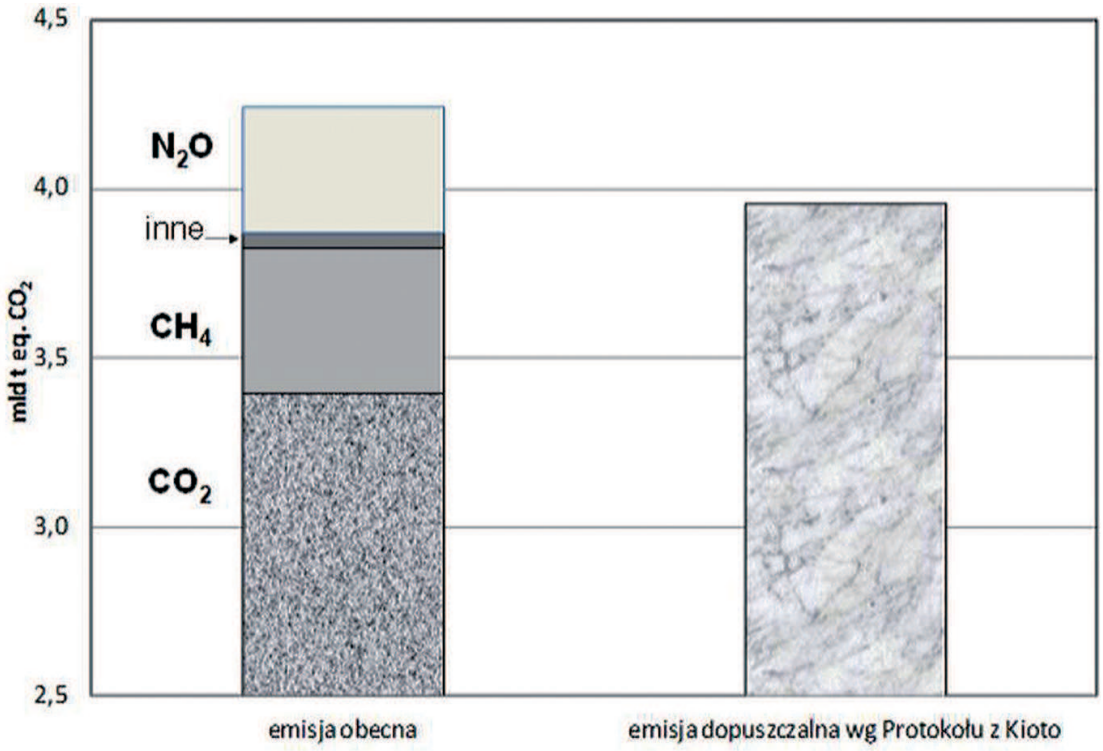
Rys. 1. Struktury rezonansowe cząsteczki podtlenku azotu.

Globalna emisja podtlenku azotu do atmosfery jest szacowana jest na ok. 20 Mt (milionów ton), z czego ok. 13 Mt ze źródeł naturalnych – głównie z rozkładu substancji azotowych w glebie i w oceanach, 0,1 – 0,2 Mt z wyładowań atmosferycznych.

Emisja N_2O związana z działalnością człowieka wynosi ok. 7 Mt – z czego prawie połowa w wyniku niepożądanych procesów rozkładu nawozów azotowych w glebie; 1,6 – 2,1 Mt powstaje w wyniku spalania paliw kopalnych i biomasy. Przemysł chemiczny emituje 0,5 Mt N_2O: ok. 0,1 Mt z produkcji kwasu adypinowego, glioksalu i kaprolaktamu, oraz 0,4 Mt z instalacji kwasu azotowego [1, 2]. Pamiętać należy, że emisja antropogennna 7 Mt N_2O jest ekwiwalentna emisji 2170 Mt ditlenku węgla i odpowiada za ok. 7% efektu cieplarnianego (w roku 2011 wyemitowano do atmosfery 31600 Mt CO_2 [3]), jest więc istotna w bilansie gazów cieplarnianych.

Możliwości zmniejszenia emisji CO_2 do atmosfery są w chwili obecnej ograniczone. Emisja ta jest ściśle związana z produkcją energii i jej obniżenie byłoby bardzo kosztowne społecznie; istnieje wprawdzie techniczna możliwość wychwytywania ditlenku węgla ze spalin siłowni stacjonarnych i deponowania go np. pod ziemią, ale koszty wykluczają obecnie zastosowanie tych technologii.

W tej sytuacji emisja N_2O z przemysłu chemicznego, choć nie wydaje się duża, ma poważne znaczenie ekonomiczne. Gdy ustalenia międzynarodowe (protokół z Kioto) ograniczają emisję gazów cieplarnianych, obniżenie produkcji podtlenku azotu w instalacjach chemicznych jest stosunkowo prostym i tanim sposobem ich realizacji [1, 4, 5] (Rys. 2).



Rys. 2. Emisja gazów cieplarnianych w Europie (początek XXI wieku w przeliczeniu na ekwiwalentną ilość ditlenku węgla). Obok pożądane obniżenie emisji proponowane na 2010 r.

W przemyśle chemicznym są dwa procesy technologiczne, w których powstają znaczące ilości podtlenku azotu. Pierwszym jest produkcja kwasu adypinowego przez utlenianie cykloheksanolu kwasem azotowym(V) lub tlenkiem azotu(IV):

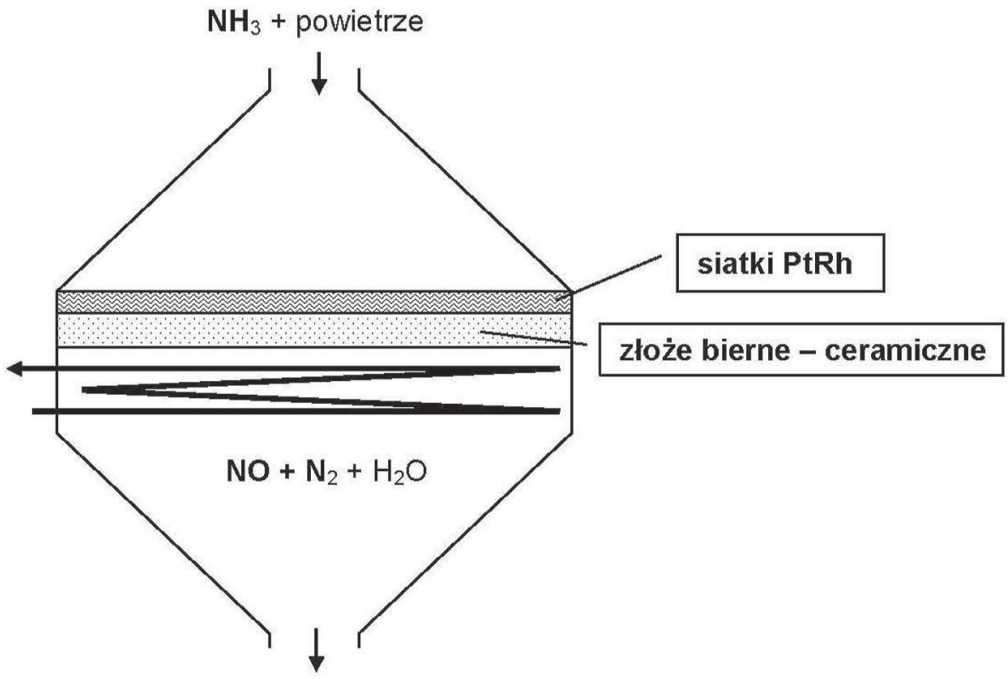
$$C_6H_{11}OH + 2HNO_3 \rightarrow HOOCCH_2CH_2CH_2CH_2COOH + N_2O + 2H_2O \qquad (1)$$

W tej reakcji z kwasem azotowym postają gazy zawierające 30 – 50% N_2O – i przy tak wysokiej koncentracji można je zutylizować np. przez wprowadzenie do paleniska kotła elektrowni, gdzie N_2O włączy się do procesów spalania zamiast tlenu; można też podtlenek azotu wykroplić i wykorzystać np. jako utleniacz w napędach rakietowych [6], w wysilonych silnikach samochodów wyścigowych (napęd „nitro"), czy do produkcji materiałów wybuchowych [7]. Najczęściej jednak stosuje się katalityczny rozkład w temperaturze ok. 600˚C [8, 9]. Przy utlenianiu cykloheksanolu ditlenkiem azotu stężenie N_2O jest znacznie niższe i do jego usunięcia korzysta się z metod przedstawionych w dalszej części opracowania.

Zdecydowanie większe ilości podtlenku azotu (przy jego niskiej koncentracji) powstają przy produkcji kwasu azotowego – związek ten jest niepożądanym produktem ubocznym (reakcje 3 – 5) w procesie utleniania amoniaku na siatkach PtRh do tlenku azotu(II) (reakcja 2). Pewne ilości powstają też prawdopodobnie w procesie absorpcji tlenków azotu (II i IV).

$$\mathbf{4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O} \qquad (2)$$
$$4NH_3 + 4O_2 \rightarrow 2N_2O + 6H_2O \qquad (3)$$
$$2NH_3 + 8NO \rightarrow 5N_2O + 3H_2O \qquad (4)$$
$$4NH_3 + 4NO + 3O_2 \rightarrow 4N_2O + 6H_2O \qquad (5)$$

Jeśli nie są podjęte działania proekologiczne zawartość N_2O w gazach wylotowych z instalacji kwasu azotowego wynosi od 600 do 2000 ppm. Obowiązujące przepisy UE i Polski wymuszają jej ograniczenie do 150 ppm [10, 11], tak że jego usuwanie będzie niezbędne.



Rys. 3. Schemat standardowego reaktora utleniania amoniaku. Pod siatkami i złożem biernym wysokotemperaturowy wymiennik ciepła.

2. Sposoby usuwania N_2O z gazów wylotowych w przemyśle azotowym

Podtlenek azotu usunąć można z gazów wylotowych kilkoma drogami:

I. Poprzez jego redukcję:

$$N_2O + CO \rightarrow N_2 + CO_2 \qquad (\Delta H^o_{298} = -365\ kJ) \qquad (6)$$
$$2\ N_2O + C \rightarrow N_2 + CO_2 \qquad (\Delta H^o_{298} = -1114\ kJ) \qquad (7)$$
$$4N_2O + CH_4 \rightarrow 3N_2 + CO_2 + 2H_2O \qquad (\Delta H^o_{298} = -1128\ kJ) \qquad (8)$$
$$N_2O + H_2 \rightarrow N_2 + H_2O \qquad (\Delta H^o_{298} = -324\ kJ) \qquad (9)$$
$$N_2O + SO_2 \rightarrow N_2 + SO_3 \qquad (\Delta H^o_{298} = -181\ kJ) \qquad (10)$$
$$N_2O + NO \rightarrow N_2 + NO_2 \qquad (\Delta H^o_{298} = -139\ kJ) \qquad (11)$$

Praktyczny sens mają reakcje (6), (8) i (9). Reakcja (11) jest wręcz niepożądana, gdyż zachodząc w reaktorze utleniania amoniaku obniża konwersję $NH_3 \rightarrow NO$. Usuwanie podtlenku poprzez redukcję wymaga zastosowania reduktorów, co znacznie podnosi koszty. Interesujące byłoby, gdyby można ją zrealizować razem z procesem SCR (selektywna redukcja NO_x w gazach wylotowych z instalacji otrzymywania kwasu azotowego). Jednakże w chwili warunki redukcji NO_x i N_2O są odmienne i nie udaje się tych procesów scalić.

II. Poprzez rozłożenie na azot i tlen:

$$N_2O \rightarrow N_2 + ½O_2 \qquad (12)$$

Jest to rozwiązanie najprostsze, które nie powoduje dodatkowych kosztów surowcowych, a w przypadku prowadzenia procesu w reaktorze utleniania amoniaku wymaga jedynie odpowiedniego katalizatora. Możliwe jest też prowadzenie tej reakcji na końcu ciągu technologicznego produkcji kwasu azotowego, wtedy prowadzi się ją na innych katalizatorach w znacznie niższych temperaturach, jednak wymagane jest zainstalowanie dodatkowej instalacji. Oba rozwiązania mają swoje zalety i wady.

III. Możliwa jest jeszcze reakcja dotleniania podtlenku azotu [2]:

$$N_2O + ½\ O_2 \rightarrow 2\ NO\ ,\ \Delta H^o_{1173K;\ 0,1MPa} = +\ 96\ kJ/mol\ N_2O\ ,\ K_{1173\ K;\ 0,1MPa} = 6.9 \qquad (13)$$

Jednakże, choć byłaby pożądana, biegnie wolno, a stała reakcji wskazuje na istnienie niekorzystnego stanu równowagi w gazach poreakcyjnych, wobec tego nie jest wykorzystywana w rozwiązaniach technologicznych.

3. Termodynamika i kinetyka rozkładu N_2O

Reakcja rozkładu podtlenku przebiega głównie wg następującego sumarycznego równania:

$$N_2O \rightarrow N_2 + ½O_2 \qquad (14)$$

Cząsteczka N_2O w swojej strukturze elektronowej identyczna jest z cząsteczką ditlenku węgla; wszystkie orbitale wiążące (2 typu *s* i 2 zdelokalizowane *p*) są obsadzone – zaś orbitale antywiążące puste [7,12]. Stąd wynika duża stabilność cząsteczki podtlenku azotu i, mimo że reakcja rozpadu jest egzoenergetyczna, to jest ona stosunkowo powolna.

Aby ję przyspieszyć niezbędne jest zastosowania katalizatorów, które mogą na swoich miejscach aktywnych donować elektrony na orbitale antywiążące N_2O. Energia aktywacji rozerwania wiązania N–O wynosi 250 – 270 kJ/mol [12, 13] (bez zastosowania katalizatorów).

Wg J. Perez-Ramireza i in. [2] statyka powyższej reakcji rozkładu (14) przedstawia się następująco: $DH^o_{1173K;\ 0,1MPa}$ = -82 kJ/mol N_2O;. stała równowagi $K_{1173\ K;\ 0,1MPa} = 6.9 \cdot 10^9$. W publikacji Lucie Obalovej i in.[14] stała reakcji zmienia się jak poniżej (Tabela 1):

Tabela 1. Stała równowagi reakcji rozkładu podtlenku azotu w zależności od temperatury.

T, K	298	400	600	800	1000	1200
*K*p	$1{,}787\cdot10^{18}$	$3{,}933\cdot10^{14}$	$1{,}116\cdot10^{11}$	$1{,}843\cdot10^{9}$	$1{,}526\cdot10^{8}$	$2{,}827\cdot10^{7}$

Jak widać z tych danych w odpowiedniej temperaturze reakcja przebiega do końca, problemem jest zapewnienie jej odpowiedniej szybkości przez zastosowanie odpowiednich katalizatorów.

Badania kinetyczne [2] wykazały, że sumarycznie proces można opisać jako reakcję I-rzędu ze względu na N_2O, zaś przebieg procesu niezależnie od zastosowanego katalizator można opisać poniższym schematem [1, 15, 16] :

$$N_2O + * \leftrightarrow N_2O* \quad (15)$$
$$N_2O* \rightarrow N_2 + O* \quad (16)$$
$$2O* \leftrightarrow O_2 + 2* \quad (17)$$
$$N_2O + O* \rightarrow N_2 + O_2 + * \quad (18)$$

alternatywnie

$$N_2O + O* \rightarrow N_2 + O\text{-}*\text{-}O \rightarrow N_2 + O_2 + * \quad [17] \quad (19)$$

(* – miejsce aktywne na powierzchni katalizatora)

Ponieważ w gazach z przemysłowego procesu utleniania amoniaku jest obecny tlen, istnieje możliwość, że w odwracalnej reakcji (17) może on blokować miejsca aktywne katalizatora spowalniając reakcję. Pomiary kinetyczne [16] wskazują jednak na to, że w wysokiej temperaturze chemisorpcja tlenu na katalizatorze jest niewielka, a szybkość jego usuwania z powierzchni katalizatora duża. Możliwa jest też niekorzystna chemisorpcja na centrach aktywnych cząsteczek pary wodnej obecnej w gazach, co również może obniżać aktywność katalizatora. Opracowanie odpowiedniego katalizatora (zwłaszcza do rozkładu niskotemperaturowego) wymaga uwzględnienia tych zjawisk.

4. Wysokotemperaturowy rozkład N_2O

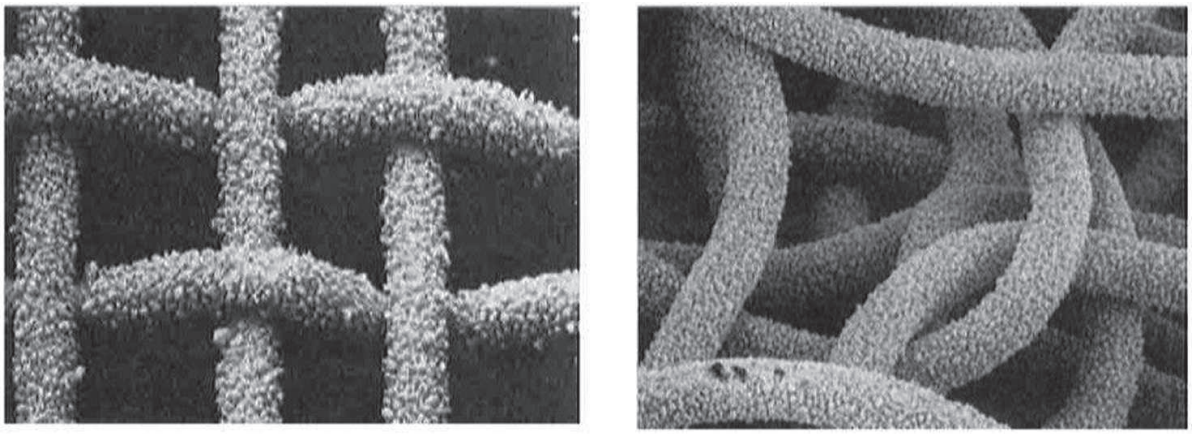
Około 90 % podtlenku azotu emitowanego z instalacji kwasu azotowego powstaje w reaktorze utleniania amoniaku (Rys. 3) jako wynik niekorzystnych reakcji (3 – 5) zachodzących na siatkach utleniających ze stopu platyny i rodu, i najkorzystniejszym rozwiązaniem byłoby rozłożenie go bezpośrednio w miejscu powstawania bez potrzeby dodatkowych operacji na dalszych etapach procesu produkcyjnego kwasu azotowego.

4.1. Optymalizacja i modyfikacja układu siatek

Pierwszym rozwiązaniem jest optymalizacja procesu utleniania [18, 19] polegająca na dbałości o usunięcie z amoniaku zanieczyszczeń, jego dokładne wymieszanie z powietrzem i równomierne rozprowadzenie mieszanki po siatkach utleniających. Korzystne jest również podwyższenie temperatury utleniania pow. 900°C, jednak pociąga to za sobą wzrost strat platyny i może powodować obniżenie stopnia konwersji $NH_3 \rightarrow NO$. Nowoczesne reaktory utleniania amoniaku pracujące pod ciśnieniem 3 – 10 barów i w temperaturze 800 – 940°C realizują kompromisowe rozwiązanie godzące te zjawiska [2].

Następnym niskokosztowym krokiem w kierunku zmniejszenia produkcji podtlenku azotu jest modyfikacja siatek utleniających polegająca na odejściu od siatek tkanych w kierunku siatek dzianych o złożonym (trójwymiarowym) splocie [20,21, 22] (Rys. 4), które cechuje znacznie większe rozwinięcie powierzchni kontaktu – a dzięki temu mniejszy wsad metali szlachetnych do reaktora i możliwość większego obciążenia mieszanką NH_3 – powietrze, a rów-

nocześnie wyrównanie przepływu. Ta zmiana, w połączeniu z odpowiednią strukturą pakietu siatek utleniających[1]) pozwala na znaczne obniżenie ilości powstającego N_2O.



Rys. 4. Porównanie struktur siatki PtRh tkanej i dzianej [20].

Teoretycznie możliwe jest też radykalne odejście od katalizatora z metali szlachetnych; np. tlenek kobaltu utlenia amoniak do NO prawie zupełnie bez generowania N_2O [4], a sam katalizator jest tańszy niż siatki PtRh. Jednakże sprawność utleniania amoniaku na takim katalizatorze jest wyraźnie niższa i nie stanowi on obecnie rzeczywistej alternatywy dla rozwiązań klasycznych.

4.2. Rozkład N_2O na katalizatorze wysokotemperaturowym

Optymalizacja procesu technologicznego i modyfikacja siatek – choć bardzo pożądane – nie zapewniają wystarczającego zmniejszenia emisji podtlenku azotu, gdyż działania ograniczające powstawanie N_2O siatkach PtRh nie mogą obniżać ich aktywności w procesie utleniania amoniaku, stąd zaproponowane powyżej rozwiązania są kompromisami, które nie realizują w pełni oczekiwań ekologicznych.

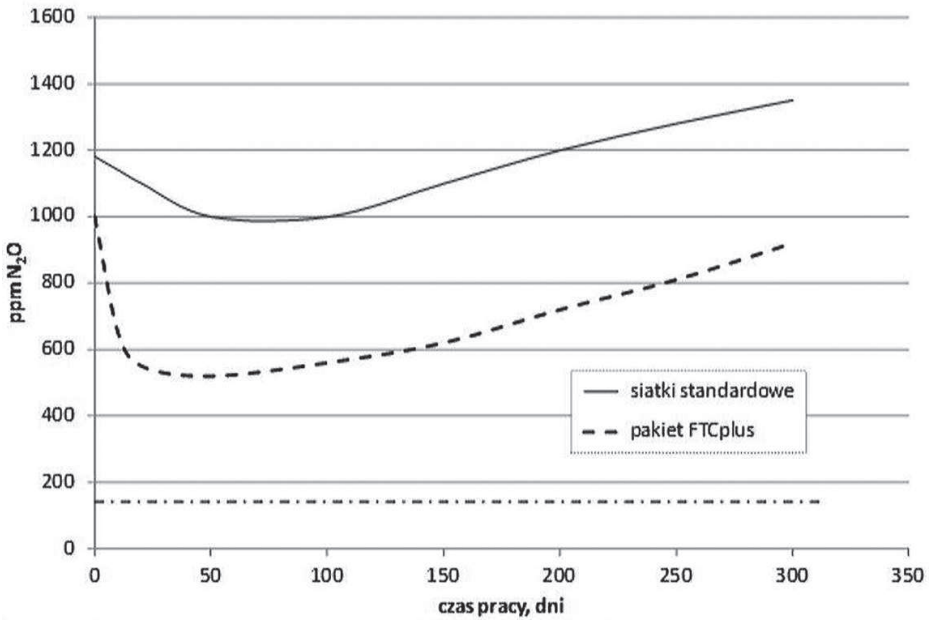
Konieczne są bardziej radykalne rozwiązania. Najbardziej naturalnym krokiem jest zastosowanie rozkładu N_2O na dodatkowym, specjalnym katalizatorze przeznaczonym wyłącznie do tego celu.

W standardowych reaktorach utleniania amoniaku (Rys. 3) pod siatkami utleniającymi znajduje się złoże bierne, zazwyczaj w postaci pierścieni Raschiga z α-Al_2O_3, na którym ułożone są siatki katalityczne. Wysokość takiego złoża wynosi 20 – 30 cm (choć w reaktorach ciśnieniowych zdarza się tylko 5 cm). Złoże takie, oprócz funkcji nośnika siatek, pełni bardzo ważne zadanie wyrównania i stabilizacji przepływu gazów w całym przekroju reaktora. Zastąpienie warstwy pierścieni Raschiga złożem ukształtowanego katalizatora pozwala na realizację mechanicznych zadań złoża i rozłożenie podtlenku azotu utworzonego na siatkach.

Skład gazów nitrozowych (mieszaniny gazowej po utlenianiu amoniaku) na siatkach ze stopu platynowego przedstawia się następująco: ok. 10% NO, ok. 0,1% N_2O, 5 do 6% O_2, 16 do 18% pary H_2O, reszta – azot; czyli stężenie produktu zasadniczego jest 100-krotnie większe niż podtlenku azotu. Poza reakcjami 0-rzędu wpływ stężenia reagentów na szybkość reakcji jest bardzo duży więc szybkość reakcji rozkładu N_2O, przy jego niskiej koncentracji, musi być wy-

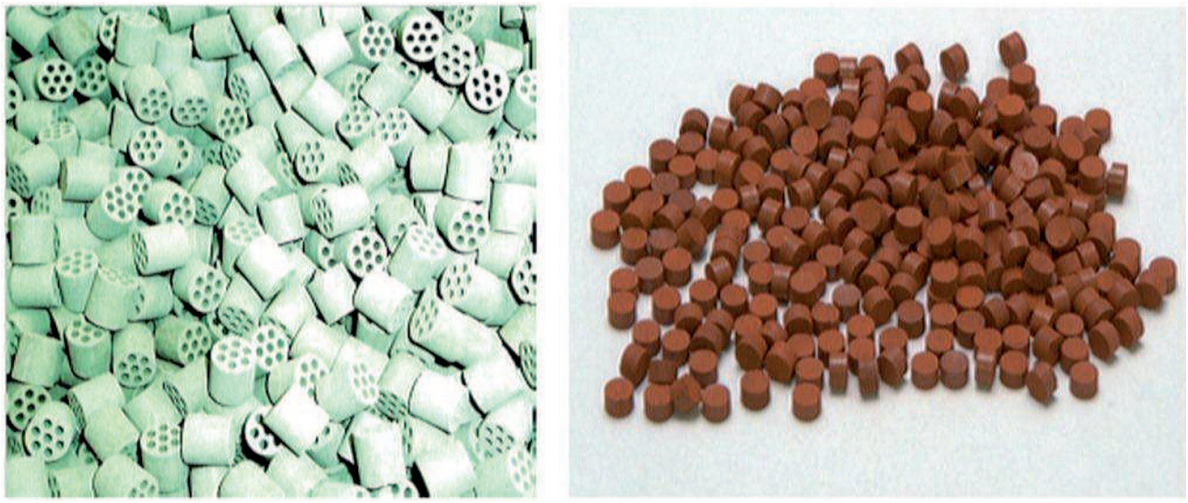
[1]) Nowoczesny pakiet siatek utleniających składa się z kilku siatek ze stopu platyny z ok. 10% Rh uzupełnionych siatkami ze stopu palladu i złota lub z niklu, których celem jest z jednej strony odzysk platyny, a drugiej poprawienie procesu utleniania przy mniejszym wkładzie platyny (pallad i złoto są tańsze niż platyna). Struktura i kolejność siatek w pakiecie są elementem know-how firmy oferującej pakiet.

soka, a równocześnie katalizator nie powinien wykazywać aktywności w reakcjach rozkładu NO. Praktycznie żąda się, aby obniżenie stopnia konwersji amoniak → NO nie przekraczało 0,3 %.



Rys. 5. Obniżenie stężenia podtlenku azotu w gazach wylotowych po zastosowaniu pakietu FTCplus® w średniociśnieniowej instalacji kwasu azotowego [26]. Linia „- × - × - × - ×" opisuje maksymalny poziom dopuszczany przez przepisy.

Przebadano kilkadziesiąt układów katalitycznych pod kątem ich przydatności do procesów wysokotemperaturowego rozkładu N_2O (HTdeN_2O), ale tylko niektóre znalazły szersze zastosowanie w praktyce przemysłowej.



Rys. 6. Katalizator f-my YARA (po lewej) w formie pierścieni siedmiootworowych $Ø_{zewn.}$ = 9 mm, po prawej katalizator polski PKR-1 (w formie tabletek 5x5 mm).

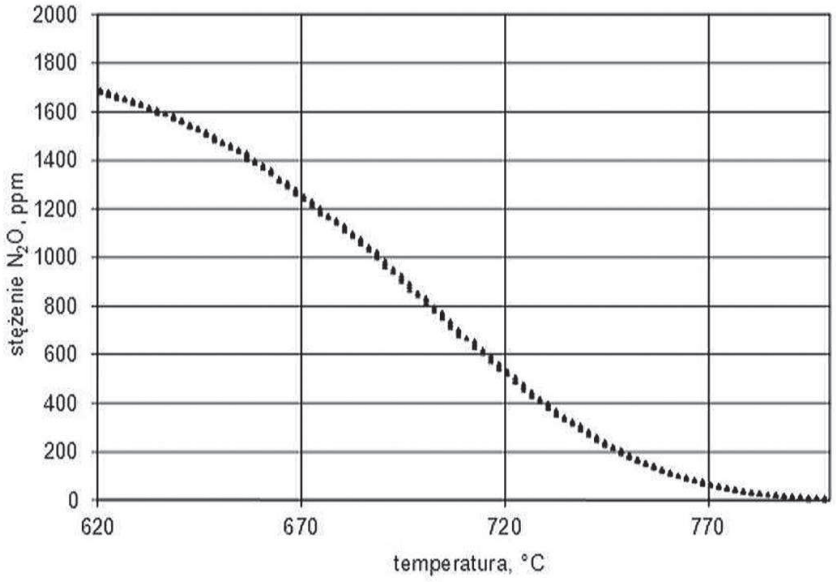
Najbardziej naturalnymi katalizatorami są platynowce i inne metale szlachetne – obniżają one energię aktywacji rozkładu do 146 – 149 kJ·mol^{-1} [17, 23], ich wadą jest łatwa dezaktywa-

cja tlenem obecnym w gazach nitrozowych [15, 17, 23]; wyjątkiem jest tu rod. Katalizator otrzymany przez osadzenie 1% rodu na tlenku glinu rozkłada podtlenek azotu całkowicie w temperaturze powyżej 500°C, przypuszczalnie fazą aktywną jest Rh_2O_3.

Nośnik ma duży wpływ na aktywność katalizatora. Platyna i pallad na $LaCoO_3$ są wyraźnie bardziej aktywne niż na Al_2O_3 [24], choć równocześnie Ir/Al_2O_3 jest bardziej aktywny i odporny na tlen [25]. Praktyczne zastosowanie znalazł pakiet FTCplus® f-my Hereaus [26, 27], który umożliwia obniżenie emisji N_2O o 20 – 50% (Rys. 5).

Wysoki koszt metali szlachetnych skierował uwagę na inne metale VIII grupy, metale przejściowe i pierwiastki ziem rzadkich. Obniżenie energii aktywacji, zwłaszcza w układach tlenków mieszanych, jest jeszcze wyższe niż w przypadku platynowców, nawet do poziomu 40 – 70 $kJ \cdot mol^{-1}$ [1], zaś uwalnianie tlenu z miejsc aktywnych łatwiejsze [28]. Spośród wielu proponowanych katalizatorów najbardziej interesujące (i zastosowane w praktyce przemysłowej) są:

1. Katalizator firmy YARA [29] – 1 do 5% Co_3O_4 osadzonego na CeO_2 w postaci pierścieni 7-otworowych o średnicy i wysokości 9 mm (Rys. 6.). Zastosowany w rektorach ciśnieniowych pracujących w temperaturze 870 – 890°C w 2 i 3-letniej pracy wykazał się ok. 90% poziomem rozkładu N_2O. Katalizator może być oferowany w kształtkach o mniejszych rozmiarach, które można zamknąć w postaci pakietów w kopercie z siatki żaroodpornej. Umożliwia to wykorzystanie katalizatora w reaktorach gdzie jest bardzo mało przestrzeni między siatkami utleniającymi a wymiennikiem ciepła.
2. Katalizator polski PKR-1 (tabletki, Rys. 6) i PKR-2 (wytłoczki) produkowany przez Instytut Nawozów Sztucznych (INS) oparty na układzie ok. 70% Fe_2O_3 + 30% Al_2O_3 [30, 31, 32, 33] o odpowiednio spreparowanej powierzchni. Jest to katalizator, którego aktywność ujawnia się zdecydowanie właśnie w wysokich temperaturach (Rys. 7). Katalizator pracuje sprawnie w instalacjach kwasu azotowego w Polsce, Europie, Ameryce Płd. i Australii osiągając 90% rozkładu N_2O, i nie obniża konwersji amoniaku. Zaskakującym, dodatkowym efektem jego zastosowania, który stwierdzono w badaniach pilotowych jest odkrycie, że stopień konwersji $NH_3 \rightarrow NO$ nie tylko nie spada, ale w kilku przypadkach uległ nawet podwyższeniu.



Rys. 7. Zależność skuteczności rozkładu podtlenku azotu na katalizatorze INS w zależności od temperatury. Eksperyment przeprowadzono w reaktorze dokładnie modelującym reaktor przemysłowy utleniania amoniaku (identyczna temperatura, ciśnienie, skład mieszaniny gazów i natężenie przepływu).

3. Katalizator Norsk Hydro NH-2 [34, 35] – złożony układ tlenków $Co_{3-x}M_xO_4$ (M = Fe, Al, Co and x = 0 – 0.2). Zastosowany w instalacji Hydro Agris zapewnił ponad 90% rozkład podtlenku przy stratach konwersji w granicach 0,1 – 0,3%.
4. Katalizator BASF serii O3-85 … 87; 20% CuO + 16% ZnO na Al_2O_3 jako nośniku [36]. Zainstalowany w zakładach w Ludwigshafen w ciągu 3-letniej pracy zapewnił obniżenie emisji N_2O z ok. 1000 do150 – 250 ppm w gazach wylotowych.
5. Katalizator AMOXIS firmy Johnson Matthey zawiera tlenki lantanu, ceru i kobaltu osadzone na perowskicie; umożliwia obniżenie emisji podtlenku z 900 na 300 ppm.
6. Firma Grande Paroisse proponuje katalizator $Al_2O_3 + ZrO_2$ [37], który w testach laboratoryjnych w temperaturze 850°C zapewniał nawet 99,3% konwersji N_2O, z czego aż 13,8% do NO. Wydaje się, że akurat ta informacja ma jedynie wartość marketingową. Przy zawartości 0,12% podtlenku azotu w gazach nitrozowych, jego 13,8 % konwersja do NO daje przyrost koncentracji tlenku azotu (II) w gazach nitrozowych na poziomie 0,016% – poziom praktycznie niemierzalny w analityce przemysłowej.

Przedstawiona powyżej lista katalizatorów używanych w procesie wysokotemperaturowego rozkładu podtlenku azotu nie jest zamknięta, ponieważ ciągle trwają badania laboratoryjne i wdrożeniowe, gdyż rynek jest bardzo chłonny i perspektywiczny.

4.3. Problemy techniczne związane z zastosowaniem katalizatorów wysokotemperaturowego rozkładu N_2O

Główne oczekiwania wobec katalizatorów HTdeN_2O są w zasadzie podobne jak wobec wszystkich katalizatorów używanych w procesach chemicznych – a więc wymaga się od nich dużej aktywności, selektywności oraz stabilności właściwości kinetycznych i mechanicznych w czasie użytkowania w niezwykle agresywnym środowisku tlenku azotu(II) i pary wodnej w temperaturze powyżej 900°C.

Jednakże w procesie HTdeN_2O pojawiają się pewne wymagania szczególne. Aktywne składniki katalizatora, np. miedź, nie mogą być wymywane ze złoża i przenoszone do dalszych etapów produkcji kwasu azotowego i saletry amonowej. Obecność metali może katalizować procesy rozkładu saletry i zwiększać ryzyko wybuchu. Przepisy bezpieczeństwa są w tym obszarze bardzo rygorystyczne. W tym aspekcie katalizator polski ma pewną przewagę nad katalizatorami zawierającymi miedź czy kobalt, gdyż żelazo jest składnikiem stopów z których wykonana jest aparatura przemysłowa, zaś glin nie katalizuje rozkładu saletry.

Równolegle do tego ograniczenia pojawia się szersze oczekiwanie dotyczące spełnienia potrzeb BHP i ekologicznych w procesie produkcji i utylizacji katalizatora. Zastosowanie pierwiastków skutecznie przyspieszających proces rozkładu N_2O, ale stwarzających zagrożenie toksyczne dla pracowników uczestniczących w procesie produkcji i załadunku katalizatora wymusza wprowadzenie dodatkowych działań zabezpieczających. Równocześnie pojawia się problem utylizacji katalizatora po pracy. Wspomniany katalizator polski zawierający tlenki żelaza i glinu może być swobodnie wykorzystany po pracy, np. w budownictwie drogowym jako wypełniacz betonu, ponieważ tlenki żelaza i glinu są naturalnymi składnikami środowiska. Katalizatory z innymi pierwiastkami aktywnymi muszą być po pracy składowane w specjalnych warunkach lub przerabiane, co podnosi koszt ich zastosowania.

Katalizator zainstalowany w miejsce złoża biernego pracuje w bardzo trudnych warunkach, fizycznych. Nie ma wprawdzie zbyt dużego nacisku mechanicznego, bo złoże cechuje się małą wysokością, a siły pochodzące z parcia gazów nitrozowych są niewielkie. Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że katalizator umieszczony jest w koszu leżącym zazwyczaj bezpośrednio na rurach wymiennika ciepła (Rys. 3.) lub w bliskiej od nich odległości. W rurach wymiennika płynie z dużą szybkością wysokociśnieniowa mieszanka parowo-wodna, co jest źródłem wibracji jakim poddawane jest złoże. W związku z tym bardzo ważna jest odporność kształtek na

ścieranie. Pyły powstające w czasie pracy częściowo przechodzą do kondensatu pod wymiennikiem ciepła, co może spowodować gromadzenie osadu w przewodach kondensatu, drobniejsze pyły przechodząc dalej z gazami mogą uszkadzać łopatki turbosprężarki gazów nitrozowych przed węzłem absorpcji (w przypadku instalacji, w której ciśnienie spalania amoniaku jest niższe niż w węźle absorpcji).

Szybkość przepływu mieszanki gazowej przez pakiet utleniający i złoże katalityczne jest bardzo duża i opory przepływu gazów są istotne, szczególnie w niskociśnieniowych instalacjach kwasu azotowego. Ich dopuszczalna wielkość zmienia się od 5 mbar na całą warstwę dla reaktorów niskociśnieniowych (0 – 2 bary), poprzez 15 mbarów dla reaktorów średniociśnieniowych (3 – 6 barów) do 100 mbarów dla instalacji wysokociśnieniowych (7 – 12 barów).

Katalizator o większych wymiarach kształtek pozwala uzyskać niższe spadki ciśnienia, ale i niższy będzie stopień rozkładu podtlenku azotu. Stąd dobór rozmiarów kształtek jest najczęściej kompromisem pomiędzy tymi wymaganiami. Katalizator PKR opracowany w INS jest produkowany w postaci kształtek o różnych wymiarach, co pozwala na jego optymalne dobranie do każdej instalacji.

Niebagatelnym problemem jest zapewnienie szczelności kosza katalitycznego, uszczelnienie jego połączeń kołnierzowych oraz zapewnienie jednakowej wysokości warstwy katalizatora w koszu. Przepływ gazów nitrozowych przez nieszczelności i ominięcie katalizatora może spowodować znaczne pogorszenie stopnia usunięcia N_2O. Jeszcze poważniejsze skutki może mieć przedostanie się amoniaku za kosz katalityczny w wyniku nieszczelności, uszkodzenia siatek lub niecałkowitego przereagowania. W efekcie może nastąpić gwałtowny wzrost stężenia N_2O w gazach nitrozowych, w wyniku reakcji amoniaku z tlenkiem azotu (rekcja 5). Takie przypadki zdarzają się w sytuacjach awaryjnych np. przy uszkodzeniu mechanicznym kosza.

Obniżenie emisji podtlenku azotu poprzez jego rozkład na złożu katalizatora w reaktorze utleniania amoniaku jest obecnie najpowszechniej stosowaną metodą gdyż nie wymaga właściwie żadnych zmian w ciągu produkcyjnym kwasu, a więc nie ma potrzeby dodatkowych inwestycji, prac związanych z przebudową instalacji itp. W przypadku instalacji już funkcjonujących często nie ma wręcz miejsca na dobudowanie dodatkowej infrastruktury.

Nie jest to droga jedyna, można rozkład N_2O prowadzić na końcu ciągu technologicznego.

5. Usuwanie podtlenku azotu w procesach niskotemperaturowych

Rozkład N_2O w procesie wysokotemperaturowym w reaktorze utleniania amoniaku ma wiele zalet, ale nie likwiduje podtlenku azotu, który może tworzyć się w dalszych etapach produkcyjnych kwasu azotowego. Powstaje go tam znacznie mniej niż na początku ciągu technologicznego, ale nie można go pominąć. Źródłem dodatkowego podtlenku azotu są głównie uboczne reakcje zachodzące, w proekologicznym procesie usuwania NO_x z gazów resztkowych przez selektywną katalityczną redukcję (SCR) amoniakiem, gdyż ich redukcji do azotu może towarzyszyć częściowa redukcja do N_2O. Szczególnie przy niewłaściwym katalizatorze, zbyt wysokim stosunku NH_3/NO_x i temperaturze powyżej 350°C. Stąd proces usuwania N_2O na końcu ciągu technologicznego jest interesujący. Proces może być wtedy prowadzony w znacznie łagodniejszych warunkach, a dodatkowo nie wymaga się w tym miejscu selektywności – wręcz przeciwnie, najbardziej efektowny byłby katalizator sprzyjający rozkładowi lub redukcji zarówno N_2O jak NO_x.

Realizacja tego rozwiązania oznacza jednak konieczność wybudowania dodatkowego reaktora, połączonego zazwyczaj z dodatkowym wymiennikiem ciepła, co znacznie podnosi koszty inwestycyjne i ruchowe (dodatkowe zużycie ciepła). Z tego powodu proces niskotemperaturowy może być zastosowany tylko w ok. 10 % istniejących instalacji kwasu azotowego [38] i w instalacjach nowobudowanych.

Katalizator do usuwania N_2O w procesie niskotemperaturowym musi być odporny na negatywne działanie składników gazów resztkowych. Szczególnie negatywny wpływ na aktywność badanych katalizatorów wywoływała obecność pary wodnej – w mniejszym stopniu tlenu. Silnie ograniczają aktywność tlenki azotu (II i IV); ale np. katalizator zawierający żelazo w matrycy zeolitowej był na nie odporny, a nawet ich obecność przyśpieszała rozkład N_2O.

W instalacjach laboratoryjnych i pilotowych przebadano katalizatory zawierające tlenki proste, spinele, perowskity oraz materiały otrzymywane z prekursorów hydrotalkitowych [1].

Pierwszym katalizatorem zastosowanym w skali przemysłowej jest katalizator zeolitowy z podstawionym żelazem, w procesie EnviNO_x® opracowanym przez firmę Uhde [39, 40]. Proces prowadzony jest w temperaturze 400 – 500°C w układzie dwustopniowym, w pierwszym stopniu następuje rozkład N_2O a w drugim selektywna redukcja NO_x amoniakiem. Odmianą tego procesu jest redukcja N_2O na zeolitach za pomocą węglowodorów [41, 42], najczęściej metanu, która została wykorzystana w kilku instalacjach kwasu azotowego [43, 44]. Podobne katalizatory zeolitowe opracowała firma IRMA z Francji [45] i CRI [46].

Również w Instytucie Nawozów Sztucznych we współpracy z Wydziałem Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego opracowano katalizator o stosunkowo prostym składzie i strukturze potrójnie dotowanego spinelu kobaltowego [47, 48, 49, 50, 51, 52], który wykazuje wysoką aktywność i odporność na składniki inhibitujące gazów wylotowych oraz pozwala na uzyskanie wysokiego stopnia rozkładu N_2O w temperaturze ok. 350°C. Katalizator aktualnie przechodzi długotrwałe testy w pilotowej instalacji kwasu azotowego w warunkach typowych dla instalacji przemysłowej.

Podsumowanie

Zmniejszenie wpływu populacji ludzkiej na wzrost średniej temperatury Ziemi jest przedmiotem szeregu poczynań rozwiniętych społeczeństw. Oszczędniejsze zużycie energii, sięgnięcie po odnawialne jej źródła okazuje się być niewystarczające. Propozycje wychwytywania ditlenku węgla, zmniejszenia emisji metanu z upraw ryżu, czy hodowli zwierząt są, w chwili obecnej, poza możliwościami praktycznymi. Usuwanie podtlenku azotu z instalacji produkcyjnych kwasu azotowego jest bardzo efektywną drogą realizacji znacznej części oczekiwań ekologicznych, zarówno w skali globalnej, poszczególnych krajów, jak i zakładów produkujących nawozy. W tym ostatnim przypadku, bez posunięć modernizacyjnych, musiałyby one kupować tzw. „prawa do emisji", co znacznie podwyższałoby koszty produkcji. Modernizacja instalacji w celu radykalnego obniżenia emitowania podtlenku azotu jest więc efektywnym działaniem także w aspekcie mikroekonomii.

Obecnie dominującą pozycję w rozwiązaniach technicznych zajmuje rozkład N_2O w wysokiej temperaturze (780 – 940°C) pod siatkami utleniającymi amoniak (HTdeN_2O). Oferowane na rynkach światowych (także przez INS) są zarówno projekty wdrożeniowe jak i katalizatory.

Rozkład niskotemperaturowy (400 – 500˚C) jest mniej popularny, ponieważ wymaga daleko idącej ingerencji w ciąg technologiczny i inwestycji w osobny reaktor deN_2O. Ta sytuacja może się radykalnie zmienić, gdyby udało się opracować katalizator umożliwiający jednoczesny rozkład/redukcję resztkowego NO_x i N_2O w tych samych warunkach. W tym obszarze intensywnie badane złożone struktury mieszanych tlenków (zeolity, perwoskity, itp.) mogą zaowocować sukcesem.

Literatura

[1] F. Kapteijn, J. Rodrigues-Mirasol, J.A. Moulijn., *Appl. Catal. B: Environ*., **9** (1996) 25-64.
[2] J. Perez-Ramirez., F. Kapteijn, K. Schöffel, J.A. Moulijn.: *Appl. Catal. B: Environ.,* **44** (2003) 117-151.
[3] Raport Międzynarodowej Agencji Energetycznej (IEA).

[4] L.Connock, *Nitrogen+Syngas*, **295** (2008) 29-44.
[5] J. Perez-Ramirez, *Appl. Catal. B: Environ.,* **70** (2007) 31-35.
[6] http://en.wikipedia.org/wiki/SpaceShipOne ; http://www.scaled.com/projects/tierone/
[7] A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, PWN, Warszawa 2007, str. 660-661.
[8] Patent USA, No. 5587135.
[9] F. Klinger, NOXCONF 2001, (2001), Session 7, 1-6.
[10] Dyrektywa Komisji Europejskiej 2011/278/UE z dnia 27 kwietnia 2011 r.
[11] Ustawa z dnia 28 kwietnia 2011 r., Dz.U. Nr 122, Poz. 695, 7366-7394.
[12] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Vol**. 4**, Verlag Chemie, Berlin, (1936) 558-597.
[13] W.M. Kalback, C.M. Sliepcevich, *Ind. Eng. Chem. Fundam*., **17** (1978) 165.
[14] L. Obalova, B. Bernauer, Katalyticky, *Chem. Listy*, **97** (2003) 255-259.
[15] V.A. Kondratenko, M. Baerns, *J. Catal*., **225** (2004) 37-44
[16] E. Wilczkowska, K. Krawczyk, J. Petryk, J.W. Sobczak, Z. Kaszkur, *Appl. Catal A: Gen*., **389** (2010) 165.
[17] E.V. Kondratenko,V.A. Kondratenko,M.Santiago, J. Perez-Ramirez, J. Catal., **256** (2008) 248.
[18] *Dutch Notes on BAT for the Production of Nitric Acid*, Ministry of Housing, Spatial Planning, and the Enironment, the Hague, The Netherlands, 1999.
[19] *BAT for Pollution Prevention and Control in European Fertilizer Industry* (http://www.efma.org/publications).
[20] B.T. Horner, *Platinum Metals Rev*., **35** (1991) 58-64.
[21] http://www.ez-ocm.ru/en/catalog/woven_and_knitted_gauzes/.
[22] V.I. Vanchurin, E.V. Golovnya, A.V. Yashchenko, *Catal. Ind.*, **4** (2012) 105-109.
[23] T.P. Gajdej, *Khim. Prom*., **87** (2010) 289.
[24] J.P. Dacquin, C. Dujardin, P. Granger, *J. Catal*., **253** (2008) 37.
[25] Ch. Ohnishi, S. Iwamoto, M. Inoue, *Chem. Eng. Sci*., **63** (2008) 5076.
[26] http://www.ravindraheraeus.com/products/ftcgauzes.htm.
[27] Nitrogen + Syngas, **277** (2005) 42.
[28] F.J. Perez-Alonso, I. Melián-Cabrera, M. López Granados, F. Kapteijn, J.L.G Fierro, *J. Catal*., **239**, (2006) 340.
[29] „A Real Reduction", *Nitrogen*, **279** (2006) 45-51.
[30] Patent PL 206340.
[31] Patent PL 207666.
[32] A. Gołębiowski, J. Kruk, M. Wilk, *Przem. Chem*., **85** (2006) 8-9.
[33] G. Giecko, T. Borowiecki, W. Gac, J. Kruk, *Catal. Today*, **137** (2008) 403–409.
[34] J. Kuiper, *High Temperature Reduction of Nitrous Oxide Emission from Nitric Acid Production Plants.* Novem Project No 375001/0080, Continental Engineering bv, Amsterdam, Oct. 2001.
[35] http://legsys.infomil.nl/legsys/noxconf/uk/pdf/n2o/schoffel.pdf.
[36] http://ji.unfccc.int/UserManagement/FileStorage/WAXQLYRVGHK1EPZ728FUMJ0N5IO6D9.
[37] Patent WO 99/64139.
[38] ECOFYS Project No. PECSNL082164, Nov. 2009.
[39] ThyssenKrupp Techforum, July 2005.
[40] http://www.uhde.eu/fileadmin/documents/brochures/uhde_brochures_pdf_en_5000028.pdf.
[41] Uhde Fertiliser Symposium 2006, Dortmund, May 17-19, 2006.
[42] M. Groves, R. Maurer, M. Schwefer, R. Siefert, Nitrogen 2006, Vienna, 12-15 March, 2006, 121-133.
[43] I. Blazsek, Nitrogen & Synfas 2008, Moscow, 20-23 April, 2008, 135-142.
[44] Materiały reklamowe firmy Uhde, 2010.
[45] www.irmatech.com.
[46] www.cricatalyst.com.
[47] Zgł. pat. pol. P-385 251, 2008.
[48] Zgł. pat. pol. P-386 890, 2008.
[49] Zgł. pat. europ. PCT/PL2009/000050, 2009.
[50] M. Inger, M. Saramok, M. Wilk, P. Stelmachowski, F. Zasada, G. Maniak, W. Piskorz, A. Adamski, A. Kotarba, Z. Sojka, P. Granger, *Przem. Chem*., **88** (2009) 1307-1313.
[51] Zgł. pat. pol. P-393 991, 2011.
[52] Zgł. pat. pol. P-393 992, 2011.

MAGDALENA HOFMAN, ROBERT PIETRZAK

**Pracownia Chemii Stosowanej, Wydział Chemii,
Uniwersytet Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań
mhofman@amu.edu.pl, pietrob@amu.edu.pl**

Rozdział 19

MEMBRANY I TECHNOLOGIE MEMBRANOWE STOSOWANE W OCHRONIE ŚRODOWISKA

Streszczenie

Narastające problemy związane z niedostatecznym ilością surowców, energii oraz z zanieczyszczeniem środowiska naturalnego powodują skierowanie badań w kierunku otrzymania rozwiązań będących zarówno ekonomicznie jak i ekologicznie jak najlepszych. Jednym z takich rozwiązań są procesy membranowe. W niniejszej pracy przedstawiono krótką charakterystykę membran, sposoby ich otrzymywania oraz modyfikacji. Ponadto przedstawiono kryteria podziału membran oraz ich zastosowanie wynikające z ich klasyfikacji.

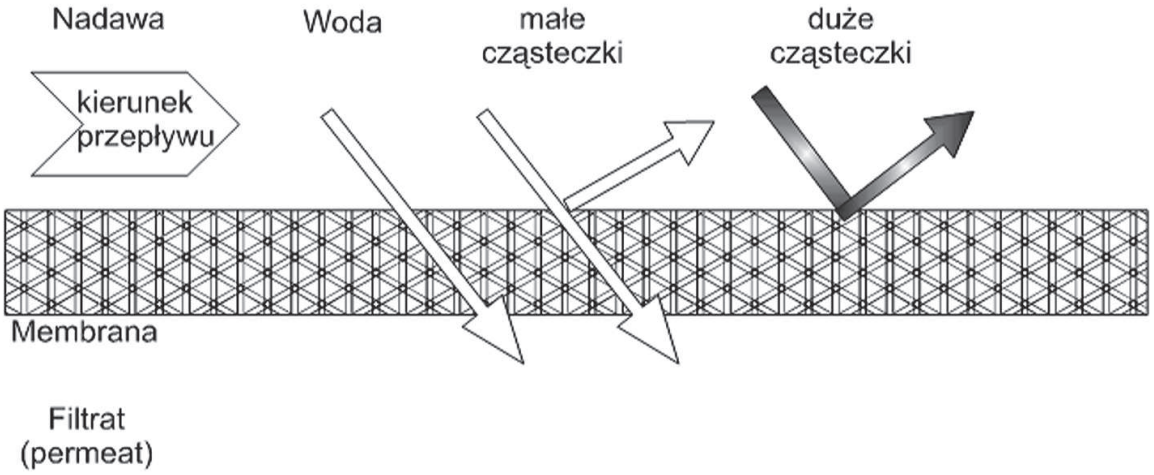
1. Wprowadzenie

W ciągu ostatnich lat tematyka badawcza dotycząca szeroko rozumianych procesów membranowych cieszy się wielkim zainteresowaniem ze względu na możliwość zastosowania tej technologii do procesów usuwania zanieczyszczeń zarówno z fazy ciekłej jak i gazowej. Obserwowany wzrost wykorzystania technologii membranowych jest związany z ich ciągłym rozwojem, wzrostem świadomości ekologicznej oraz tym, że bardzo dobrze sprawdzają się w świetle coraz bardziej restrykcyjnych przepisów dotyczących ochrony środowiska. Procesy membranowe są obecnie stosowane w przemyśle chemicznym (w tym petrochemiczny), farmaceutycznym, żywności i napojów [1-3]. W przemyśle polimerowym i petrochemicznym umożliwiają one oddzielenie lotnych węglowodorów ze strumieni powietrza lub uzyskanie monomerów ze strumieni spalin w instalacjach polimerowych i zawrócenie ich do następnego etapu procesu [4-7]. Ponadto membrany są coraz częściej używane do przekształcania wody ściekowej, wody ze zbiorników powierzchniowych i wody gruntowej w wodę używaną do rożnych procesów produkcyjnych. W zależności od właściwości membrany mogą służyć do rozdzielania cząstek o rozmiarach od dziesiątek μm do dziesiątych części nm.

W porównaniu z tradycyjnym filtrem membrana ma zdolność działania na poziomie molekularnym. W związku z tym zarówno ze względów ekonomicznych jak i ekologicznych membrana stanowi lepszą alternatywę dla tradycyjnych metod rozdzielania tj. destylacja, absorpcja czy też krystalizacja.

2. Membrany (budowa i rodzaje)

Membrany mogą być zdefiniowane jako filtr i, tak jak w przypadku każdej filtracji, co najmniej jeden ze składników rozdzielanej mieszaniny może bez przeszkód przechodzić przez membranę podczas gdy inne są na niej zatrzymywane. Innymi słowy jest to bariera, która oddziela dwie fazy i ogranicza transport różnych substancji chemicznych w sposób selektywny (Rys.1).



Rys. 1. Mechanizm rozdziału nadawa-permeat przez membranę.

Membrany określa się często terminem błony lub folii. W trakcie rozdziału składników na membranie strumień roztworu zasilającego, zwany nadawą, ulega rozdziałowi na strumień koncentratu (retentatu) i strumień filtratu (permeatu). Produktem procesu może być zarówno permeat jak i retentat. Możliwe są przypadki filtracji gdzie oba strumienie stanowią produkt końcowy procesu. Skład strumienia permeatu i retentatu zależy przede wszystkim od właściwości użytej membrany. Właściwy wybór membrany uwarunkowany jest z reguły procesem w którym ma być ona zastosowana tj. np. zmniejszeniem twardości wody lub usunięciem określonych gazów czy chemikaliów. Rozdzielane składniki podczas procesu nie ulęgają przemianom termicznym, chemicznym ani biologicznym, dlatego odzyskiwane składniki mogą być ponownie zastosowane.

Tabela 1. Klasyfikacja procesów membranowych według rodzaju siły napędowej wywołującej transport substancji przez membranę.

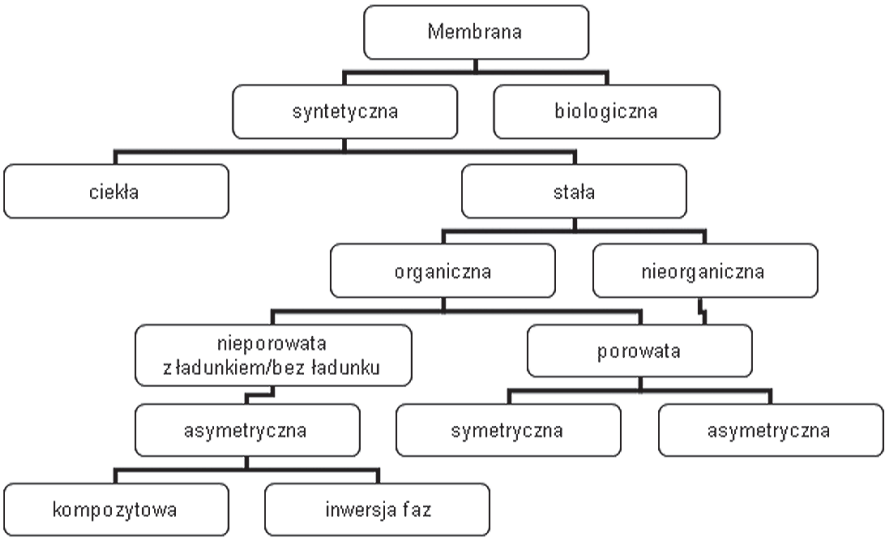
Różnica ciśnień	Różnica stężeń (aktywności)	Różnica temperatury	Różnica potencjału elektrycznego
Mikrofiltracja Ultrafiltracja Nanofiltracja Odwrócona osmoza Pezidializa	Perwaporacja Separacja gazów Dializa Membrany ciekłe Membrany katalityczne	Termoosmoza Destylacja membranowa	Elektrodializa Membrany bipolarne Elektroosmoza

Podziału membran można dokonać według wielu kryteriów. Najczęściej stosowany i tradycyjny podział opiera się na strukturze membrany, a w związku z tym na sile napędowej procesu wywołującej transport cząstek. Siłę napędową procesu membranowego może stanowić różnica ciśnień, stężeń (aktywności), temperatura lub różnica potencjału występująca po obu stronach membrany. Klasyfikację procesów membranowych według tego kryterium przedstawiono w Tabeli 1.

Mikrofiltracja, ultrafiltracja, nanofiltracja i odwrócona osmoza nazywane są metodami filtracji membranowej i służą do rozdzielania i oczyszczania roztworów ciekłych.

W przypadku wszystkich wymienionych tutaj metod proces rozdziału opiera się na wykorzystaniu selektywnego działania membrany i różnicy ciśnień hydrostatycznych panujących po obu stronach membrany [8].

Przy zastosowaniu tego typu procesu możliwy jest rozdział różnego typu roztworów (np. roztworów właściwych, koloidów, zawiesin). Ponadto membrany stosowane do mikro- (MF), ultra- (UF) i nanofiltracji (NF) według ogólnego schematu podziału przedstawionego na Rys. 2, można dodatkowo podzielić na dwie główne grupy tj. membrany organiczne i membrany nieorganiczne.



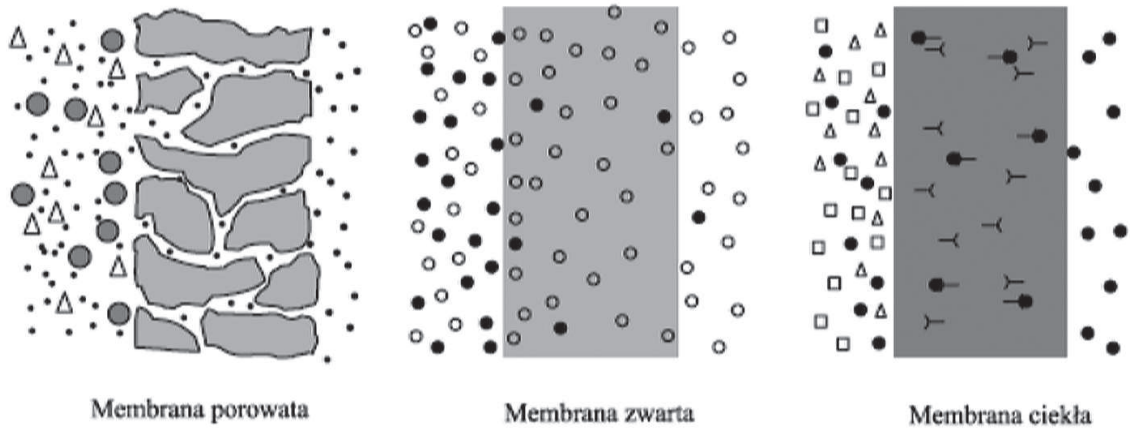
Rys. 2. Ogólny schemat podziału membran [9].

Do membran organicznych należą membrany polimerowe, otrzymywane z takich materiałów jak octan celulozy, polisulfon czy poliamid. Tego rodzaju membrany znalazły szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu oraz medycynie, jednak ich podstawową wadą jest ograniczona chemiczna stabilność w układach agresywnych, do których należą roztwory wodne o niskim lub wysokim pH oraz roztwory zawierające rozpuszczalniki organiczne [8]. Alternatywą dla membran polimerowych są membrany z materiałów nieorganicznych (ceramiczne, stalowe, szklane, węglowe).

Membrany nieorganiczne to m.in. membrany formowane *in situ* na porowatych nośnikach w wyniku filtracji roztworów zawierających odpowiednie substancje membranotwórcze, zarówno organiczne jak i nieorganiczne. Membrany formowane w miejscu (*ang. formed-in-place membranes*) wykazują większą odporność chemiczną od membran polimerowych. Ponadto sposób ich otrzymywania jest prosty i łatwy, a dodatkowo istnieje możliwość wielokrotnej regeneracji zużytych membran [9]. Nośniki stosowane do otrzymywania tego typu membran spełniają dwie podstawowe funkcje: zapewniają membranie odpowiednią wytrzymałość mechaniczną i umożliwiają uzyskanie odpowiedniego rozmiaru porów w aktywnej warstwie żelowej membrany. Jako nośniki stosuje się porowate rury i arkusze: węglowe, ceramiczne i metalowe oraz membrany polimerowe o wysokiej przepuszczalności. Istotnym faktem jest zapewnienie odpowiedniego rozmiaru porów w warstwie aktywnej membrany. Stąd też wymagane jest żeby nośniki otrzymywane były z materiałów wyjściowych o ściśle kontrolowanych rozmiarach cząstek. Takie nośniki są drogie, co ogranicza ich szerokie zastosowanie. W praktyce wykorzystywane są więc

tanie, łatwo dostępne nośniki makroporowate, które pokrywa się warstwą korygującą, wystarczająco cienką, aby nie zwiększać znacząco oporu otrzymanego zmodyfikowanego nośnika.

Ze względu na strukturę membran można także wyodrębniać trzy główne typy membran tj.: porowate, zwarte i ciekłe (Rys.3). Membrany porowate znajdują zastosowanie przede wszystkim do ultrafiltracji, mikrofiltracji i dializy. Podstawą procesu rozdziału jest tutaj efekt sitowy tzn. że o rozdziale substancji decydują rozmiary porów. Membrany zwarte (lite) stosuje się do rozdziału par i gazów oraz perwaporacji. Nie zawierają one porów w znaczeniu makroskopowym a rozdzielana substancja najpierw ulega rozpuszczeniu w membranie a następnie, dzięki odpowiedniej sile napędowej, dyfunduje przez nią. Rozdział mieszaniny następuje w wyniku różnicy rozpuszczalności lub szybkości dyfuzji poszczególnych składników nadawy.



Rys. 3. Typy membran: A – porowate; B – zwarte; C – reaktywne z przenośnikiem (ciekłe) [9].

W przypadku membrany ciekłej, membranę stanowi warstwa cieczy w której znajduje się odpowiedni związek chemiczny, tzw. nośnik, który tworzy kompleks z jednym ze składników. Powstały kompleks dyfunduje do przeciwległej powierzchni membrany, gdzie składnik jest uwalniany do medium odbierającego. Przykładem tego typu membran są żele polimerowe.

3. Metody otrzymywania membran

Jedną z podstawowych metod otrzymywania membran jest inwersja fazowa [10,11]. Surowcem wykorzystywanym do tego rodzaju techniki są m.in. octan celulozy, poliamidy i polisulfony. Mechanizm wytwarzania membran tą metodą wykorzystuje lukę mieszalności w układzie trójskładnikowym: polimer - rozpuszczalnik – środek strącający. Pierwszy etap preparatyki obejmuje przygotowanie homogenicznego roztworu polimeru o określonej lepkości. W kolejnym etapie metodą odlewania otrzymuje się cienki film (poprzez wylewanie na cienkie płyty szklane lub stalowe). Po odparowaniu części rozpuszczalnika następuje zatężenie powierzchni polimerowego filmu i generowanie warstwy aktywnej. Ostatnim z etapów jest wytrącanie membrany w tzw. kąpieli strącającej (koagulującej). Istotnymi parametrami wpływającymi na strukturę otrzymanej membrany jest przede wszystkim skład roztworu polimeru oraz kinetyka strącania tzn. szybkość z jaką odparowywany jest rozpuszczalnik. Im większa zawartość polimeru tym gęstsza struktura otrzymanego produktu, a im dłuższy czas odparowywania rozpuszczalnika, tym bardziej porowata membrana [10,11]. Zgodnie z powyższym w przygotowaniu membran istotny jest odpowiedni dobór zarówno polimeru i jego stężenia jak i rozpuszczalnika.

Na drodze inwersji faz otrzymuje się także asymetryczne membrany, których warstwa nośna i warstwa mikroporowata składają się z co najmniej dwóch różnych materiałów. Tego typu membrany nazywane są membranami kompozytowymi. Nanoszenie warstwy aktywnej może nastę-

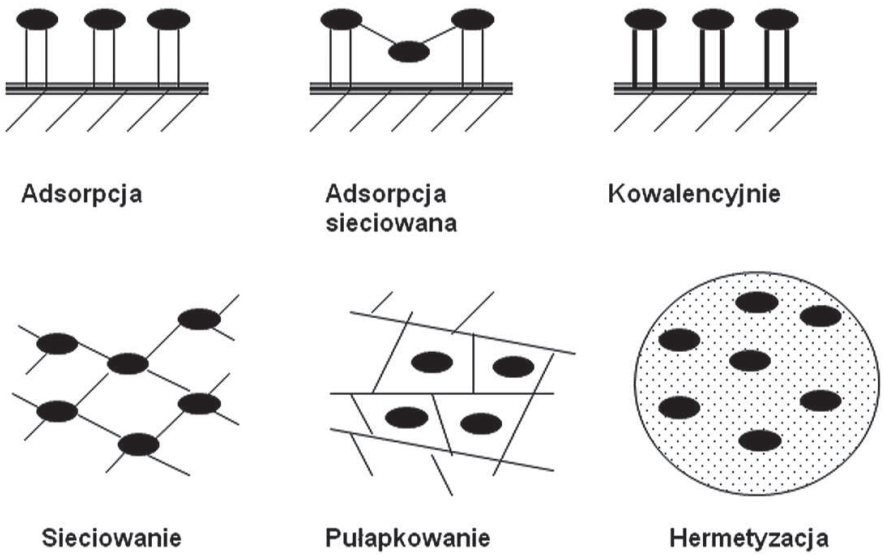
pować przez zanurzenie warstwy nośnej w roztworze innego polimeru, przez natryskiwanie roztworu na nośnik i następujące po tym suszenie lub też przez polimeryzację na powierzchni granicznej [8,10].

Poprzez przepuszczanie przez porowate rury nośne roztworu zawierającego składniki membranotwórcze (tzw. warstwę aktywną) otrzymuje się membrany dynamiczne, które stanowią odmianę wspomnianych powyżej membran kompozytowych. Powstanie membrany możliwe jest dzięki adsorpcji składników aktywnych na powierzchni porowatej rury (nośnika). Według powyższej procedury otrzymuje się membrany węglowe, szklane oraz ceramiczne. Jako składniki do utworzenia warstwy aktywnej stosuje się polielektrolity organiczne lub uwodnione tlenki metali w formie koloidalnej [10].

4. Membrany katalityczne

Innym kierunkiem ciągłego rozwoju nauki dotyczącej tematyki membran jest konstrukcja tzw. membran katalitycznych [10]. W celu poprawy sprawności energetycznej i materiałowej wiele procesów chemicznych wykorzystywanych na skalę przemysłową stosuje katalizatory. Są one stosowane jako ciała stałe, czyli stanowiące osobną fazę, jak i rozpuszczone w mieszaninie reakcyjnej, to znaczy dobrze wymieszane na poziomie molekularnym [8,9]. W reaktorach membranowych istnieje możliwość stosowania dwóch różnych kombinacji katalizatorów: prosta membrana rozdzielająca używana w połączeniu z konwencjonalnym katalizatorem lub membrana katalityczna. Reakcje chemiczne w reaktorach są z reguły prowadzone w obecności katalizatorów immobilizowanych, tzn. zamkniętych w przestrzeni reaktora przez membranę, względnie umieszczonych bezpośrednio na albo w membranie. Szczególnie cenne dla takich zastosowań są membrany wytworzone z materiału wykazującego bezpośrednio właściwości katalityczne, nazywane membranami katalitycznymi [8,9]. Metody immobilizacji katalizatorów w reaktorach membranowych polegają na osadzaniu katalizatora na powierzchni lub wewnątrz membrany. Wśród nich wymienić należy jego adsorpcję, żżelowanie na powierzchni membrany lub wiązanie chemiczne (Rys. 4). Ponadto katalizator może znajdować się w roztworze lub zostać osadzony na nośniku zatrzymanym przez ścianki membrany [8,9].

Przykładem zastosowania membran katalitycznych jest usuwanie zanieczyszczeń z wód prowadzone z zastosowaniem kilku wariantów fotokatalitycznych reaktorów membranowych w których katalizatorem jest TiO_2, ZrO_2 itp. [12]. Istota „działania" reaktorów polega na naświetlaniu fotokatalizatora:



Rys. 4. Przykłady immobilizacji katalizatorów.

- osadzonego na membranie,
- znajdującego się w postaci suspensji w komorze „zamkniętej" membraną,
- naświetlaniu membrany z uwięzionym w niej fotokatalizatorem,
- naświetlaniu komory przepływowej reaktora membranowego z suspensją fotokatalizatora.

Degradowanymi zanieczyszczeniami mogą być: 4-nitrofenol, fenol, kwasy humusowe, kwas benzoesowy, barwniki organiczne, oleje [12].

5. Membrany węglowe

Szczególnie silny rozwój i wzrost technologii membranowej można zaobserwować w oczyszczaniu ścieków i produkcji wody pitnej [4-7]. Coraz większe znaczenie ma również oczyszczanie ścieków komunalnych i przemysłowych w bioreaktorach membranowych. W tym przypadku, biologicznie oczyszczona woda odpływowa jest odseparowywana od biomasy w modułach ultra- lub mikrofiltracyjnych jednak ograniczona żywotność membran i często niska ich selektywność dla danego procesu separacyjnego jest uważana za niedogodność tego procesu. Jest to szczególnie często obserwowane w przypadku membran polimerowych, które charakteryzują się w wielu przypadkach ograniczoną wytrzymałością chemiczną i termiczną. Stąd też ciągłe poszukiwanie nowych materiałów membranowych wykazujących większą selektywność, odporność mechaniczną i termiczną.

Coraz częściej stosowane w systemach oczyszczania ścieków, szczególnie do adsorpcji małocząsteczkowych związków organicznych są membrany węglowe. W czasie procesu filtracji pojawia się problem jednak depozycji i akumulacji zanieczyszczeń na powierzchni membrany, co znacznie zmniejsza jej pojemność sorpcyjną i czas stosowania [13-15]. Wobec powyższych faktów trwają ciągłe prace nad nowymi metodami przygotowania membran węglowych które pozwoliłyby na rozwiązanie powyższego problemu.

Ponadto tego typu membrany mogą być z powodzeniem stosowane do rozdziału mieszanin gazów o zbliżonych rozmiarach cząsteczek jak np. O_2/N_2, CO_2/CH_4 i CO_2/N_2 [13]. Wykazując dużą odporność termiczną i mechaniczną, są one w stanie wytrzymać znaczne różnice ciśnień w trakcie stosowanych procesów [14]. Istotną zaletą membran węglowych jest możliwość ich wielokrotnego stosowania oraz fakt, że ich żywotność jest znacznie większa w porównaniu z membranami syntetycznymi. Mogą być także stosowane do rozdziału lub oczyszczania silnie toksycznych mieszanin, co jest częstym ograniczeniem dla membran polimerowych.

Pomimo wielu zalet koszt uzyskania membran węglowych jest jednym z najważniejszych czynników ograniczających ich powszechne stosowanie. Stąd też wiele badań ukierunkowanych jest na opracowanie optymalnych prekursorów do preparatyki tych materiałów.

Możliwy jest też dodatek węgli aktywnych do powszechnie stosowanych membran polimerowych w celu polepszenia ich właściwości. Węgle aktywne stanowią materiał porowaty składający się głównie z atomów węgla oraz innych heteroatomów co powoduje, że powierzchnia węgla aktywnego jest niepolarna. Poza powyższymi właściwościami istotnym czynnikiem jest porowatość tych materiałów oraz związana z tym wielkość ich powierzchni. Dodatek tego typu materiałów o silnie rozwiniętej strukturze porowatej np. do systemów membranowych znacznie poprawia skuteczność usuwania toksycznych związków małocząsteczkowych [13,16].

Materiały pochodzenia organicznego od dawna cieszą się niesłabnącym zainteresowaniem jako substraty do produkcji m.in. węgli aktywnych charakteryzujących się silnie rozwiniętą powierzchnią odpowiednimi właściwościami adsorpcyjnymi, dobrą wytrzymałością mechaniczną i odpornością chemiczną oraz łatwością recyklingu lub degradacji zużytego materiału [17-19]. Węgle aktywne otrzymane z materiałów pochodzenia organicznego, są coraz częściej stosowane w procesach usuwania zanieczyszczeń (np. w przemyśle spożywczym, cukrowniczym,

farmaceutycznym i medycynie) zarówno z fazy gazowej jak i ciekłej. Na uwagę zasługuje fakt, że stosując je można usuwać z dużą wydajnością nawet śladowe ilości zanieczyszczeń [20,21]. Ponadto coraz częściej zwraca się uwagę na wykazywane przez węgle aktywne właściwości jonowymienne, które niekiedy są znacznie lepsze od wykazywanych przez materiały syntetyczne i mineralne [22].

Modyfikacja powierzchni węgli aktywnych, przygotowanych z materiałów pochodzenia organicznego o zróżnicowanym stopniu uwęglenia, w wyniku wprowadzenia do ich struktury określonego heteroatomu, jak np. azotu [23,24], tlenu [25], siarki [26] prowadzi do formowania się na ich powierzchni rozmaitych grup funkcyjnych, co pozwala uzyskać preparaty o zróżnicowanej chemii powierzchni oraz właściwościach teksturalnych. Węgle aktywne wzbogacone w azot cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na możliwości praktycznego stosowania ich m.in. w ochronie środowiska jako adsorbenty do usuwania H_2S, SO_2, $COCl_2$ [13] lub jako materiału elektrodowego w superkondensatorach [27] oraz jako katalizatorów i nośników katalizatorów [28-33]. Modyfikację tą przeprowadza się na drodze oddziaływania na materiał pochodzenia organicznego czynnikami zawierającymi w swoim składzie azot, jak np. amoniak i jego pochodne, mocznik lub tlenek azotu(II) [18,19,33-35]. Tego typu sorbenty posiadają interesujące właściwości teksturalne oraz wysoką zawartość azotowych grup powierzchniowych wykazujących charakter zasad Lewisa [36].

Ponadto rodzaj i stężenie grup powierzchniowych może być modyfikowane przez różne procesy obejmujące m.in. karbonizację, aktywację (fizyczną lub chemiczną) oraz modyfikację innymi czynnikami stwarzającymi możliwość wprowadzenia pożądanych ugrupowań [37-43]. Grupy powierzchniowe pełnią kluczową rolę poprzez tworzenie potencjalnych wiązań między adsorbentem i adsorbatem, szczególnie w przypadku adsorpcji związków organicznych. W badaniach dotyczących adsorpcji z fazy ciekłej przeprowadzonej z zastosowaniem tego rodzaju sorbentów wykazano, że obecność azotu w jego strukturze przyczynia się do zwiększenia zasadowości jego powierzchni. W przypadku adsorpcji fenolu (wykazującego charakter kwasowy) zaobserwowano wzrost pojemności sorpcyjnej [44].

6. Podsumowanie

Tematyka badawcza dotycząca szeroko rozumianych procesów membranowych ulega ciągłemu rozwojowi ze względu na możliwość zastosowania tej technologii do oczyszczania całej gamy wód odpadowych oraz w procesach oczyszczania i rozdzielania mieszanin gazów powietrza, co jest szczególnie istotne z punktu widzenia ochrony środowiska. Ponadto możliwość odzyskiwania cennych składników skierowuje uwagę na istotne aspekty ekonomiczne. Zwiększone zainteresowanie wykorzystaniem tego typu technologii jest także wynikiem wzrostu świadomości ekologicznej. Procesy membranowe nie wymagają dawkowania chemikaliów i nie powodują transformacji zanieczyszczeń, co pozwalana oszczędności surowców, energii i siły roboczej.

Wobec powyższych faktów obserwuje się ciągły i intensywny rozwój badań dotyczących otrzymywania bardziej efektywnych metod, pozwalających na modyfikację membran i tym samym na zmianę ich właściwości fizykochemicznych.

Literatura

[1] W Zhao, J. Huang, B. Fang, S. Nie, N. Yi, B. Su, H. Li, Ch. Zhao, *J. Membrane Sci*., **369** (2011) 258
[2] S.J. Shin, J.P. Kim, H.J. Kim, J.H. Jeon, B.R. Min, *Desalination,* **186** (2005) 1
[3] A.K. Pabby, S.S.H. Rizvi, A.M. Sastre, *Membrane Separations - Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*, CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, New York, 2009
[4] J-H. Kim, P-K. Park, Ch-H. Lee, H-H. Kwon, *J. Membrane Sci.,* **321** (2008) 190

[5] G. Centi, S. Perathoner, *Appl. Catal. B: Environ.,* **41** (2003) 15
[6] C.A. Basar, A. Karagunduz, A. Cakici, B. Keskinler, *Water Res.,* **38** (2004) 2117
[7] A. Bingol, H. Ucun, Y.K. Bayhan, A. Karagunduz, A. Cakici, B. Keskinler, *Bioresource Technol.,* **94** (2004) 245
[8] N.N. Li, A.G. Fane, W.S. Winston Ho, T. Matsuura, *Advanced membrane technology and applications*, Wiley & Sons, New Jersey, 2008
[9] J. Ceynowa, *Membrany. Teoria i praktyka*: Z. 1 /red R. Wódzki, 2003, 7-29. Fundacja Rozwoju Wydziału Chemii, UMK, Torun 2003
[10] I.F.J. Vankelecom, *Chem. Rev.,* **102** (2002) 3779
[11] S. Sachdeva, A. Kumar, *J. Membr. Sci.,* **329** (2009) 2
[12] R. Molinari, L. Palmisano, E. Drioli, M. Schiavello, *J. Membr. Sci*., **206** (2002) 399
[13] A.B. Fuertes, *J. Membr. Sci.,* **177** (2000) 9
[14] J.E. Koreshand, A. Soffer, *Sep. Sci. Tech*., **22** (1987) 973
[15] S.D. Bae, C.W. Lee, L.S. Kang, A. Sakoda, *Desalination,* **202** (2007) 247
[16] S. Sachdeva, A. Kumar, *J. Membr. Sci*., **329** (2009) 2
[17] R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba, W. Grzegorczyk, *Karbon,* **36** (1998) 417
[18] M.C.M. Alvim Ferraz, J.L. Cabral Monteiro, *Fuel,* **79** (2000) 645
[19] L. Wachowski, M. Hofman, *J. Therm. Anal. Cal.,* **83** (2006) 379
[20] H. Jankowska, A. Świątkowski, J. Choma, *Węgiel aktywny*, WNT Warszawa, 1985
[21] H. Jankowska, A. Świątkowski, L. Starostin, J. Ławrienienko-Omiecynska, *Adsorpcja jonów na węglu aktywnym* PWN Warszawa 1991
[22] A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, A. Martinez-Alonzo, F. Suarez-Garcia, J.M.D. Tascón, *Karbon,* **40** (2002) 1493
[23] L. Wachowski, J. Ryczkowski, M. Hofman, S. Pasieczna, *J. Phys. IV France,* **137** (2006) 287
[24] L. Wachowski, J. Sobczak, M. Hofman *Appl. Surf. Sci* **253** (2007) 4456
[25] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao, *Carbon,* **37** (1999) 1379
[26] W. Feng, E. Borguet, R.D. Vidic, *Carbon,* **44** (2006) 2990
[27] K. Jurewicz, K. Babeł, A. Ziółkowski, H. Wachowska, *Electrochim. Acta,* **48** (2002) 1491
[28] L. Wachowski, W. Skupiński, M. Hofman, *Appl. Catal. A: Gen.,* **303(2)** (2006) 230
[29] M. Hofman, K. Nomura, *J. Mol. Catal. A: Chem.,* **319** (2010) 85
[30] M. Hofman, *Catal. Commun.,* **12** (2010) 30
[31] H.U. Blaser, *Modern Synthesis Methods*, Ed. B. Ernst, Ch. Leumann, Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel, 1995, p. 195
[32] M. Besson**,** P. Gallezot**,** A. Perrard**,** C. Pinel *Catalysis Today* **102-103** (2005) 160
[33] Z. Kowalczyk, J. Sentek, S. Jodzis, R. Diduszko, A. Presz, A. Terzyk, Z. Kucharski, J. Suwalski, *Carbon* **34(3)** (1996) 403
[34] S. Jasieńko, *Chemia i fizyka węgla*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1995
[35] R. Ch. Bansal, M. Goyal, *Activated carbon adsorption*, CRC Press Taylor & Francis Group, New York, 2005
[36] L. Wachowski, A. Grodzicki, P. Piszczek, M. Richert, M. Hofman, *React Kinet. Catal. Lett.,* **91 (1)** (2007)
[37] M. Hofman, L. Wachowski, *React. Kinet. Catal. Lett.,* **92(2)** (2007) 355
[38] H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier Science & Technology Books, New York, 2006
[39] L. Wachowski, W. Skupiński, M. Hofman, *Thermochim. Acta,* **448** (2006) 7
[40] J.P. Boitiaux, J. Cosyns, S. Vasudevan, *Appl. Catal*., **15** (1985) 317
[41] J. Przepiórki, *J. Hazard. Mater.,* **135** (2006) 453
[42] B.C. Pan, Y. Xiong, Q. Su, A.M. Li, J.L. Chen, Q.X. Hang, *Chemosphere,* **51** (2003) 953
[43] J. Bimer, P.D. Salbut, S. Berlozecki, J.-P. Boudou, E. Broniek, T. Siemieniewska, *Fuel,* **77** (1998) 519
[44] M. Hofman, F. Domka, *Właściwości adsorpcyjne materiałów odpadowych pochodzenia organicznego Wybrane problemy jakości wyrobów przemysłowych (Selected Problems of Quality of Industrial Products),* Editor: Jerzy Żuchowski, Wyd. Politechniki Radomskiej, Radom, 2010, p. 174

JANUSZ RYCZKOWSKI, PAWEŁ SOBIESZEK[1]
Zakład Technologii Chemicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
pl. M. Curie-Skłodowskiej, 20-031 Lublin
janusz.ryczkowski@umcs.eu

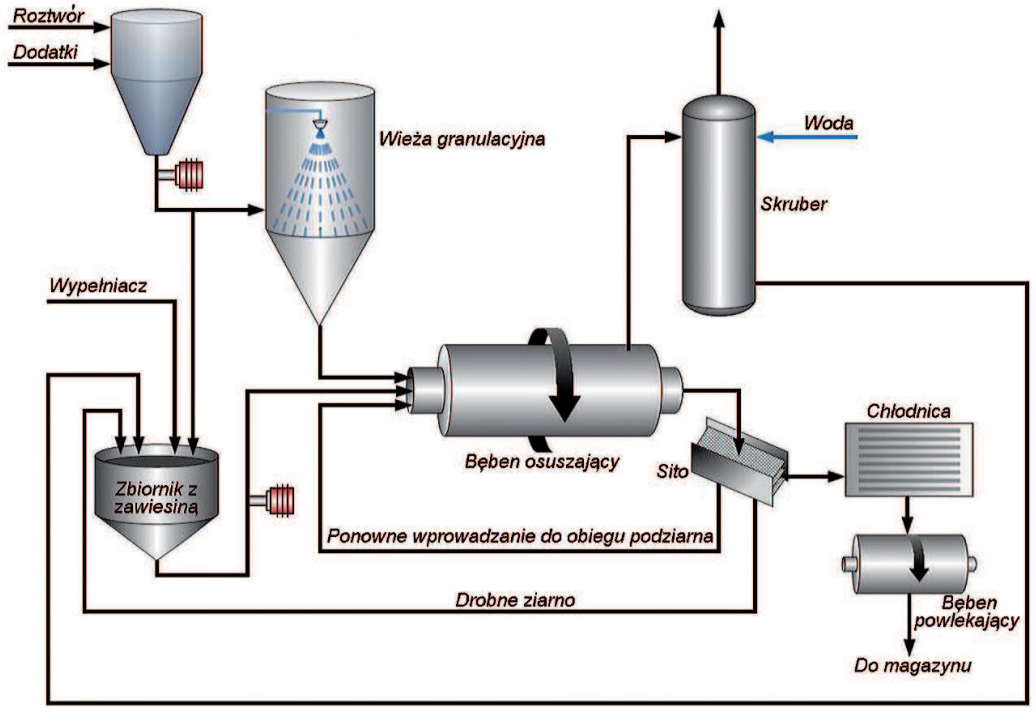
Rozdział 20

PRODUKCJA AZOTANU(V) AMONU

1. Wprowadzenie

Celem niniejszego opracowania jest zapoznanie się z jednym z głównych nawozów sztucznych jakim jest azotan(V) amonu.

W niniejszej pracy przedstawione zostaną podstawowe parametry fizykochemiczne azotanu(V) amonu), jak również metody produkcji tego nawozu (Rys. 1), które stosowane są na świecie i w Polsce.



Rys. 1. Uproszczony schemat produkcji azotanu(V) amonu [1].

[1] Magistrant w Zakładzie Technologii Chemicznej Wydziału Chemii UMCS (2009).

2. Właściwości fizykochemiczne azotanu(V) amonu

Azotan(V) amonu (AA) powstaje w procesie neutralizacji kwasu azotowego(V) amoniakiem:

$$NH_{3(gaz)} + HNO_{3\ (roztwór\ ok.\ 50\%)} \rightarrow NH_4NO_3\ \Delta H = -27\ kcal/mol \quad (1)$$

Azotan(V) amonu nie występuje w przyrodzie. Po raz pierwszy został on otrzymany w 1659 r. przez niemieckiego alchemika J. R. Glaubera, który nazwał go „*nitrum flammans*" z powodu zabarwienia płomienia w odróżnieniu od KNO_3. AA jest ciałem stałym, krystalicznym, łatwo rozpuszczalnym w wodzie. Stały NH_4NO_3 jest higroskopijny (przyjmuje H_2O z powietrza). Sól ta zawiera 35% azotu związanego (połowa w postaci azotu amoniakalnego, połowa w postaci azotu azotanowego(III)) [2-5].

2.1. Odmiany krystalograficzne azotanu(V) amonu

Azotan(V) amonu pod normalnym ciśnieniem występuje w 5 odmianach krystalograficznych (Tabela 1):

Tabela 1. Odmiany krystalograficzne azotanu(V) amonu [2,3].

Odmiana	I lub ε	II lub δ	III lub γ	IV lub β	V lub α
Sieć krystalograficzna	regularna (sześcian)	Trygonalna	Rombowa	Rombowa	tetragonalna
Zakres występowania w temp. [°C]	169,5 - 125	125 – 83	83 – 32	32 - (-18)	poniżej (-18)

Podczas zmian temperatury poszczególne odmiany AA przechodzą jedna w drugą:

$$\text{Ciecz} \overset{170^oC}{\longleftrightarrow} \text{I (lub } \varepsilon) \overset{125^oC}{\longleftrightarrow} \text{II } (\delta) \overset{84^oC}{\longleftrightarrow} \text{III } (\gamma) \overset{32^oC}{\longleftrightarrow} \text{IV } (\beta) \overset{-18^oC}{\longleftrightarrow} \text{V } (\alpha) \quad (2)$$

Stwierdzono iż w większości przypadków występuje zjawisko „opóźniania" podczas przejść, czyli w pewnych temperaturach mogą występować dwie odmiany. Efekt opóźniania nasila się podczas silnego ochładzania lub podgrzewania. Azotan(V) amonu należy do substancji trudnych do przeprowadzenia w jedną odmianę krystalograficzną.

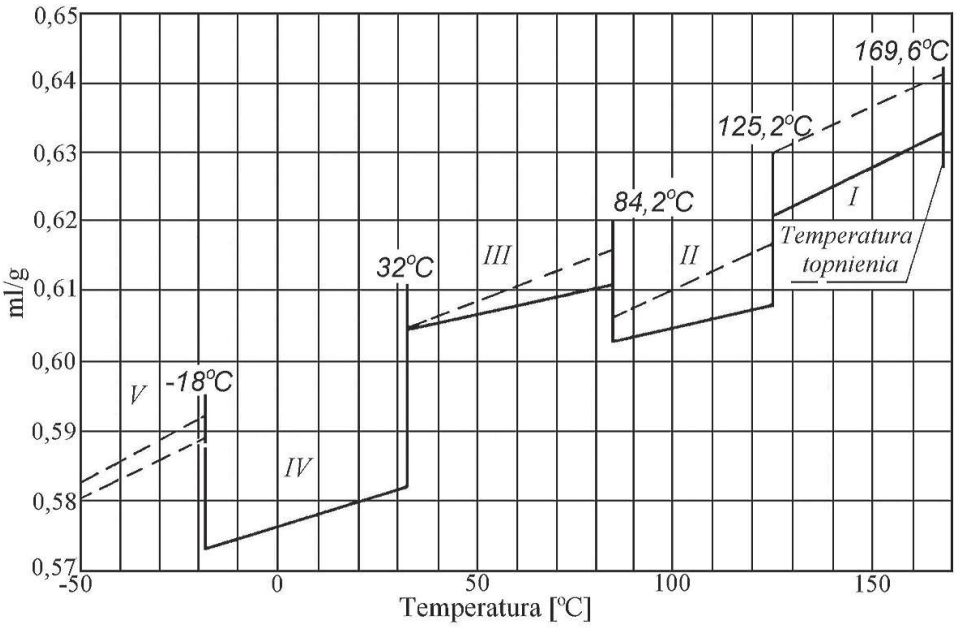
Przy przejściu jednej postaci azotanu(V) amonu w drugą towarzyszą efekty cieplne (Tabela 2) oraz znaczne zmiany objętości (Rys. 2), co wiąże się ze zmianą jego gęstości. Fakt ten niewątpliwie ma duże znaczenie w przemyśle technicznego oraz nawozowego azotanu(V) amonu (zbrylanie się produktu suchego) [2,3].

Tabela 2. Zmiany własności azotanu(V) amonu w zależności od temperatury [2,3].

Postać krystalograficzna	Temperatura °C	Zmiana objętości cm^3/g	Efekt cieplny kcal/g
I → II	125,2	-0,013	+11,9
II → III	84,2	+0,008	+5,3
III → IV	32,1	-0,002	+5,0
IV → V	-18	+0,016	+1,6

2.2. Rozpuszczalność azotanu(V) amonu w wodzie

Azotan(V) amonu jest łatwo rozpuszczalny w wodzie (Tabela 3). Rozpuszczalność jego wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, rozpuszczaniu towarzyszy efekt endotermiczny (ochładzanie roztworu) [2,3].



Rys. 2. Zmiany objętości poszczególnych odmian krystalograficznych AA [2,6].

Tabela 3. Rozpuszczalność NH_4NO_3 w wodzie w różnych temperaturach, pod ciśnieniem atmosferycznym [2].

Temperatura °C	Rozpuszczalność NH_4NO_3	
	kg/kg H_2O	g/100 g roztworu
0	1,198	54,49
20	1,872	65,18
40	2,802	73,70
60	4,107	80,42
80	6,183	86,08
100	9,942	90,86
120	18,880	94,97
140	40,500	97,59
160	143,300	99,33

2.3. Higroskopijność i zbrylanie azotanu(V) amonu

Higroskopijność

Duże powinowactwo AA do wody utrudnia jego stosowanie do celów technicznych i nawozowych. Higroskopijność AA wzrasta wraz ze wzrostem temperatury.

Podczas magazynowania produktu w klimacie ciepłym i wilgotnym występują trudności, które należy usuwać przez klimatyzowanie składów.

Higroskopijność azotanu(V) amonu można obniżyć do pewnego stopnia przez zastosowanie dodatków, takich jak: mączki kostnej, fosforytów, produktów podestylacyjnych węgla oraz ropy. Dodatki niektórych soli łatwo rozpuszczalnych w wodzie znacznie zwiększa higroskopijność produktu. Zmniejszenie powinowactwa AA do wody uzyskujemy przez dodatek siarczanu(VI) amonu; otrzymana sól podwójna $(NH_4)_2SO_4 \bullet NH_4NO_3$ tzw. Saletra Montana, jest mniej higroskopijna [2,3].

Zbrylanie

Podczas magazynowania AA po pewnym czasie staje się twardym, zbrylonym produktem o postaci monolitycznej, który trudno jest następnie rozdrobnić. Z faktu tego wynikają trud-

ności podczas jego przeróbki do celów technicznych i nawozowych (koszty rozdrabniania produktu zbrylonego).

Zbrylanie jest spowodowane naciskiem górnych warstw na dolne opakowanego produktu oraz zmianami fizykochemicznymi, które zachodzą wewnątrz soli, tzn.: przechodzeniu jednej odmiany krystalograficznej w drugą. Przejściu takiemu sprzyjają wahania temperatury otoczenia oraz zawarte w produkcie nieznaczne ilości wody.

Zbrylanie AA można ograniczyć do pewnego stopnia przez pokrywanie granulek warstwa ochronną, np. kaolinem, ziemią okrzemkową, mączką kostną, parafiną itp. Zalecane jest również stosowanie metod granulacyjnych, podczas których uzyskuje się jednolite granulki o kształcie możliwie kulistym i bardzo gładkiej, równej powierzchni [2,3].

2.4. Właściwości wybuchowe azotanu(V) amonu

Azotan(V) amonu jest substancją nietrwałą podczas ogrzewania do wyższych temperatur (fakt ten w pewnych warunkach może doprowadzić do wybuchu). AA jest związkiem podtrzymującym palenie (źródło tlenu).

Reakcje rozkładu lub wybuchu przebiegają według następujących równań (3-7):

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2 + 2H_2O + {}^1/_2\, O_2 + 346{,}3 \text{ kcal/kg} \quad (3)$$
$$4NH_4NO_3 \rightarrow 3N_2 + 2NO_2 + 3H_2O + 300 \text{ kcal/kg} \quad (4)$$
$$NH_4NO_3 \rightarrow {}^1/_2\, N_2 + NO + 2H_2O + 140 \text{ kcal/kg} \quad (5)$$
$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O + 133{,}6 \text{ kcal/kg} \quad (6)$$
$$8NH_4NO_3 \rightarrow 5N_2 + 4NO + 2NO_2 + 16H_2O + 132{,}6 \text{ kcal/kg} \quad (7)$$

Pełny wybuch przebiega zasadniczo wg równania (3); równania (4-6) odpowiadają niepełnym wybuchom. Wedle badań Saundersa rozkład wybuchowy AA przebiega w myśl równania (7).

Podczas wybuchu według równania pierwszego uzyskuje się:

objętość gazów	980	l/kg NH_4NO_3,
temperaturę	ok.	1500°C,
ciśnienie gazów	ok.	2 t/cm^2, przy czasie 0,5 • 10^{-5}sek.

Wybuchy azotanu(V) amonu mogą być spowodowane:

- termicznym rozkładem czystej soli,
- wprowadzeniem detonatorów o dostatecznej sile,
- termicznym rozkładem wskutek obecności substancji organicznych,
- wpływem niektórych nieorganicznych domieszek i sproszkowanych metali.

Azotan(V) amonu rozkłada się w temperaturze 185-200°C wg równania (5), a od temperatury 280°C rozkład przebiega znacznie szybciej ze słabymi wybuchami wg równania (3) i (5). W temperaturach przekraczających 400 °C rozkładowi towarzyszy silny wybuch (rozkład wg równania (2) lub (6) i innych).

Obecność zanieczyszczeń organicznych w AA zwiększa jego wybuchowość i niebezpieczeństwo powstania pożaru. Termiczny rozkład AA może być również spowodowany działaniem przegrzanej pary wodnej, przekroczeniu dopuszczalnej temperatury w wyparkach, obecnością smarów w stopionej saletrze amonowej itp. We wszystkich tych przypadkach dodatki substancji organicznych przyśpieszają termiczny rozkład AA.

Metale takie jak: Bi, Cd, Cu, Mg, Pb, Ni, Zn, oddziaływają redukująco na stopiony AA powodując tworzenie się azotanu(III) amonu (NH_4NO_2), związku nietrwałego, zwiększającego znacznie wybuchowość azotanu(V) amonu. Bardzo niebezpieczne są małe ilości rtęci, dlatego na etapie produkcji należy unikać termometrów rtęciowych. Chromiany(VI), manganiany(VII), siarczki oraz chlorki również przyśpieszają termiczny rozkład AA. Nie należy również mieszać

saletry amonowej z substancjami powodującymi powstawanie kwasu azotowego(V), gdyż przebiegające w tych wypadkach reakcje egzotermicznego utleniania powodują wzrost temperatury saletry amonowej do temperatury zapłonu. Natomiast dodatek wolnego NH_3 lub zasadowego tlenku powoduje zwiększenie temperatury rozkładu o ok. 50-60°C.

Ponadto saletra amonowa jest substancją o właściwościach utleniających, co powoduje, że jest materiałem wspomagającym palenie. Pożary z udziałem AA mogą przebiegać bez dostępu powietrza [2,3].

3. Niektóre technologie produkcji saletry amonowej stosowane na świecie

3.1. Otrzymywanie azotanu(V) amonu z amoniaku i kwasu azotowego(V)

Azotan amonu można otrzymywać różnymi sposobami. Podczas pierwszej wojny światowej otrzymywano go za pomocą podwójnej wymiany:

$$2NaNO_3 + (NH_4)_2SO_4 \leftrightarrow 2NH_4NO_3 + Na_2SO_4 \qquad (8)$$

Na skutek znacznego rozwoju produkcji syntetycznego amoniaku zaniechano stosowania powyższej metody na rzecz produkcji AA z amoniaku i kwasu azotowego(V). Przemysł azotowy w większości przypadków w Polsce i na świecie stosuje tą właśnie metodę:

$$NH_{3(gaz)} + HNO_{3(roztwór\ wodny)} \rightarrow NH_4NO_3 \qquad \Delta H = -27\ kcal/mol \qquad (9)$$

Podczas reakcji woda zawarta w kwasie azotowym(V) przechodzi do produktu jeżeli nie wykorzystuje się ciepła reakcji do zatężenia roztworu. W tabeli 4 umieszczono ilość wody w produkcie przy zastosowaniu kwasu o różnych stężeniach i amoniaku wolnego od wilgoci:

Tabela 4. Ilość wody w roztworze NH_4NO_3 dla różnych stężeń HNO_3 [2].

Zawartość HNO_3 [%]	Stężenie roztworu NH_4NO_3 [%]	Ilość H_2O w roztworze na 1 t NH_4NO_3
50	56	790
55	60	650
60	65,5	525

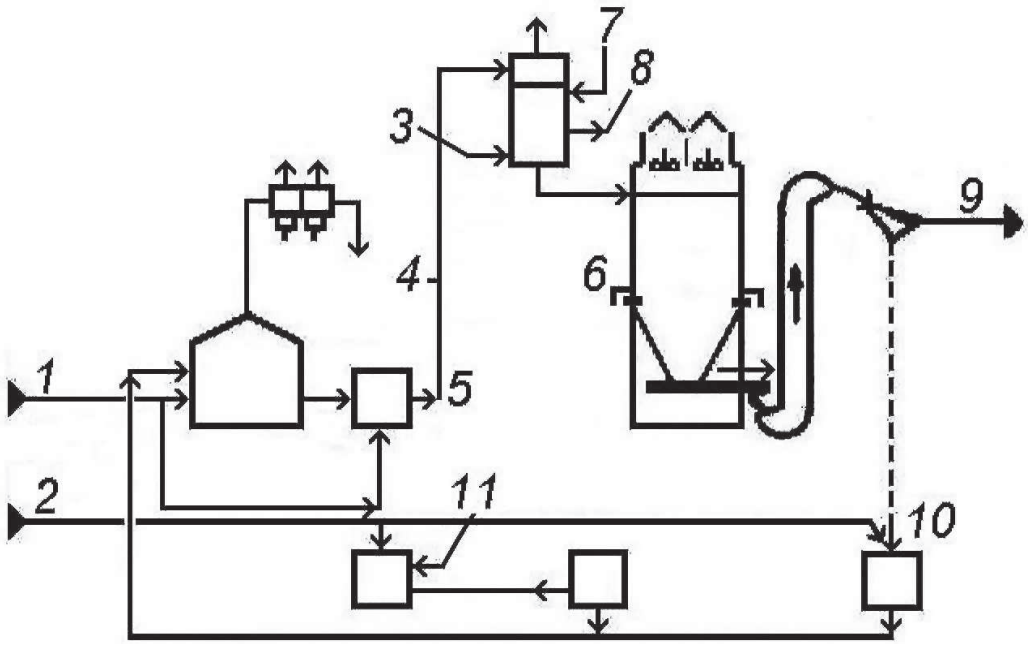
Jak wynika z powyższej tabeli w celu otrzymania stałego AA należy odparować znaczną ilość wody co zwiększa nakłady finansowe. Wykorzystując egzotermiczność reakcji można zapobiec podwyższeniu kosztów na dalsze odparowanie roztworu jak również otrzymać bardzo stężone roztwory [2,3].

Początkowe instalacje były oparte na neutralizacji bez wykorzystania energii reakcji, co dawało roztwory o dużej zawartości wody, a ciepło reakcji było odprowadzane wraz z wodą chłodzącą. Wraz z upływem czasu nastąpiło ulepszenie technologii procesu poprzez sprzężenie neutralizacji ze wstępnym odparowaniem (zatężaniem) roztworu, z możliwie jak największym wykorzystaniem ciepła reakcji.

Pierwsze reaktory wykorzystujące ciepło reakcji zbudowane były w ten sposób, że przestrzeń reakcji od przestrzeni odparowania roztworu, oddzielona była materiałem dobrze przewodzącym ciepło, w celu jak najlepszego wykorzystania energii reakcji.

Na podstawie doświadczeń stwierdzono, że najwyższą wydajność procesu z wykorzystaniem ciepła reakcji można uzyskać przy wstępnym podgrzaniu substratów reakcji.

Produkt końcowy podczas dalszego zatężania roztworu przerabiany jest na postać krysta-



Rys. 3. Ogólny schemat produkcji azotanu(V) amonu: 1 – gazowy amoniak, 2 – kwas azotowy(V), 3 – gorące powietrze, 4,8 – kondensat, 5 – rozwór azotanu(V) amonu, 6 – roztwór 99,5%, 7 - para wodna, 9 – produkt granulowany, 10 – nadziarno, 11 - klimatyzator [5].

liczną, porowatą lub granulowaną w zależności od potrzeb zleceniodawcy oraz dostępnej technologii przerobu.

Stosowane technologie można sklasyfikować ze względu na neutralizację i granulację.

Neutralizatory można podzielić na:

- pracujące bez wykorzystania ciepła reakcji,
- pracujące z wykorzystaniem ciepła reakcji pod ciśnieniem atmosferycznym,
- pracujące z wykorzystaniem ciepła reakcji pod zwiększonym ciśnieniem,
- pracujące z dwukrotnym wykorzystaniem ciepła reakcji pod zwiększonym ciśnieniem.

Natomiast technologie do granulowania stopu AA jak i mocznika, saletrzaku czy też saletry wapniowej można podzielić na metody:

- granulacja wieżowa,
- granulacja w mieszalniku dwuwałowym,
- granulacja talerzowa,
- granulacja w złożu fluidalnym,
- granulacja bębnowo fluidalna.

Ze względów bezpieczeństwa technologie otrzymywania AA koncentrują się nie tylko na procesie neutralizacji ale również na opracowaniu bezpiecznego, niezawodnego i w pełni kontrolowanego procesu od substratów aż po produkt końcowy.

Rozwiązania technologiczne zmierzające do udoskonalenia technologii produkcji saletry amonowej oraz innych nawozów sztucznych mają między innymi na uwadze realizację następujących celów:

- zapewnienia bezpieczeństwa procesu,
- wytwarzania bezpiecznych nawozów,
- realizacji procesu zapewniając pełną ochronę środowiska,
- zwiększenia wydajności produkcji nawozów o najwyższej jakości,
- stosowania procesów wymagających jak najniższych nakładów finansowych.

Rynek saletry amonowej jest podzielony na dwie części:

- rynek saletry amonowej nawozowej (*FGAN – fertilizer grade ammonium nitrate*), tzn. saletra amonowa przeznaczona do celów rolniczych,
- rynek saletry amonowej nie nawozowej (*LDAN – low density ammonium nitrate*), tzw. saletra amonowa o niskiej gęstości lub saletra amonowa porowata.

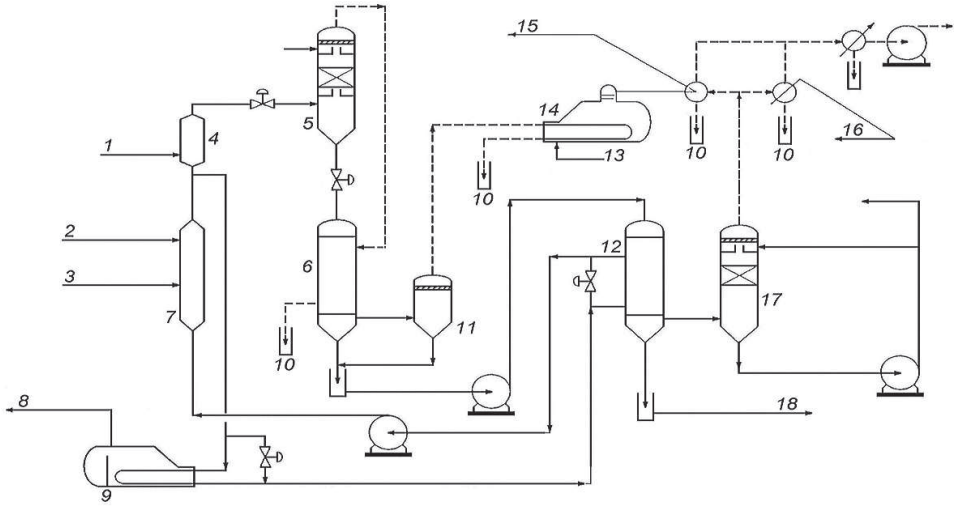
Typowy proces produkcyjny składa się z trzech podstawowych operacji jednostkowych: neutralizacji, odparowania i granulacji (Rys. 3) [5].

Produkcja saletry amonowej jest przedmiotem wielu patentów oraz opracowań literaturowych [6-27].

3.2. Proces Carnit beglijskiej firmy Kemira S.A.

Podczas tego procesu otrzymuje się stężony roztwór AA bez dostarczania z zewnątrz dodatkowej ilości ciepła (Rys. 4) [28].

Gazowy amoniak i 60% roztwór kwasu azotowego najpierw podgrzewa się do temperatury ok. 65°C a następnie wprowadza do recyrkulującego strumienia 65,5% roztworu AA o temperaturze ok. 155°C. Reakcja przebiega w reaktorze rurowym pod ciśnieniem 0,65 MPa. Większa część ciepła cyrkulującego roztworu (185°C) jest wykorzystywana do produkcji pary (0,55 MPa) oraz do końcowego odparowania roztworu. Cyrkulujący roztwór ma odczyn lekko zasadowy w celu uniknięcia korozji aparatów i urządzeń, w których jest wykorzystywany. Nadmiar amoniaku zawarty w roztworze jest neutralizowany kwasem azotowym(V) w reaktorze końcowym. Roztwór po rozprężeniu na zaworze redukcyjnym kierowany jest do separatora w którym następuje rozdział roztworu od pary. W separatorze tym również następuje oczyszczenie pary, która dalej jest stosowana do odparowania pierwszego stopnia. Roztwór po wyparce pierwszego stopnia jest zatężony do 83%. Opary z tej wyparki są wykorzystane do odparowania ciekłego amoniaku potrzebnego do produkcji. Roztwór natomiast jest kierowany do wyparki końcowej, w której następuje ostateczne zatężenie do 97,5%. Uwolnione w tym etapie opary są wykorzystywane do ogrzania reagentów do produkcji.

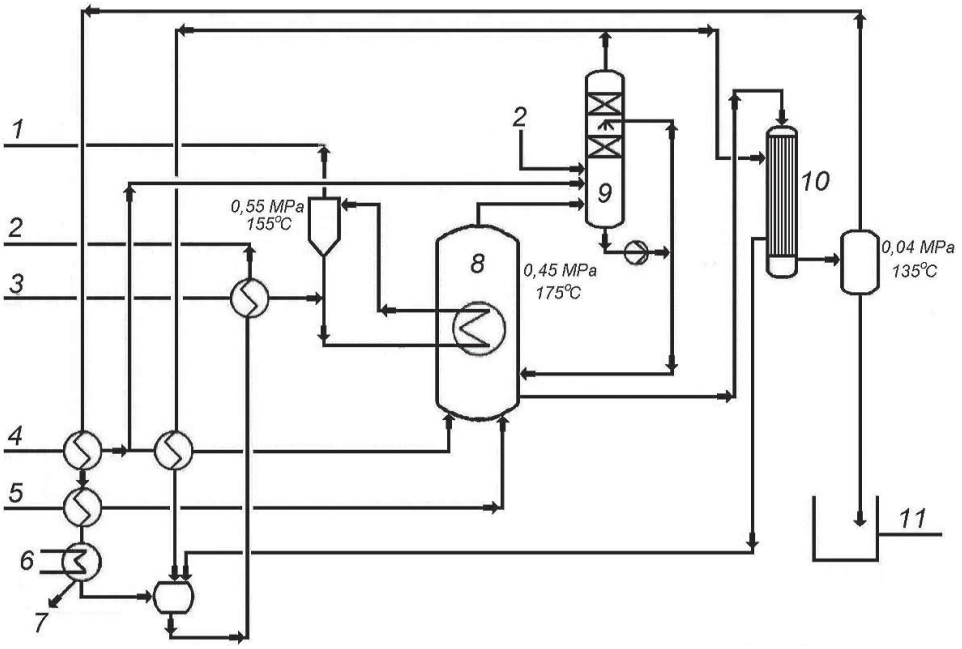


Rys. 4. Proces Carnit firmy Kemira: 1 – HNO_3, 2 – NH_3, 3 – HNO_3 (60% wag.), 4 – reaktor wyrównawczy, 5 – szybki oddzielacz, 6 – zagęszczacz wejściowy, 7 – reaktor główny, 8 - para wodna (0,55 MPa), 9 - bojler ciepła odlotowego, 10 – kondensat, 11 – oddzielacz, 12 – zagęszczacz końcowy, 13 – ciekły NH_3, 14 – odparowywacz NH_3, 15 – NH_3 do reaktora głównego, 16 – HNO_3 do reaktora, 17 – skruber o wysokiej wydajności, 18 – saletra amonowa [28].

Proces Carnit na licencji firmy Kemira SA jest stosowany w Belgii.

3.3. Proces UCB firmy Belgium UCB S.A

W procesie tym ciepło reakcji neutralizacji jest odbierane z neutralizatora ciśnieniowego kosztem produkcji pary czystej o ciśnieniu ok. 0,55 MPa i temperaturze ok. 155°C (Rys. 5) [5].



Rys. 5. Proces produkcji saletry amonowej firmy UCB: 1 – para wodna, 2 – kondensat, 3 – woda zasilająca bojler, 4 – HNO_3, 5 – NH_3, 6 – woda chłodząca, 7 – do pompy próżniowej, 8 – reaktor, 9 – skruber, 10 – odparowywacz, 11 – roztwór azotanu(V) amonu [5].

Amoniak i kwas azotowy(V) przed wprowadzeniem do reaktora podgrzewane są ciepłem par odlotowych. W reaktorze panuje ciśnienie rzędu 0,45 MPa i temperatura w przedziale od 170 do 190°C. Dzięki odpowiedniej kontroli stosunku reagentów w neutralizatorze utrzymuje się pH w granicach między 3 a 5. Taki zakres pH zmniejsza straty azotu, który jest stracony w parze procesu. W reaktorze uzyskuje się roztwór o stężeniu od 75% do 85%, kierowany następnie do wyparki z powierzchnią zraszaną (*falling film evaporator*) w której ciepłem gazów poreakcyjnych ulega zatężeniu do ok. 95%.

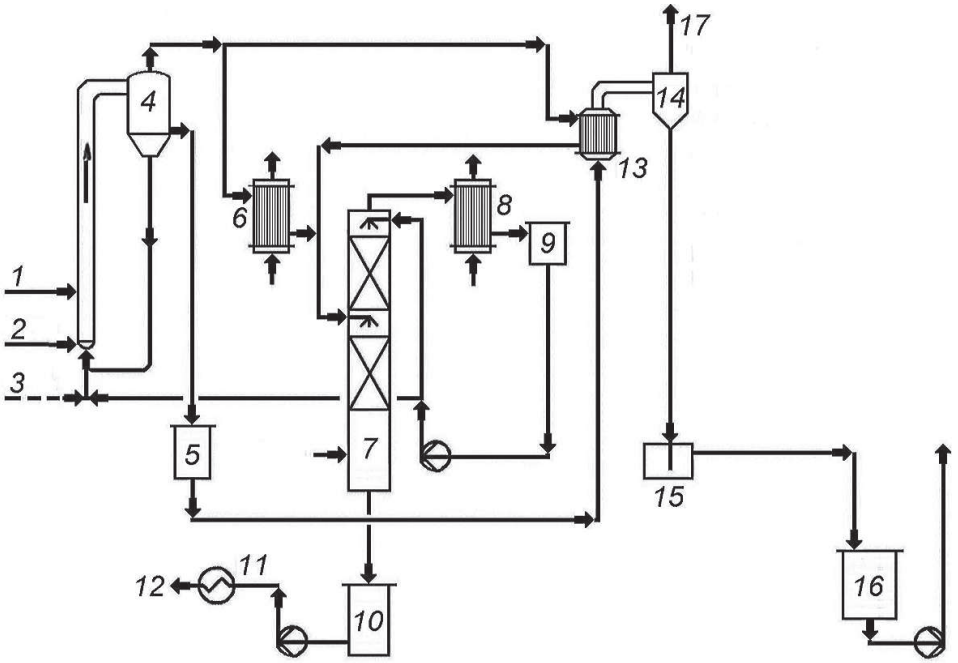
3.4. Proces Stamicarbon holenderskiej firmy Stamicarbon B.V.

Jest to proces ciśnieniowy, w którym reaktor pracuje jak pętla cyrkulacyjna przy czym roztwór jest utrzymywany w stałej cyrkulacji bez użycia pompy (Rys. 6) [5].

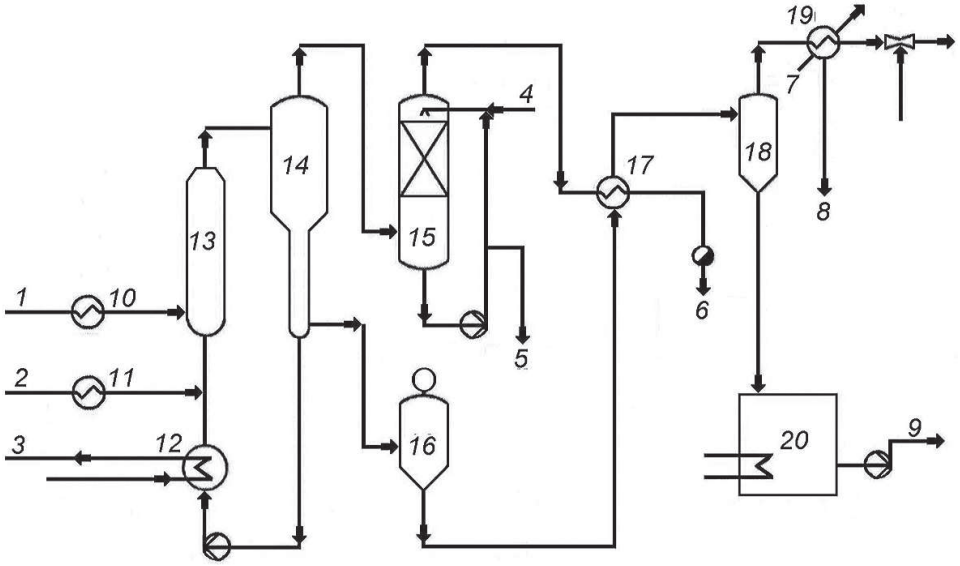
Do dolnej części reaktora wprowadza sie 60% kwas azotowy(V), uprzednio podgrzany amoniak; czasami także niewielkie ilości kwasu siarkowego(VI). W neutralizatorze utrzymuje się ciśnienie 0,4 MPa i temperatura ok. 178°C. Roztwór odbierany z neutralizatora zatężony jest do 78%. W celu dalszego zatężenia do ok. 95% roztwór kierowany jest do wyparki próżniowej ogrzewanej parą odbieraną ze szczytu separatora. Nadmiar pary ulega skropleniu, natomiast wydzielony amoniak kierowany jest ponownie do reaktora. W kolejnej wyparce, używając świeżej porcji pary, można przeprowadzić zatężenie roztworu do 99,5%.

3.5. Proces Norsk Hydro (NSM)

Proces NSM prowadzi się pod ciśnieniem ok. 0,45 MPa i w zakresie temperatur od 170 do 180°C (Rys. 7).



Rys. 6. Produkcja saletry amonowej według procesu Stamicarbon: 1 - NH_3, 2 – HNO_3, 3 – H_2SO_4, 4 – neutralizator, 5 – zbiornik pośredni, 6 – skraplacz pary nadmiarowej, 7 – skruber amoniaku, 8 – skraplacz, 9 – zbiornik rozcieńczonego roztworu NH_3, 10 – zbiornik na kondensat, 11 – chłodnica, 12 – kondensat pary wodnej, 13 – odparowalnik, 14 – rozdzielacz, 15 – syfon, 16 – zbiornik na roztwór 95% [5].

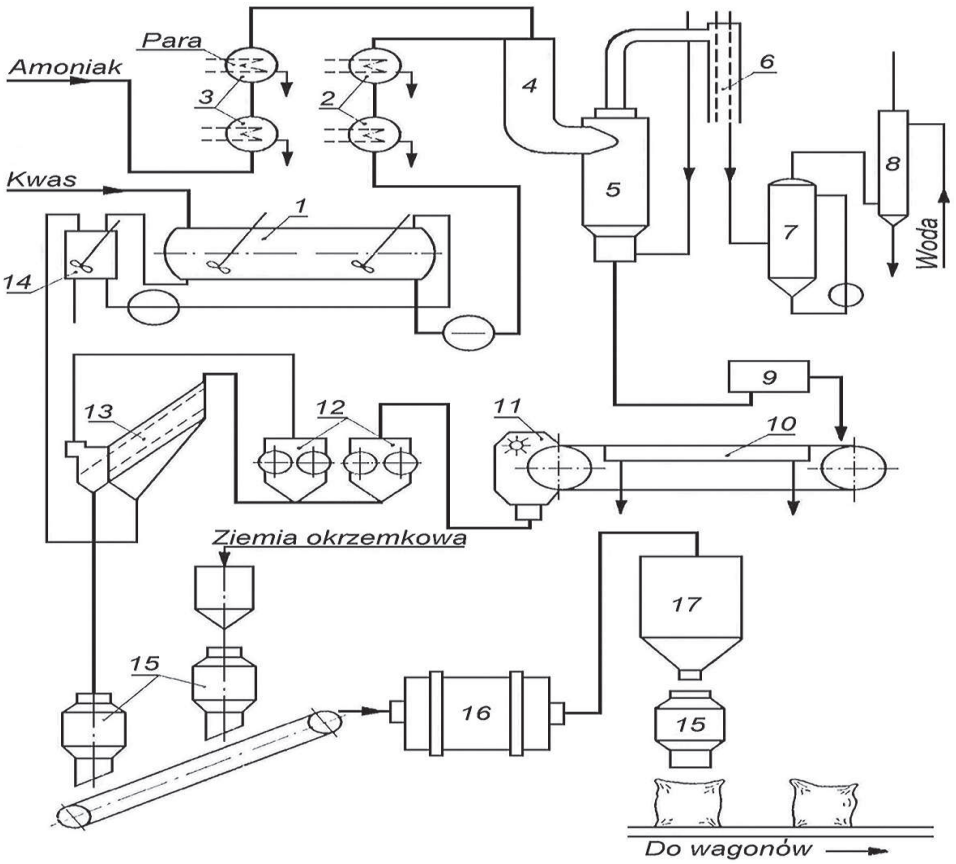


Rys. 7. Produkcja saletry amonowej według procesu Norsk Hydro: 1 – NH_3, 2,4 – HNO_3, 3 – para wodna, 5 - do reaktora, 6 – zdemineralizowana woda zasilająca bojler, 7 – woda, 8 - kondensat, 9 - 95% roztwór NH_4NO_3, 10 – odparowalnik NH_3, 11 – podgrzewacz HNO_3, 12 – kocioł, 13 – reaktor, 14 – oddzielacz reaktora, 15 – skruber, 16 – zbiornik, 17 – odparowalnik, 18 - oddzielacz, 19 – skraplacz, 20 – zbiornik [5].

Powstający roztwór AA jest utrzymywany w stałej cyrkulacji miedzy reaktorem a separatorem. Ciepło cyrkulującego roztworu jest wykorzystane do produkcji czystej pary, natomiast opary wydzielone z separatora są wykorzystywane do zatężania roztworu ze stężenia 80% do ok. 95%. Amoniak porwany z separatora wraz z unoszącą się parą jest usuwany poprzez mycie z kwasem azotowym(V) w skruberze. Dalsze zatężanie roztworu prowadzi się w wyparce próżniowej.

3.6. Proces Stengel'a

Proces ten jest stosowany do bezpośredniego otrzymywania bezwodnego AA (Rys. 8) [2]. Proces ten jest prowadzony w reaktorze rurowym pod ciśnieniem 0,35 MPa i w temperaturze 240°C. Amoniak i 58% kwas azotowy(V) przed wprowadzeniem do reaktora są ogrzewane czystą parą. Mieszanina AA i pary ulega rozprężeniu do odśrodkowego separatora, w którym zachodzi rozdział stopu od pary i dalsze zatężanie stopu do ok. 99,8% [5].



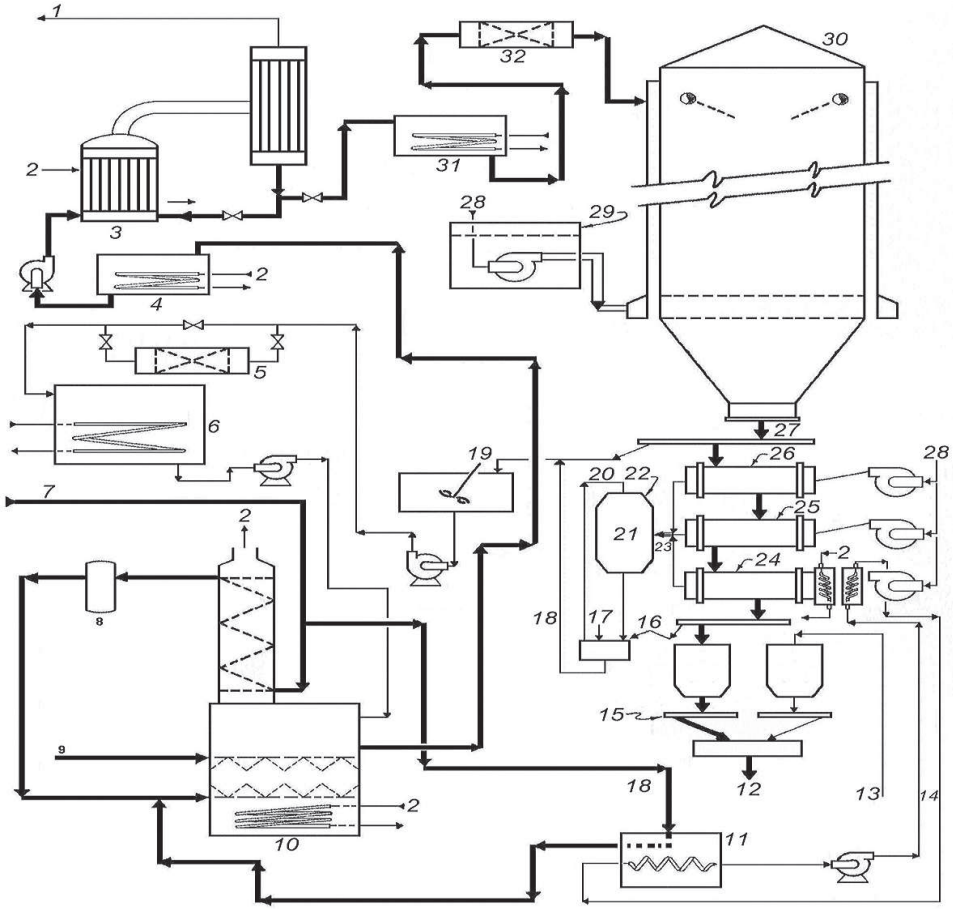
Rys. 8. Instalacja do produkcji płatkowanego AA metodą Stengela: 1 - zbiornik zasilający do kwasu, 2 - podgrzewacze do kwasu, 3 - podgrzewacze do amoniaku, 4 - reaktor, 5 - separator, 6 - grzejnik powietrza, 7 - kondensator wstępny, 8 - kondensator końcowy, 9 - naczynie przelewowe, 10 - chłodzony przenośnik taśmowy, 11 - łamacz, 12 - rozdrabniacze walcowe, 13 - sito, 14 - rozpuszczalnik miału, 15 - wagi, 16 - bęben do pudrowania, 17 - zasobnik workowni [2,26].

Tak otrzymany stopiony AA poddawany jest płatkowaniu na chłodzonym przenośniku taśmowym lub granulowany. Schemat technologiczny procesu produkcji stałego AA przedstawiono poniżej (Rys. 9).

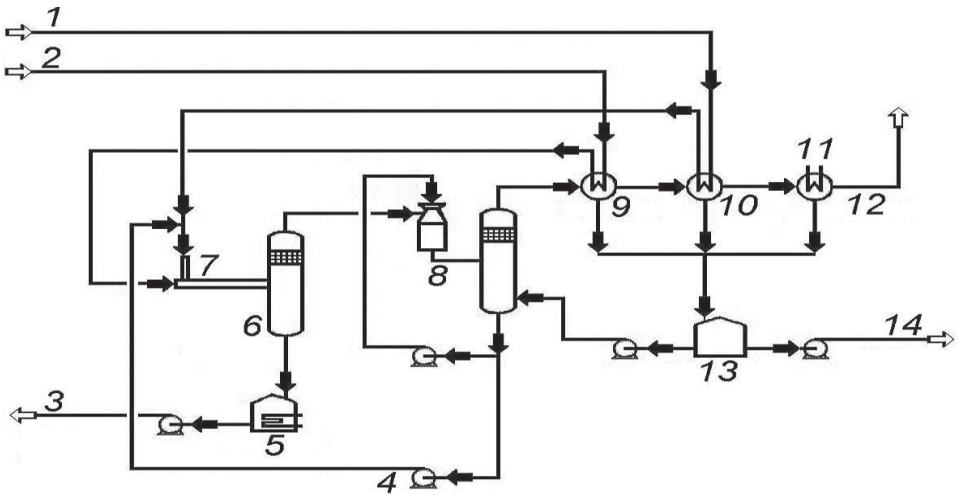
3.7. Proces AZF w reaktorze rurowym

W tym procesie neutralizacja kwasu azotowego(V) amoniakiem przebiega w reaktorze rurowym (Rys. 10) [5].

Amoniak i kwas azotowy(V) przed wprowadzeniem do reaktora są ogrzewane parami odlotowymi ze skrubera. W procesie tym bezpośrednio z reagentów otrzymujemy roztwór ok. 97%. Ciepło reakcji (ok. 200°C) powoduje odparowanie większości wody z powstałego azotanu(V) amonu. Szybka i gwałtowna reakcja rozpoczyna się bezpośrednio po zmieszaniu reagentów i trwa na całej długości reaktora, po czym powstały roztwór AA trafia do separatora pracującego pod ciśnieniem ok. 0,1 MPa. W separatorze następuje rozdział pary od roztworu, który spływa do zbiornika magazynowego. Jeżeli roztwór nie osiągnął stężenia 96% poddawany jest dal-



Rys. 9. Schemat instalacji do produkcji granulowanego AA systemem wieżowym (fabryka Missisipi Chemical Corp.): 1 – do pompy próżniowej, 2 – para wodna, 3 – wyparka, 4 – zbiornik 83% roztworu AA, 5,32 – filtr, 6 – zbiornik rozcieńczonego roztworu AA, 7 – ze zbiornika NH_3, 8 – separator, 9 – ze zbiornika HNO_3, 10 – neutralizator, 11 – komora ekspansyjna, 12 – produkt do workowania, 13 – glinka, 14 – alkohol i woda, 15 – ślimaki dozujące, 16 – miał, 17 – woda, 18 – rozcieńczony roztwór AA z odpylacza, 19 – zbiornik do rozpuszczania grud, 20 – odpylacz mokry, 21 – 3 jednostki, 22 – pył, 23 – powietrze odlotowe, 24 – bęben chłodniczy, 25 – suszarka obrotowa, 26 – suszarka wstępna, 27 – sito wibracyjne, 28 – powietrze, 29 – filtr z waty szklanej, 30 – wieża granulacyjna, 31 – zbiornik stopionego AA [2,6].



Rys. 10. Neutralizacja w reaktorze rurowym AZF: 1 – HNO_3, 2 – NH_3, 3 – roztwór azotanu(V) amonu, 4 – rozcieńczony roztwór NH_4NO_3, 5 – zbiornik pompy, 6 – oddzielacz, 7 – reaktor rurowy, 8 – skruber Venturiego, 9 – odparowywacz, 10 – podgrzewacz kwasu, 11 – woda chłodząca, 12 – skraplacz, 13 – zbiornik na kondensat, 14 – kondensat [5].

szemu zatężaniu w wyparce filmowej. Strumień pary odbierany z separatora oczyszczany jest w skruberze Venturiego, roztwór myjący ze skrubera zawracany jest do neutralizatora a prawie całkowicie oczyszczona para może być użyta w urządzeniach grzewczych.

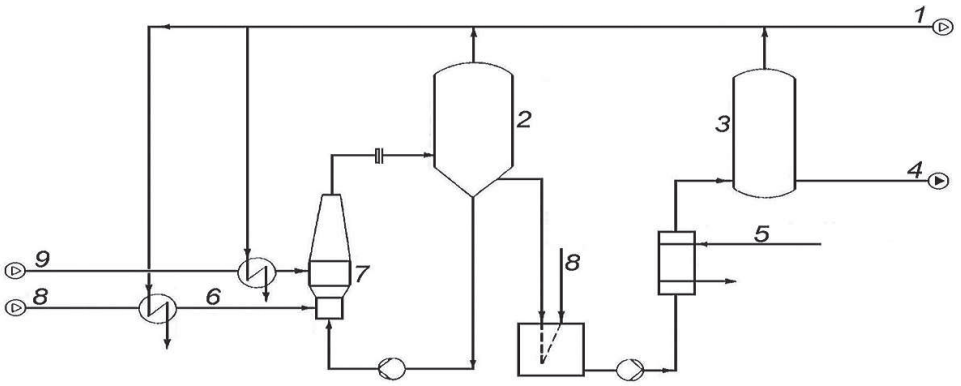
Bardzo mała objętość przestrzeni reakcyjnej wpływa na znaczny wzrost bezpieczeństwa procesu pod względem wybuchowości.

3.8. Procesy otrzymywania azotanu(V) amonu firmy Uhde

Większość firm w prowadzonych procesach stosuje reaktory rurowe. Firma Uhde znalazła inne rozwiązanie i w swoich procesach zastosowała reaktory z odpowiednimi rozprężaczami [28].

3.8.1. Atmosferyczny proces Uhde

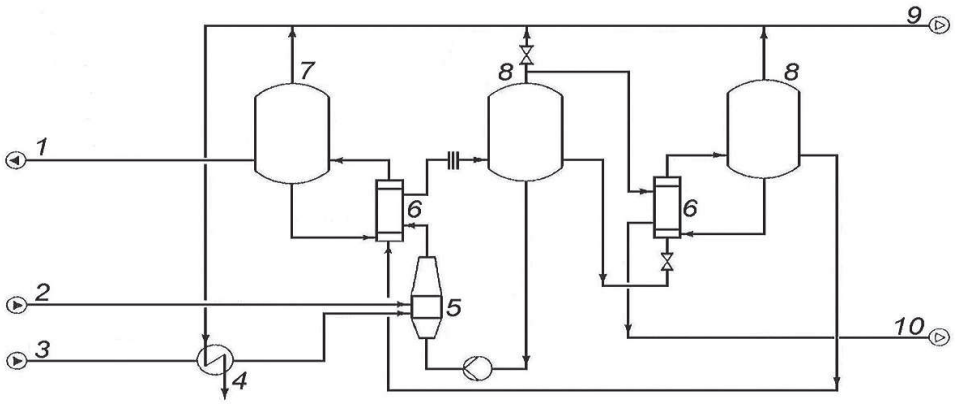
W atmosferycznym procesie Uhde reaktor działa pod niewielkim ciśnieniem (Rys. 11) [28,29]. Jeżeli rozprężacz działa pod ciśnieniem atmosferycznym można uzyskać 90% roztwór AA, natomiast jeżeli obniżymy ciśnienie do 0,05 MPa to uzyskamy roztwór o stężeniu 92,5%.



Rys. 11. Schemat produkcji AA w procesie atmosferycznym firmy Uhde: 1 – pary do skrubera, 2 – rozprężacz, 3 – wyparka, 4 – stopiony azotan amonu, 5 – para wodna (1 MPa), 6 – podgrzewacze, 7 – reaktor, 8 – gazowy NH_3, 9 – HNO_3 [28].

3.8.2. Średniociśnieniowy proces Uhde bez wykorzystania dodatkowej pary

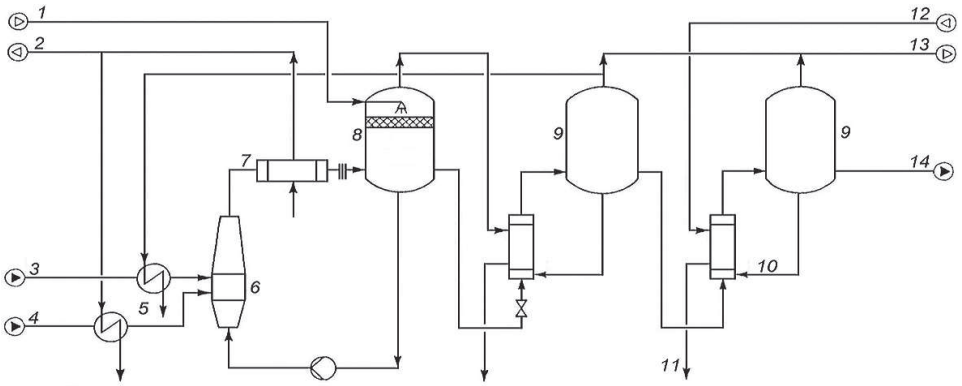
W procesie tym całe ciepło reakcji wykorzystywane jest do zatężenia roztworu do ok. 97% [28]. Reaktor pracuje pod ciśnieniem w celu wytworzenia pary, która jest wystarczająco gorąca, by mogła być wykorzystana do odparowania roztworu (Rys. 12). Roztwór przed skierowaniem do rozprężacza jeszcze jest ogrzewany mieszaniną pary i roztworu opuszczającymi reaktor.



Rys. 12. Schemat procesu ciśnieniowego produkcji azotanu(V) amonu firmy Uhde (bez wykorzystania dodatkowej pary): 1 – stopiony azotan amonu, 2 – HNO_3, 3 – gazowy NH_3, 4 – podgrzewacz, 5 – reaktor, 6 – wymiennik ciepła, 7 – rozprężacz, 8 – wyparka, 9 – pary do skrubera, 10 – kondensat do skrubera [28].

3.8.3. Średniociśnieniowy proces Uhde wykorzystujący i produkujący dodatkową parę

Proces ten stosuje się jeżeli instalacja może wykorzystać parę średniego ciśnienia (1 MPa) i posiada „odbiorę" pary niskiego ciśnienia (0,5 MPa) [28,29]. Ciepło mieszaniny wychodzącej z reaktora jest wykorzystywane do produkcji pary niskiego ciśnienia, która jest częściowo wykorzystana do ogrzania amoniaku kierowanego do reaktora (Rys. 13). Końcowe odparowanie roztworu zachodzi pod wpływem ciepła pary średniego ciśnienia.



Rys. 13. Schemat procesu ciśnieniowego produkcji AA firmy Uhde (z wykorzystaniem dodatkowej pary): 1 – kondensat do skrubera, 2 – para wodna (0,45 MPa), 3 – HNO_3, 4 – gazowy NH_3, 5 – podgrzewacze, 6 – reaktor, 7 – kocioł na ciepło odpadowe, 8 – rozprężacz, 9 – wyparka, 10 – wymiennik ciepła, 11 – kondensat, 12 – para wodna (1 MPa), 13 – pary do skrubera, 14 – stopiony AA [28].

3.9. Procesy otrzymywania azotanu(V) amonu firmy Kaltenbach-Thuring SA (K-T)

Firma Kaltenbach-Thuring SA również zaproponowała procesy w których używa się reaktorów rurowych [28].

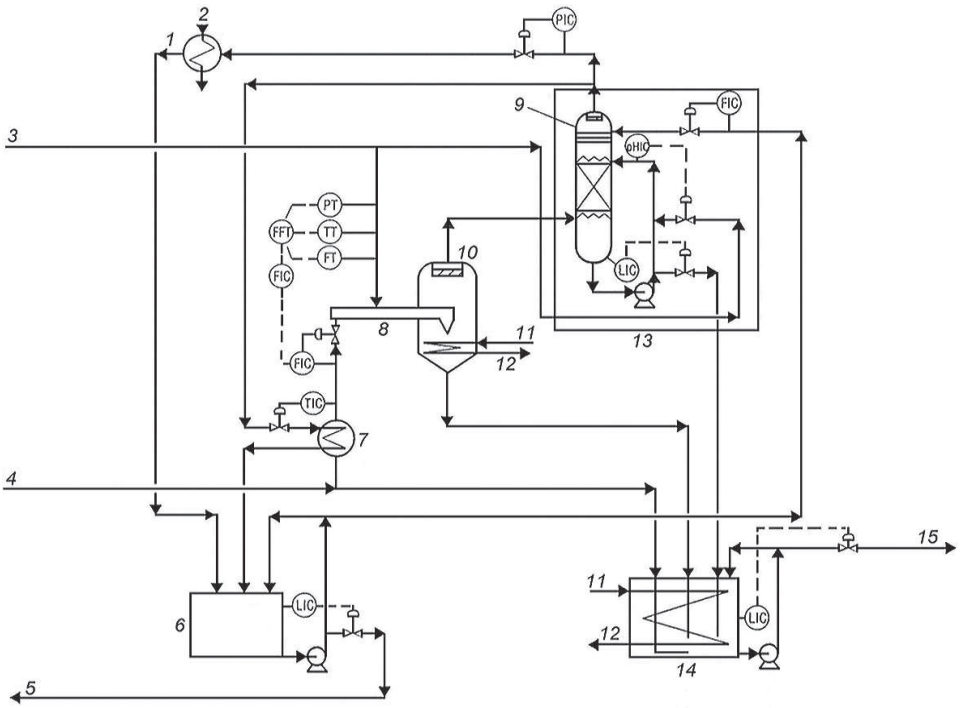
3.9.1. Proces atmosferyczny K-T

W przeciwieństwie do większości procesów atmosferycznych, w tym nie ma żadnej wyparki, dlatego też stężenie otrzymanego AA zależy od stężenia zastosowanego kwasu (Rys. 14). Jeżeli użyjemy odpowiednio 60% kwas to otrzymamy roztwór o stężeniu 95,35%; przy stężeniu 61,5% HNO_3 stężenie uzyskanego roztworu będzie wynosić 97,5%, a przy 62,5% HNO_3 stężenie końcowe zatężonego roztworu będzie na poziomie 98,7%. Para procesu po oczyszczeniu w kolumnie myjącej, podgrzaniu amoniaku i wykropleniu jest kierowana do zbiornika kondensatu, natomiast roztwór myjący po zatężeniu i stabilizacji pH jest kierowany do zbiornika stopu saletry amonowej.

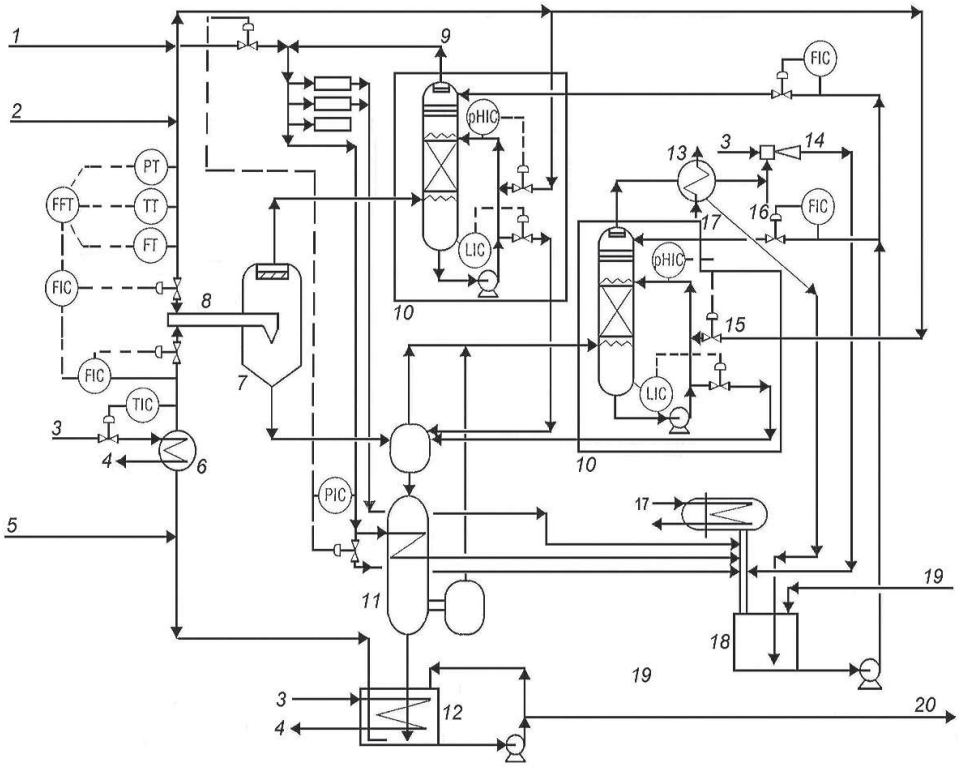
3.9.2. Proces ciśnieniowy K-T

W procesie ciśnieniowym roztwór AA opuszczający neutralizator jest kierowany do wyparki próżniowej ogrzewanej oczyszczoną parą procesu (Rys. 15). Para odbierana z neutralizatora jest kierowana do kolumny myjącej tego samego typu jaki był zastosowany w atmosferycznym procesie K-T. Opary z tej kolumny są wykorzystywane do zatężania roztworu a roztwór myjący po zatężeniu kieruje się do wyparki próżniowej. Instalacja ciśnieniowa posiada drugą kolumnę myjącą, która jest stosowana do oczyszczania oparów z wyparki próżniowej. Opary z tej kolumny po wykropleniu w chłodnicy wodnej (tak jak wszystkie opary z całej instalacji) są kierowane do zbiornika kondensatu. Roztwór po zatężeniu spływa grawitacyjnie do zbiornika stopu saletry amonowej

Obie instalacje (atmosferyczna i ciśnieniowa) posiadają tak samo wykonany system oczyszczania pary procesu w kolumnie myjącej.



Rys. 14. Schemat produkcji AA w procesie atmosferycznym firmy K-T (Kaltenbach-Thuring): 1 – skraplacz, 2 – woda chłodząca, 3 – HNO_3, 4 – gazowy NH_3, 5 – kondensat, 6 – zbiornik na kondensat, 7 – podgrzewacz wstępny, 8 – reaktor rurowy, 9 – kolumna pary technologicznej, 10 – oddzielacz, 11 – para, 12 – kondensat, 13 – układ opcjonalny, 14 – zbiornik na roztwór AA, 15 - roztwór AA [28].



Rys. 15. Schemat produkcji AA w procesie ciśnieniowym firmy K-T: 1,3 – para, 2 – HNO_3, 4 – kondensat, 5 – gazowy NH_3, 6 – podgrzewacz wstępny, 7 – oddzielacz, 8 – reaktor rurowy, 9 – para technologiczna, 10 – układ opcjonalny, 11 – wyparka, 12 – zbiornik roztworu azotanu(V) amonu, 13 – skraplacz, 14 – wyrzutnik, 15 – oczyszczanie pary, 16 – powietrze, 17 – woda chłodząca, 18 – zbiornik na kondensat, 19 – kondensat, 20 – roztwór azotanu(V) amonu [28].

3.10. Sposoby neutralizacji przy produkcji azotanu(V) amonu

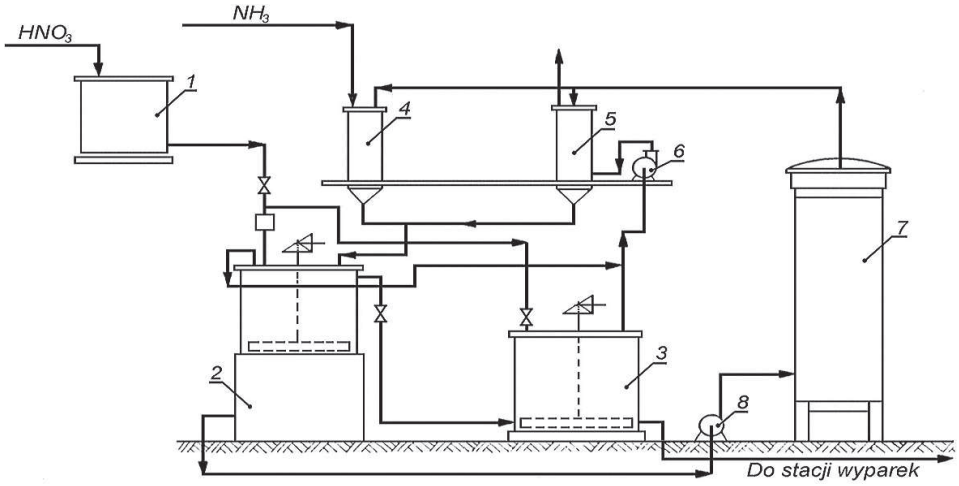
3.10.1. Instalacje neutralizacji pracujące bez wykorzystania ciepła reakcji

Instalacja neutralizacji firmy Uhde

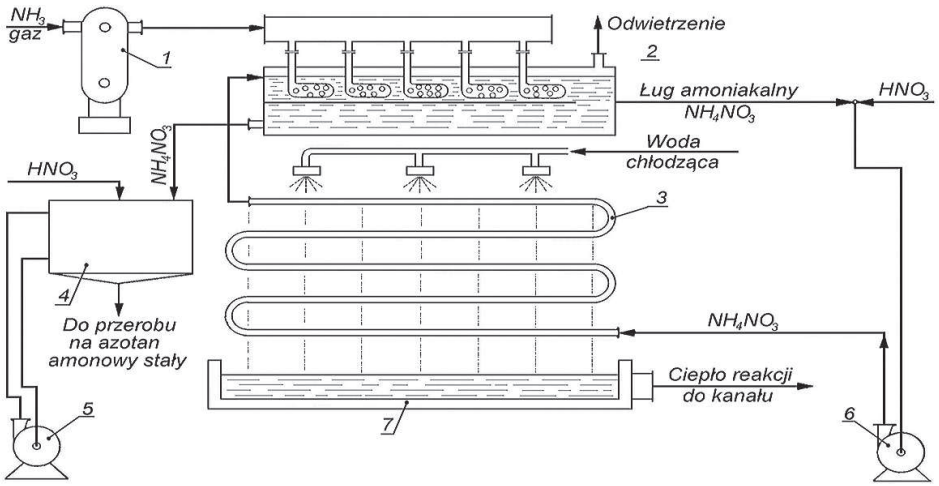
Kwas azotowy(V) spływa ze zbiornika zasilającego 1 do neutralizatora 2, do którego wprowadza się również roztwór wodny NH_4NO_3 nasycony amoniakiem podawany ze skrubera (Rys. 16). W neutralizatorze następuje zobojętnienie HNO_3, w skutek czego roztwór nagrzewa się do 70-80°C. Następnie roztwór wychładza się w chłodnicy do temperatury 45°C, a ciepło wraz z wodą chłodzącą odprowadzane jest do kanału. Wychłodzony roztwór podaje się do skrubera w którym nasyca się go amoniakiem.

Część roztworu otrzymanego w neutralizatorze 2 przepływa rurą przelewową do neutralizatora końcowego 3. Na tym etapie dodaje się do roztworu odpowiednią ilość kwasu azotowego w celu zmniejszenia zawartości wolnego amoniaku do minimum. Gotowy roztwór tłoczy się do zbiorników zapasowych a następnie do stacji wyparek. Oba neutralizatory pracują pod niewielkim podciśnieniem w celu ograniczenia strat NH_3 (gazy zawracane do skruber).

Zaletą tego typu instalacji jest małe zużycie stali nierdzewnej (zbiorniki i rurociągi kwasu azotowego).



Rys. 16. Schemat instalacji neutralizacji firmy Uhde: 1 - zbiornik zasilający, 2 - neutralizator, 3 - neutralizator końcowy, 4 - absorber, 5 - skruber, 6 - wentylator, 7 - chłodnica, 8 - pompa [2].



Rys. 17. Neutralizator do otrzymywania AA wg Kalaousa: 1 - dmuchawa, 2 - neutralizator, 3 - chłodnica ociekowa, 4 - neutralizator końcowy, 5,6 - pompy, 7 - taca [2].

Neutralizacja wg Kalaousa

W Polsce przed wojną roztwór AA do celów technicznych jak i nawozowych otrzymywano w instalacji Kalaousa (Rys. 17) [2].

Amoniak gazowy za pomocą dmuchawy tłoczy się do dysz neutralizatora, do którego ciągłym strumieniem podawany jest wychłodzony roztwór AA. W neutralizatorze utrzymywana jest ciągła cyrkulacja do której jest wpięty układ dozowania kwasu azotowego. Część roztworu z neutralizatora jest w ciągłej cyrkulacji, a część grawitacyjnie spływa do neutralizatora końcowego, w którym w celu ustalenia odpowiedniego pH roztworu dozowany jest kwas azotowy(V). Tak otrzymany roztwór kierowany jest do stacji wyparek. Ciepło reakcji odprowadzane jest wraz z wodą chłodzącą do kanalizacji, a gazy z reaktora po przejściu przez skruber są kierowane do atmosfery.

Zalety instalacji tego typu:

- prosta konstrukcja,
- łatwa wymiana uszkodzonych części,
- prosta obsługa.

Wady instalacji tego typu:

- nieunikniona korozja rur aluminiowych (chłodnica),
- konieczność stałego nadzoru w celu uniknięcia ruchu w środowisku słabo kwaśnym (korozja aluminium),
- otrzymywanie rozcieńczonych roztworów wskutek niewykorzystania ciepła reakcji.

Do momentu wprowadzenia metod produkcji AA z wykorzystaniem ciepła reakcji, metody te stanowiły wyraźny postęp ze względu na prostotę i łatwą obsługę.

3.10.2. Instalacje neutralizacji pracujące z wykorzystaniem ciepła reakcji, pod ciśnieniem atmosferycznym

Neutralizator Hoblera

W okresie powojennym w Zakładach Azotowych w Polsce (Chorzów, Kędzierzyn, Tarnów) zainstalowano neutralizatory Hoblera (Rys. 18), a więc kolumny wykorzystujące znaczną część ciepła reakcji na zatężanie ługów poreakcyjnych [2-4]. Część ciepła jest wykorzystywana na ogrzanie powietrza wykorzystywanego na odprowadzenie pary wodnej z komina. W kolumnie neutralizacyjnej Hoblera zastosowano ciągłą cyrkulację roztworu AA zasilanego w różnych miejscach kwasem azotowym(V) i amoniakiem w celu uniknięcia lokalnych wzrostów temperatury (straty azotu) i równomiernego rozkładu temperatur.

Neutralizator ten składa się z dwóch części:

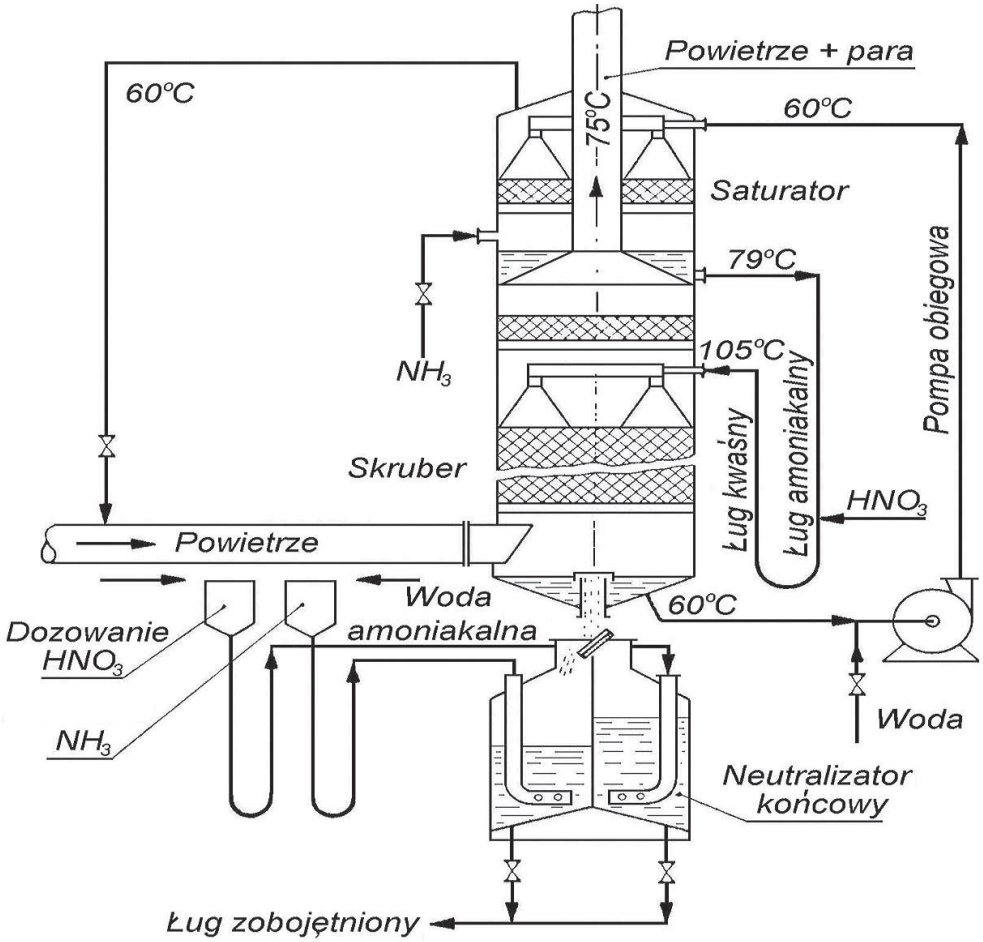
- kolumna neutralizacyjna,
- neutralizator końcowy.

Kolumna składa się z dwóch zasadniczych części:

- część górna (saturator) – zobojętnianie kwasu azotowego amoniakiem,
- część dolna (skruber) – wykorzystanie ciepła reakcji do zatężenia roztworu.

Obie części tworzą jedną całość pod względem technologicznym jak i konstrukcyjnym.

W górnej części neutralizatora roztwór cyrkulujący zostaje nasycony gazowym amoniakiem, następnie spływając przez syfon do dolnej części aparatu gdzie następuje neutralizacja roztworu kwasem azotowym(V). Podczas neutralizacji roztwór ogrzewa się do temperatury ok. 105°C. Gorący roztwór zostaje zatężony w dolnej części kolumny za pomocą przepływającego w przeciwprądzie powietrza. Część uzyskanego w ten sposób zatężonego roztworu (ok. 75%) jest utrzymywana w stałej cyrkulacji, a część spływa grawitacyjnie do neutralizatora końcowego w którym następuje zobojętnienie. Tak otrzymany roztwór jest kierowany do stacji wyparek.



Rys. 18. Kolumna neutralizacyjna Hoblera [2-4].

Neutralizacja firmy Bamag

Neutralizator tej firmy pracujący pod ciśnieniem atmosferycznym różni się od innych instalacji tym, że roztwór wrze w strefie zobojętniania [2,3]. Do saturatora doprowadzane są równocześnie kwas azotowy(V) i amoniak uprzednio podgrzane ciepłem par odlotowych, całość reagentów jest cały czas mieszana za pomocą mieszadła magnetycznego. Reakcja zobojętniania przebiega równocześnie z procesem odparowania wody. Stałe utrzymywanie odczynu lekko kwaśnego zapobiega stratomą amoniaku. Tak otrzymany roztwór jest kierowany do regulacji pH w neutralizatorze końcowym, a następnie do stacji wyparek.

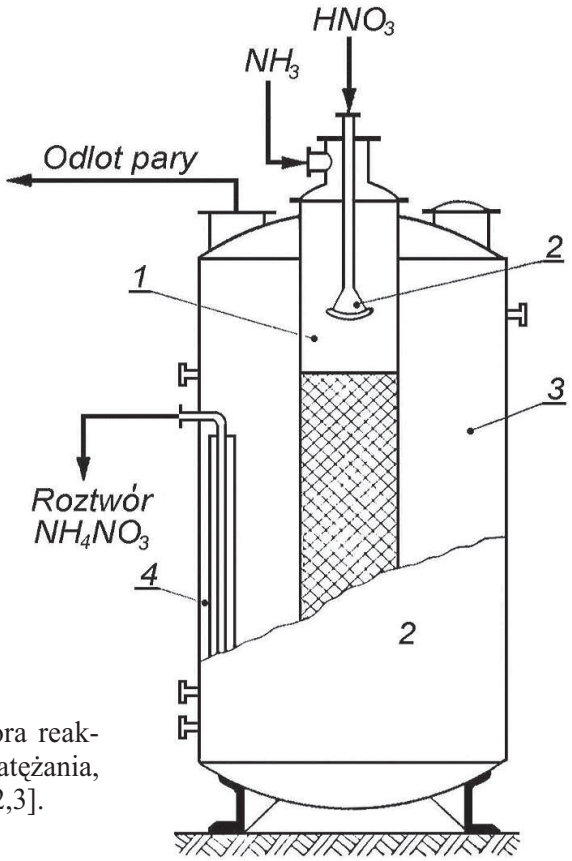
Neutralizator ITN

Odpowiednikiem systemu zaproponowanego przez firmę Bamag jest radziecka instalacja neutralizacyjna ITN (*ispolzowanie tiepła neutralizacji*) [2]. Jest to inna metoda bezciśnieniowego otrzymywania roztworu AA opracowana w byłym Związku Radzieckim.

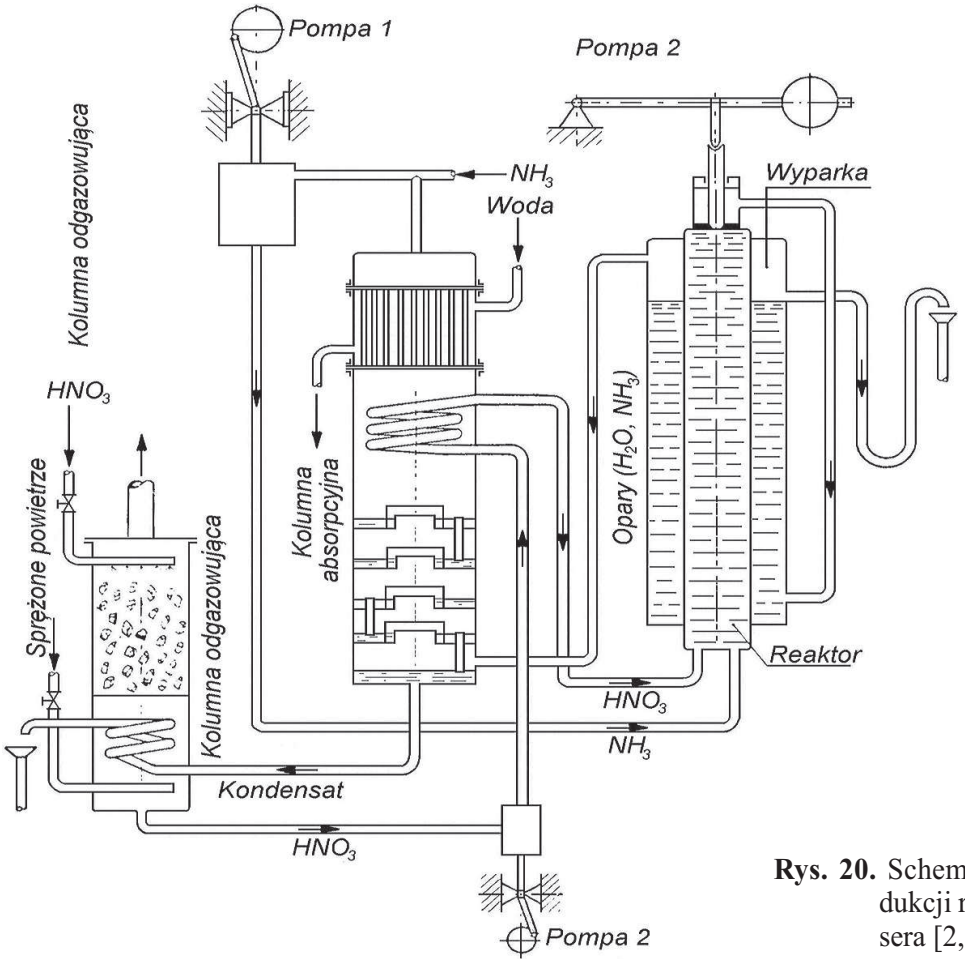
W metodzie tej komora reakcyjna (Rys. 19) umieszczona jest centralnie we wnętrzu komory odparowującej, która jest bezpośrednio ogrzewana ciepłem reakcji. W instalacji tej otrzymuje się roztwór AA o stężeniu ok. 80-87%. Para otrzymywana z tego typu neutralizatorów ma dość wysoką temperaturę (130-140°C) i może być wykorzystywana w dalszym etapie produkcji.

3.10.3. Instalacje neutralizacji pracujące z wykorzystaniem ciepła reakcji, pod zwiększonym ciśnieniem

Pierwszą metodę prowadzenia procesu pod zwiększonym ciśnieniem wraz z wykorzystaniem ciepła reakcji opracował Fauser, a pierwszą instalacje tego typu wybudowano w Zakładach Chemicznych „Montecatini" (Mediolan) (Rys. 20) [2,3].



Rys. 19. Neutralizator ITN: 1 - komora reakcyjna, 2 - dysza, 3 - komora zatężania, 4 - zamknięcie hydrauliczne [2,3].



Rys. 20. Schemat instalacji do produkcji roztworu AA wg Fausera [2,3].

Instalacja neutralizacyjna Fausera składa się z następujących części:

- neutralizator-wyparka (reaktor),
- kolumna absorpcyjna,
- kolumna odgazowująca.

Amoniak tłoczy się za pomocą pompy do komory neutralizacyjnej reaktora, do której doprowadzony jest również kwas azotowy(V) po uprzednim odgazowaniu i ogrzaniu. Proces ten jest prowadzony w kolumnie odgazowującej w celu odpędzenia resztek tlenków azotu, które mogłyby reagować w neutralizatorze z utworzeniem niebezpiecznego azotanu(III) amonu (niebezpieczeństwo wybuchu). Proces zobojętniania jest prowadzony pod ciśnieniem ok. 0,4 MPa. Na skutek wydzielania się ciepła reakcji temperatura roztworu AA wzrasta do 170-180^{o}C, a panujące ciśnienie w reaktorze zapobiega ewentualnemu rozkładowi kwasu azotowego. Ciśnienie w strefie reakcji jest kontrolowane przez zawór ekspansyjny, który reguluje przepływem roztworu z komory reakcyjnej do komory odparowania. W komorze odparowania panuje ciśnienie atmosferyczne lub niewielkie podciśnienie. Azotan(V) amonu zatęża się kosztem ciepła reakcji. Gotowy roztwór spływa przelewem z wyparki przez syfon do zbiorników zapasowych, z których kieruje się go do końcowych urządzeń odparowujących. Pary odlotowe z wyparki trafiają do kolumny absorpcyjnej, w której następuje wydzielenie resztek amoniaku oraz nieznacznych ilości porwanego AA. W górnej części kolumny następuje wykroplenie kondensatu zawierającego NH_3 i NH_4NO_3, a niezaabsorbowany amoniak jest zawracany ponownie do obiegu.

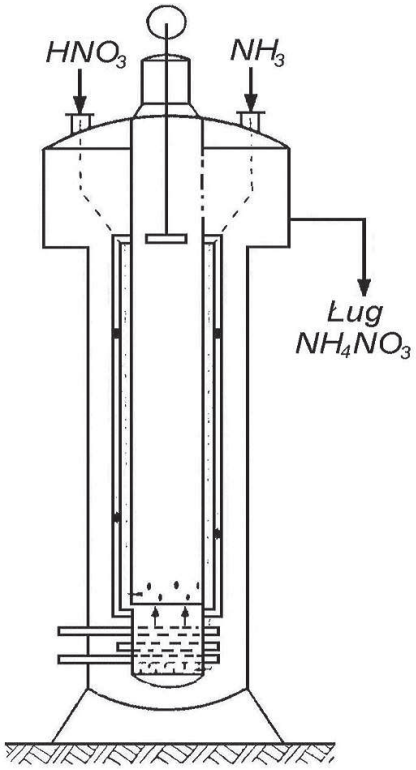
Wg danych projektowych straty azotu liczone na NH_3 wynoszą 1% [2].

Stosując 57% kwas azotowy(V) otrzymujemy roztwór o stężeniu ok. 90,2%. Na tej samej zasadzie oparte jest działanie radzieckiego neutralizatora ITR (Rys. 21) [2].

Neutralizator ITR

Neutralizator ITR składa się z dwóch następujących części:

- neutralizatora umieszczonego wewnątrz aparatu (p = 0,65 MPa),
- wyparki umieszczonej na zewnątrz aparatu (p = 0,01 MPa).

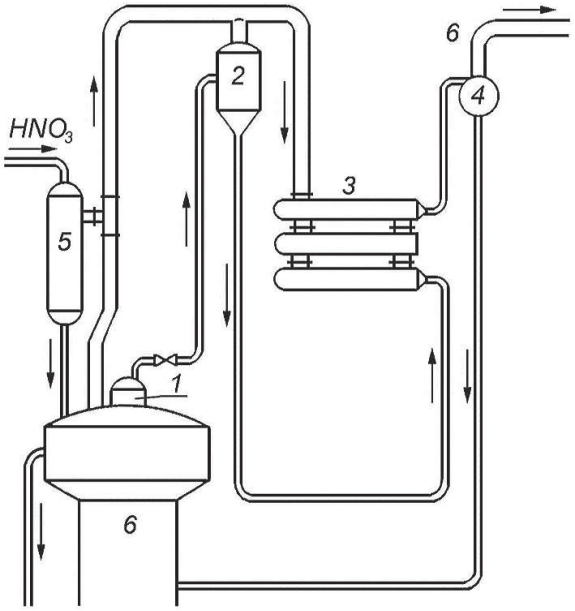


Rys. 21. Schemat neutralizatora ITR [2].

Amoniak i kwas azotowy(V) po ogrzaniu do temperatury ok. 70^{o}C kosztem par odlotowych z komory odparowania kierowane są do dolnej części neutralizatora, do której dochodzi równocześnie roztwór cyrkulacyjny. Cyrkulacje ługu ułatwia system rurek cyrkulacyjnych, który wprawia go w intensywny ruch, dzięki któremu zapobiega się miejscowemu przegrzaniu roztworu. Roztwór z komory reakcyjnej przechodzi przez zawór redukcyjny do komory odparowania, w której panuje tylko nieznaczne nadciśnienie (0,01 MPa). Kosztem ciepła reakcji roztwór AA zatęża się do ok. 80%. Uchodzące z tej instalacji pary odlotowe zawierają nieco amoniaku i porwane cząsteczki AA, dlatego nie nadają się do normalnego wykorzystania.

Neutralizator ITR z wyparką pośrednią

W późniejszym czasie do neutralizatora ITR dodano wyparkę pośrednią (Rys. 22) [2]. Wyparka ta znajdowała się pomiędzy komorą neutralizacyjną, a komorą odparowania. Sposób ten wykorzystywał ciepło gazów odlotowych na wstępne odparowanie roztworu.



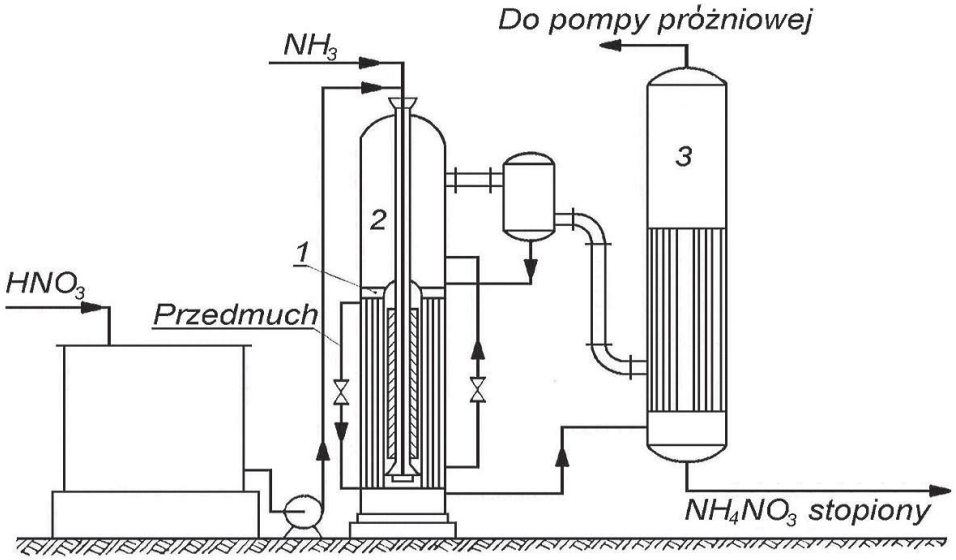
Rys. 22. Neutralizator ITR z wyparką pośrednią: 1 - zawór redukcyjny, 2,4 - separator, 3 - wyparka próżniowa, 5 - podgrzewacz kwasu azotowego, 6 - komora odparowania [2].

Roztwór z komory reakcyjnej poprzez zawór redukcyjny jest kierowany do wyparki próżniowej po uprzednim oddzieleniu oparów od ługu w separatorze. W wyparce roztwór ulega zatężeniu kosztem kondensacji gazów odlotowych z komory odparowania. Zagęszczony roztwór po odseparowaniu od gazów jest kierowany do komory odparowania, a następnie do zbiorników zapasowych lub do dalszego zatężania. W instalacjach tego typu nie opłaca się otrzymywać bardzo stężonych roztworów (ok. 94%), gdyż straty azotu w tym przypadku są zbyt duże (rozkład NH_4NO_3).

Istnieją pewne graniczne stężenia dla poszczególnych instalacji neutralizacji, które są uzależnione od wielkości strat azotu jak i dalszego przerobu otrzymanych roztworów.

3.10.4. Instalacje neutralizacji pracujące z dwukrotnym wykorzystaniem ciepła reakcji, pod zwiększonym ciśnieniem.

Instalacje neutralizacji pracujące z dwukrotnym wykorzystaniem energii reakcji różnią się od poprzedniego typu neutralizatorów tym, że wykorzystuje się w nich ciepło gazów odlotowych do dalszego zatężania powstałego roztworu (Rys. 23).



Rys. 23. Instalacja neutralizacyjna typu GL: 1 - komora reakcyjna, 2 - wyparka pierwszego stopnia, 3 - wyparka drugiego stopnia [2,3].

Instalacja neutralizacji typu GL

Instalacja ta składa się z dwóch głównych części:

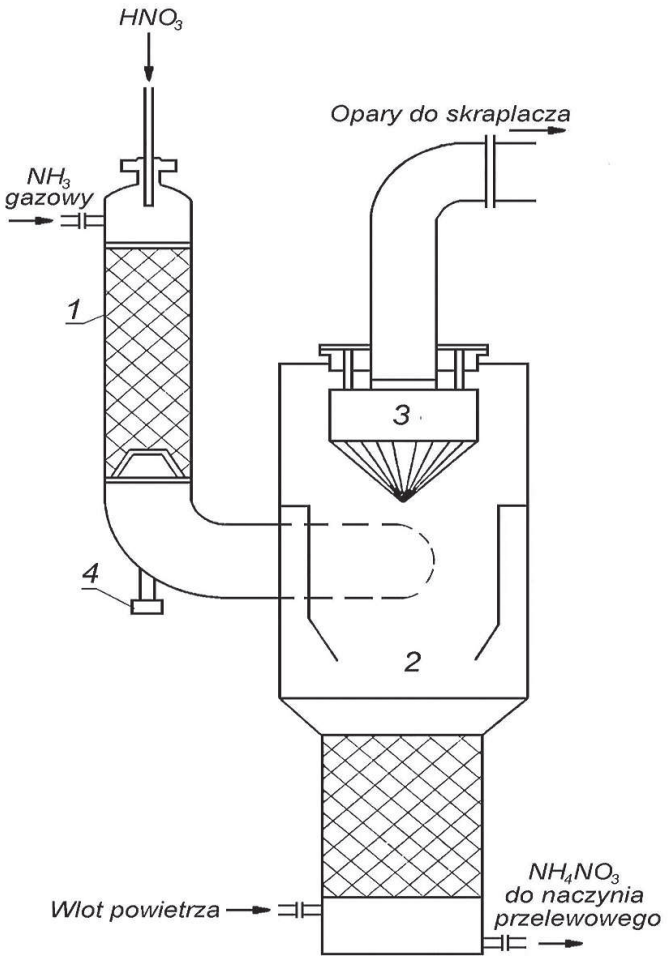
- neutralizatora – wyparki pierwszego stopnia,
- wyparki końcowej (wyparka drugiego stopnia).

Amoniak i kwas azotowy(V) po uprzednim ogrzaniu za pomocą pary odlotowej z wyparki pierwszej do temperatury ok. 90°C, kierowane są do komory neutralizacyjnej wypełnionej pierścieniami Raschiga, pracującej pod ciśnieniem 10 atm. Podczas reakcji temperatura wzrasta do ok. 190°C. Roztwór z reaktora za pomocą zaworu redukcyjnego przechodzi do komory odparowania (5,5 atm.), w której następuje zatężenie ługu za pośrednictwem ciepła reakcji do stężenia ok. 74% (pierwsze wykorzystanie ciepła reakcji). Opary z wyparki pierwszego stopnia są kierowane, po wykropleniu porwanej cieczy, do przestrzeni międzyrurowej wyparki drugiego stopnia. Roztwór z wyparki pierwszego stopnia jest kierowany do dolnej części wyparki drugiego stopnia, gdzie następuje zatężenie ługu do stężenia ok. 98% (drugie wykorzystanie ciepła reakcji). W drugiej wyparce utrzymuje się lekkie podciśnienie wytwarzane za pomocą pompy próżniowej i skraplacza barometrycznego. Tak otrzymany roztwór kierowany już jest do granulacji.

Podczas opracowywania tej instalacji stawiano nacisk głównie na możliwości przerobu niżej procentowego kwasu przy równoczesnym otrzymaniu roztworu wysokoprocentowego.

Neutralizator Stengela

Proces neutralizacji przebiega w temperaturze od 200 do 240°C na wypełnieniu reaktora, przy niewielkim nadmiarze amoniaku (Rys. 24). Otrzymany produkt przechodzi do górnej części separatora, w której następuje oddzielenie pary od produktów. Tak otrzymany produkt zrasza wypełnienie dolnej części separatora, w której następuje dalsze odparowanie roztworu kosztem ciepła powietrza nagrzanego do temperatury ok. 205°C, wdmuchiwanego pod wypełnienie separatora. Azotan(V) amonu odbierany z aparatu zawierający tylko ok. 2 do 0,2% wody jest kierowany do zbiornika pośredniego, z którego można go bezpośrednio poddawać granulacji.



Rys. 24. Reaktor i separator wchodzący w skład instalacji Stengela: 1 - reaktor, 2 - separator, 3 - oddzielacz kropel, 4 - termoelementy [2,3,26].

Metoda ta jest znacznie prostsza niż wszystkie poprzednie rozwiązania, gdyż pozwala na otrzymanie stężonego AA w jednym ciągu operacyjnym, co w znacznym stopniu zwiększa bezpieczeństwo podczas pracy instalacji.

Zalety aparatury tego typu:

- wielofunkcyjność aparatury (w jednym aparacie zachodzi neutralizacja, odparowanie wstępne i końcowe),
- minimalizacja aparatury przy tych samych mocach produkcyjnych,

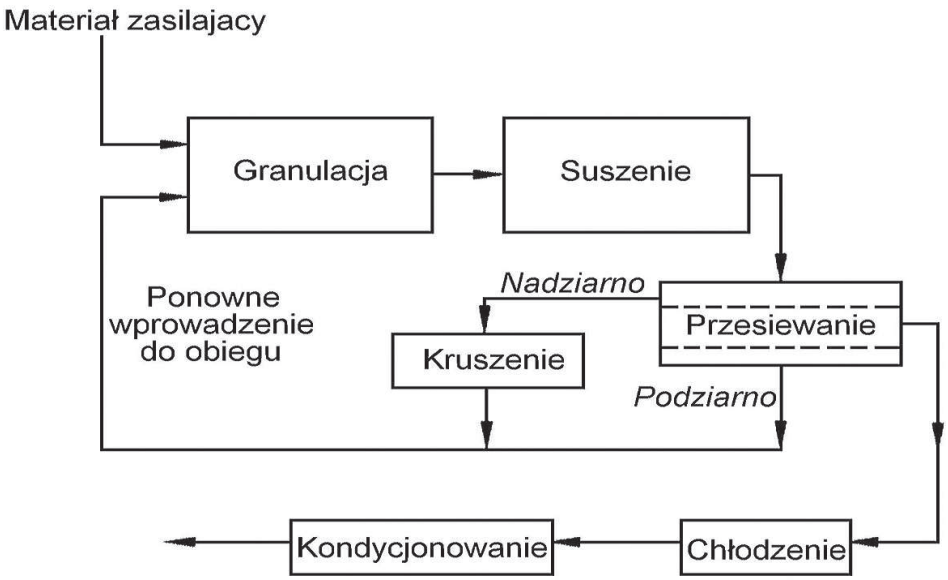
- małe nakłady inwestycyjne na aparaturę pomocniczą (w porównaniu do innych metod),
- bezpieczeństwo pracy (małe ilości produktu w aparaturze podczas trwania procesu),
- obniżenie kosztów produkcji.

Duże wymagania stawiane instalacjom ciśnieniowym pod względem konstrukcyjnym oraz ich skomplikowana obsługa, doprowadziły do tego, że za bardziej opłacalne uważa się dziś instalacje pracujące pod ciśnieniem zbliżonym do atmosferycznym, oczywiście z wykorzystaniem energii reakcji do zatężania roztworu.

3.11. Metody granulacji stopu saletry amonowej

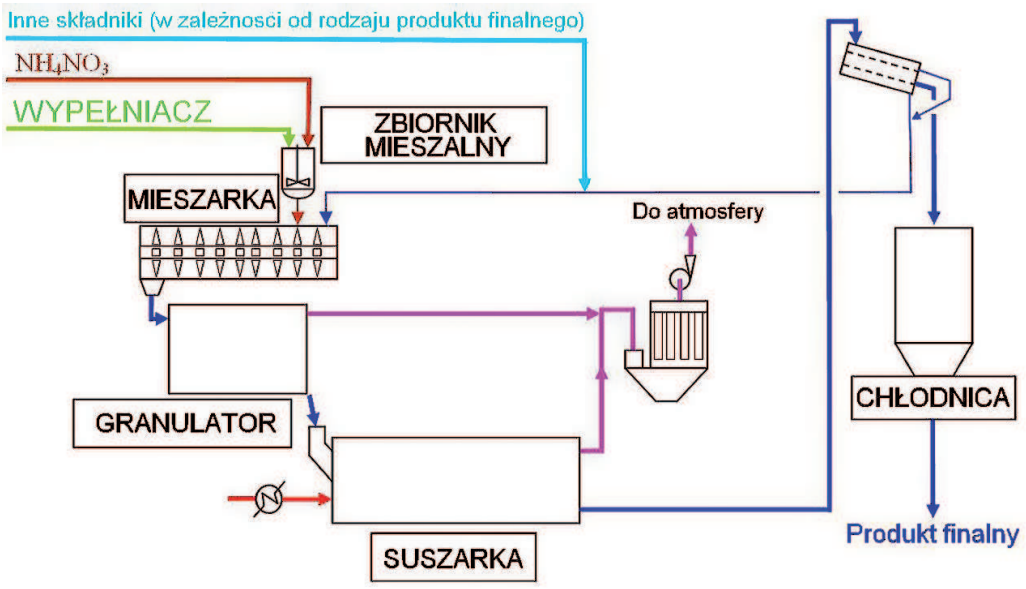
Znane są różne metody granulacji AA, z których najczęściej stosowane i rozpowszechnione są granulacja wieżowa i granulacja mechaniczna [30-33].

Ogólny schemat pętli granulacyjnej przedstawiono na poniższym rysunku (Rys. 25) [34].



Rys. 25. Schemat pętli granulacyjnej [34].

Inną propozycją jest rozwiązanie zaprezentowane poniżej (Rys. 26) [35].

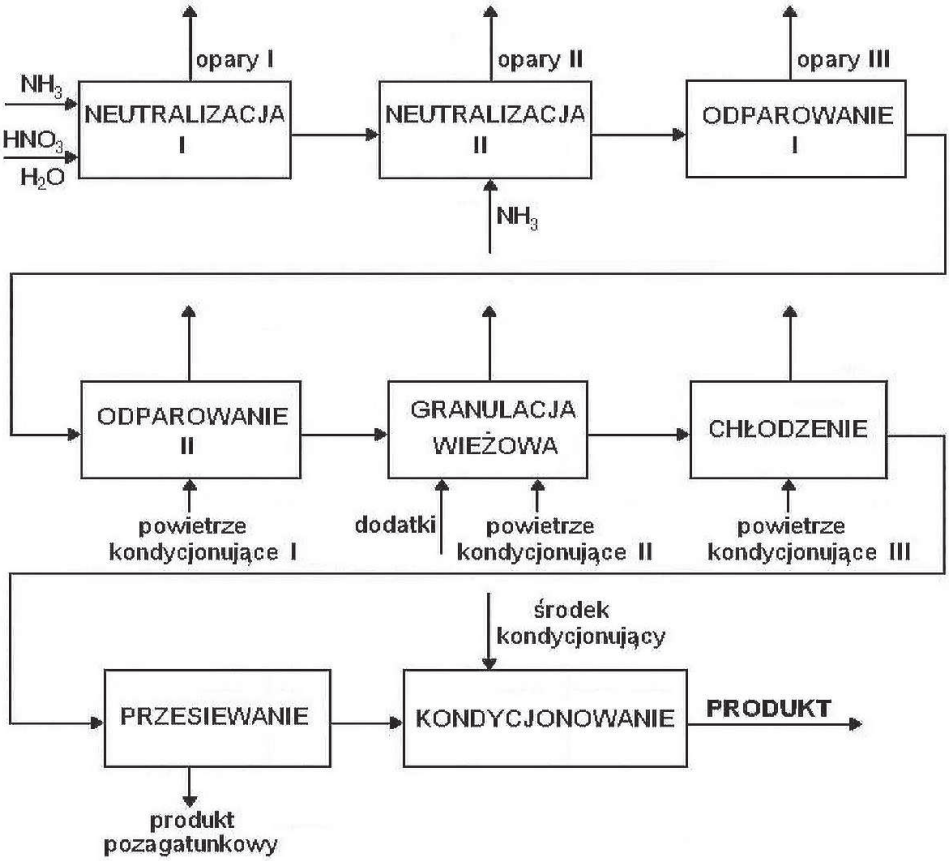


Rys. 26. Schemat granulacji nawozów sztucznych francuskiej firmy Ceamag [35].

Przedstawiony schemat ogólny może być wykorzystany do produkcji granulowanego AA lub innych nawozów sztucznych z jego udziałem.

Granulacja wieżowa

Granulacja wieżowa (*prilling*) polega na zestalaniu kropel wytworzonych ze stopu AA (ewentualnie stopu z różnymi dodatkami) opadających w przeciwprądzie do kondycjonowanego powietrza w wieży granulacyjnej. Urządzenia do wytwarzania kropel stopu AA mogą być różnego typu tj.: stacjonarne (np. dysze rozbryzgowe) i rotacyjne (np. wibrogranulatory). Uproszczony schemat ciągu produkcji nawozów z wykorzystaniem granulacji wieżowej przedstawiono poniżej (Rys. 27).



Rys. 27. Uproszczony schemat ciągu głównego produkcji nawozów typu AA i saletrzaka - granulacja wieżowa [30].

Granulacja mechaniczna

Granulacja mechaniczna nawozów saletrzanych może odbywać się w urządzeniach różnego typu tj.:

- w granulatorze bębnowym,
- w granulatorze talerzowym,
- w granulatorze fluidalnym,
- w mieszalniku dwuwałowym.

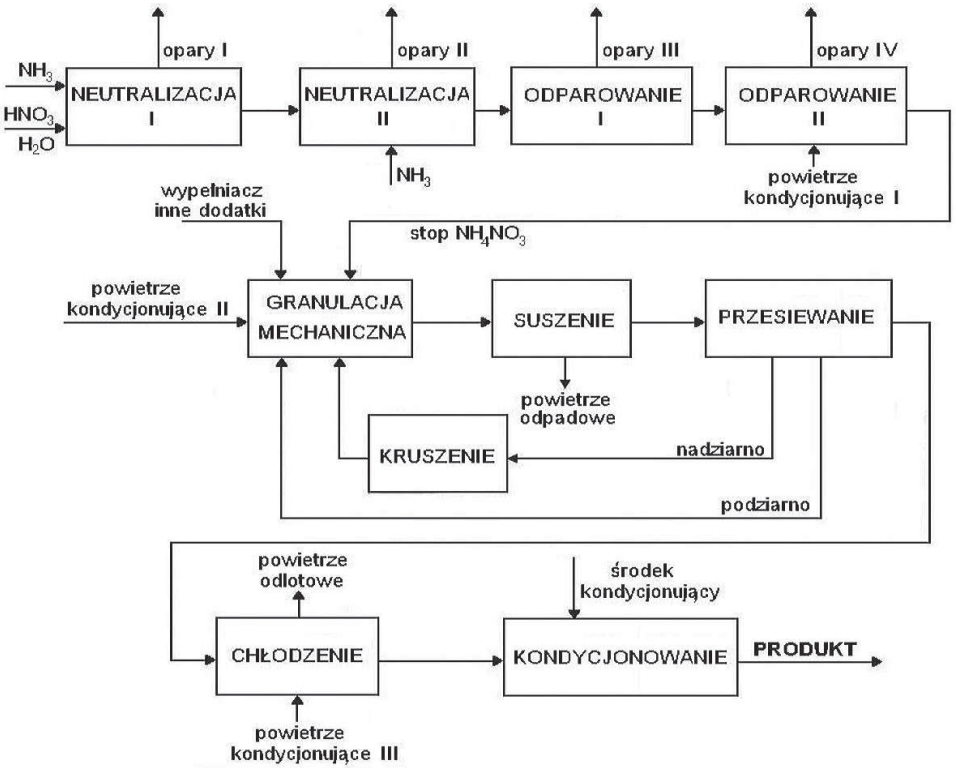
Praca tych urządzeń jest oparta głównie na zasadzie nawarstwiania (aglomeracji) stopu saletry amonowej na wprowadzanym do granulatora „nawrocie" lub cząsteczkach stałych surowców (komponentów).

Obydwa przedstawione wyżej sposoby granulacji wykorzystują stop saletry amonowej (ewentualnie z dodatkami) o różnych stężeniach. W przypadku granulacji wieżowej stop saletry powinien zawierać nie więcej niż 1% wody, a w przypadku granulacji mechanicznej zawartość

wody w nie powinna przekraczać 8%. Zawartość wody w stopie wpływa znacząco na bezpieczeństwo produkcji. Roztwór AA do granulacji wieżowej w celu odpowiedniego zatężenia, w końcowym etapie odparowania musi być ogrzany do temperatury 180°C. W takich warunkach pracy rozkład AA przebiega znacznie szybciej niż podczas przygotowania roztworu do granulacji mechanicznej (150-160°C).

Instalacje produkujące granulowany AA metodą wieżową są bardziej uciążliwe dla środowiska i dają produkty o gorszej jakości niż instalacje z mechanicznym sposobem granulacji.

Nawozy proste lub z niewielkimi ilościami innych substancji (komponentów) wytwarza się przez rozbryzgiwanie stopu, czyli metodami wieżowymi, natomiast nawozy złożone (większa ilość komponentów lub mieszanina stopu ze stałymi składnikami) wytwarza się prawie zawsze metodami mechanicznymi czyli przez aglomeracje (nawarstwianie). Wytwórnie te są tak projektowane, żeby w tej samej instalacji można wytwarzać różnego typu nawozy wieloskładnikowe. Uproszczony schemat ciągu produkcji nawozów z wykorzystaniem granulacji mechanicznej przedstawiono na rysunku 28.



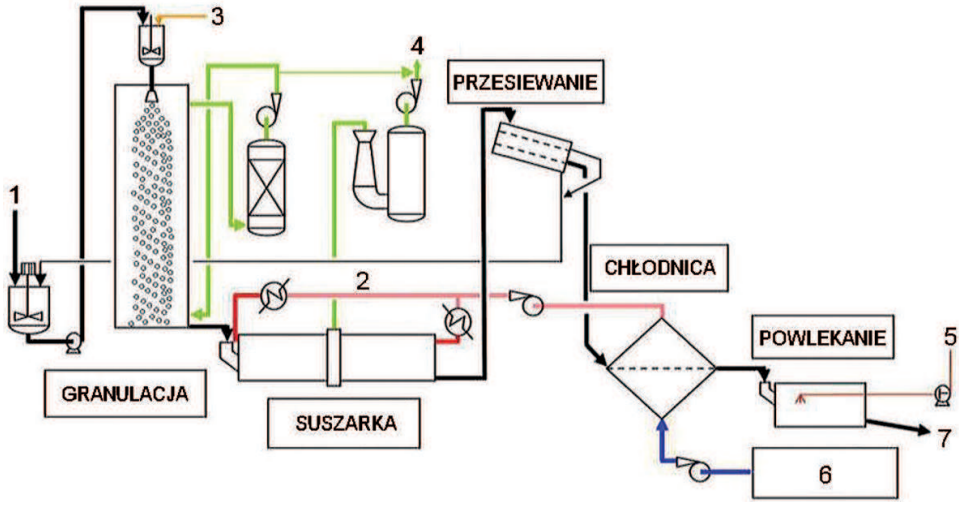
Rys. 28. Uproszczony schemat ciągu głównego produkcji nawozów typu AA i saletrzak - granulacja mechaniczna [30].

3.11.1. Granulacja wieżowa

Granulacja wieżowa polega na zestaleniu się kropel roztworu opadających w przeciwprądzie do unoszącego się powietrza. Stosowane systemy granulacji mogą się różnić [28,31-33]:

- wysokością wieży,
- urządzeniami do wytwarzania kropel roztworu,
- urządzeniami do odbierania produktu,
- urządzeniami do oczyszczania powietrza,
- urządzeniami do ochładzania powietrza.

Poniżej zamieszczony jest schemat wieży granulacyjnej z zamkniętym systemem cyrkulacji powietrza (Rys. 29) [35].

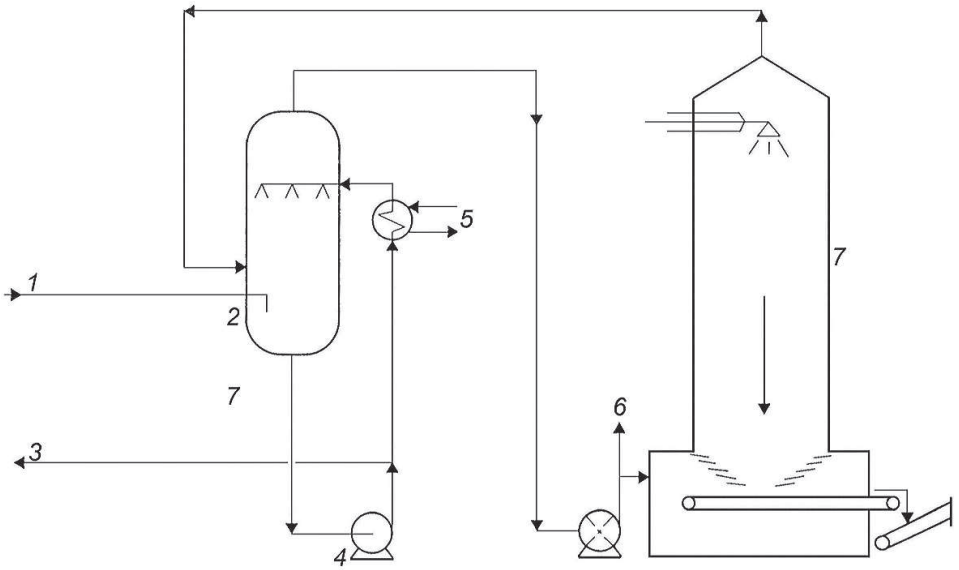


Rys. 29. Granulacja wieżowa wraz z systemem oczyszczania powietrza i dalszą obróbką otrzymanego produktu: 1 – stopiony AA, 2 – para wodna, 3 – modyfikator postaci kryształu, 4 – do atmosfery, 5 – środek przeciwzbrylający, 6 – klimatyzator, 7 – produkt końcowy [35].

Większość wież granulacyjnych starego typu pracuje bez cyrkulacji powietrza. Od dołu wieży zasysane jest świeże powietrze, które po spełnieniu swojej roli (zestaleniu kropel stopu) kierowane jest do specjalnych urządzeń czyszczących.

Firma ESPINDESA zaproponowała bardziej efektywne rozwiązanie (Rys. 30). Powietrze odbierane u szczytu wieży granulacyjnej poddawane jest oczyszczeniu i wychłodzeniu. Tak przygotowane powietrze zasysane jest przez wentylator, który ponownie kieruje je do wieży granulacyjnej. Powietrze oczyszczane i schładzane jest w skruberze zraszanym zimnym, rozcieńczonym roztworem AA. Cyrkulujący roztwór pod wpływem zanieczyszczonego powietrza (porwane drobiny AA) ulega zatężeniu. Część roztworu ulega ciągłemu odprowadzeniu, a na jego miejsce wprowadzana jest świeża porcja wody.

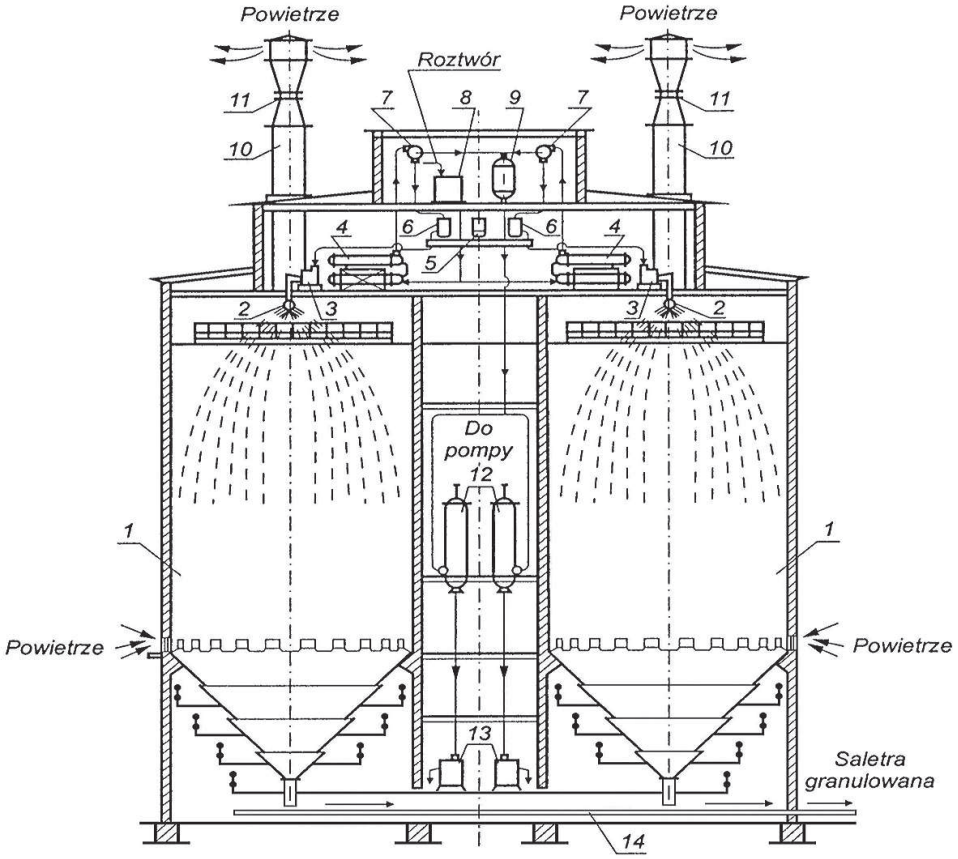
Takie rozwiązanie przynosi duże oszczędności w porównaniu do rozwiązań tradycyjnych, w których proces oczyszczania i chłodzenia był wykonywany w oddzielnych aparatach.



Rys. 30. Granulacja wieżowa wraz z systemem oczyszczania powietrza firmy ESPINDESA: 1 – woda, 2 – kolumna płuczkowa i chłodząca, 3 – sklarowana ciecz płuczkowa, 4 – pompa, 5 – woda chłodząca, 6 - wyciąg powietrza, 7 – dmuchawa, 8 – wieża granulacyjna [28].

Kropelki spadające w przeciwprądzie do wychłodzonego powietrza ulegają zestaleniu, opadają na przenośnik taśmowy lub urządzenie zgarniające, a następnie są kierowane do urządzeń chłodzących, sortujących i natryskujących preparatem antyzbrylającym. Tak otrzymane granulki są pakowane i przekazywane do indywidualnych odbiorców.

Poniżej przedstawiono schemat dwukomorowej wieży do granulacji AA z instalacją wyparną (Rys. 31).



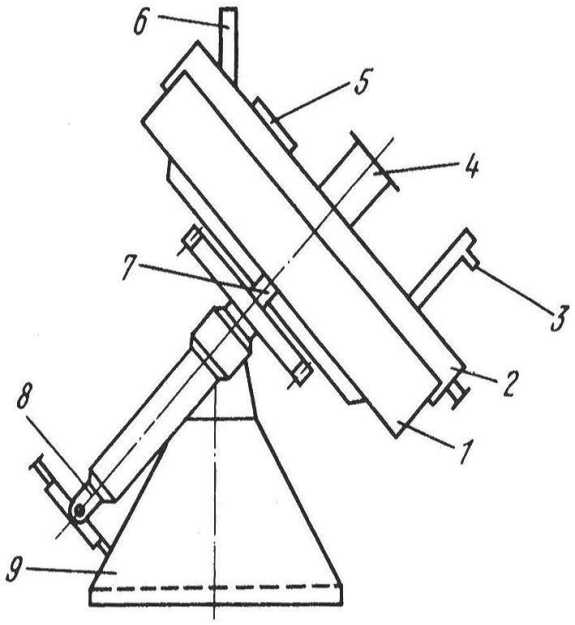
Rys. 31. Dwukomorowa wieża do granulacji AA z instalacją wyparną: 1 – komory wieży, 2 – dysze doprowadzające stop saletry, 3 – zbiornik stopu, 4 – wyparki, 5 – pośredni zbiornik stopu, 6 – zawory, 7,9 – separatory, zbiornik roztworu SA, 10 – kanały wyciągowe, 11 – wentylatory powietrza, 12 – skraplacze barometryczne, 13 – zbiorniki kondensatu, 14 – przenośnik granulatu [4].

3.11.2. Granulacja talerzowa

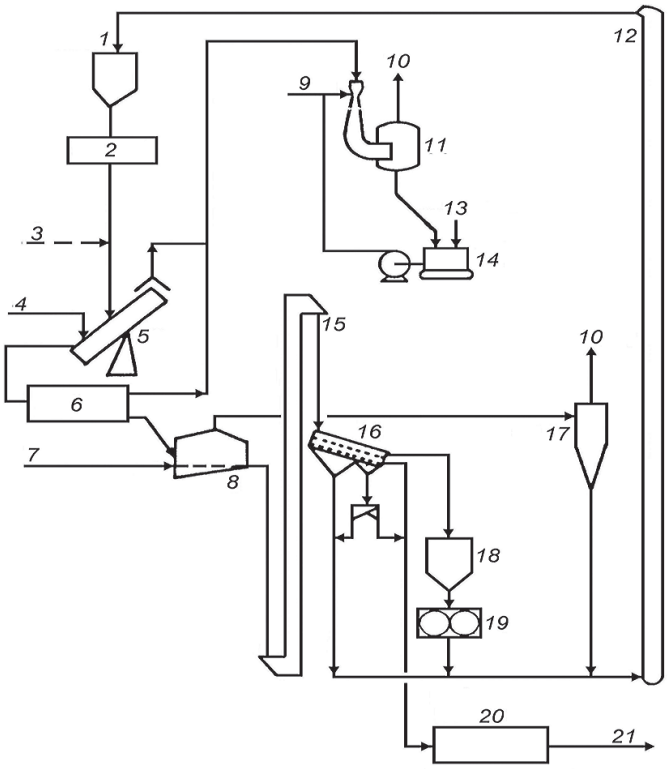
Granulator stanowi cylindryczny talerz (panwie), który obraca się wokół własnej osi, pochyło do pionu (kąt nachylenia wynosi 45-70^{o}; Rys. 32) [32,36]. Podczas obrotu talerza granule unoszą się do góry i przechodzą pod dyszami natryskowymi zasilanymi roztworem AA. Do granulatora podawany jest również nawrót, ewentualnie jakiegoś rodzaju wypełniacz. Proces granulacji w tego typu urządzeniach polega na nawarstwianiu (aglomeracji) gorącego roztworu rozpylanego przez dysze na chłodniejsze granulki unoszące się ku górze wraz z obrotem bębna. Po nawarstwieniu i wzroście granul w sposób ciągły opuszczają one talerz przetaczając się przez krawędź do bębna polerującego, w którym zostają w sposób mechaniczny zaokrąglone i wygładzone.

Metoda granulacji talerzowej pozwala wyprodukować granulki o różnych rozmiarach (od 4 do 8mm) i o dużej wytrzymałości.

Mankamenty i mała elastyczność metody wieżowej skłoniły w latach 70-tych ubiegłego wieku wielu producentów nawozów do poszukiwania innych metod granulowania nawozów azotowych. Firma Norsk Hydro rozwinęła metodę właśnie granulacji talerzowej (Rys. 33).



Rys. 32. Granulator talerzowy: 1 - talerz obrotowy, 2 - fartuch uszczelniający, 3 - dysza do podawania cieczy, 4 - króciec do usuwania pary, 5 - wziernik, 6 - króciec załadunkowy proszku, 7 - wał, 8 - mechanizm zmiany pochylenia talerza, 9 - rama [32].



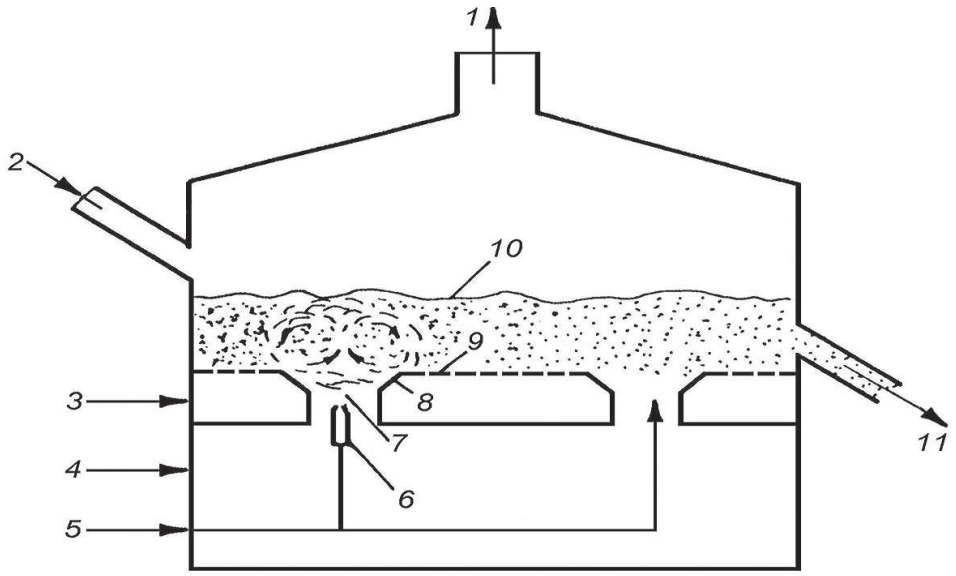
Rys. 33. Proces granulacji talerzowej firmy Norsk Hydro: 1 – zbiornik nawrotu, 2 – dozownik, 3 – dodatkowy materiał stały, 4 – stop, 5 – granulator talerzowy, 6 – bęben polerujący, 7 – powietrze chłodzące, 8 – chłodziarka, 9 – HNO_3, 10 – do atmosfery, 11 – skruber, 12 – przenośnik nawrotu, 13 – kondensat technologiczny, 14 – zbiornik kondensatu, 15 – przenośnik zasilający sito, 16 – sito, 17 – cyklon, 18 – zbiornik nadziarna, 19 – kruszarka, 20 – system otoczkujący (opcjonalnie), 21 - produkt [36].

Metoda granulacji talerzowej pozwala na produkcję granulatów o dużej wytrzymałości i zróżnicowanym rozmiarem granul [36].

3.11.3. Granulacja fluidalna

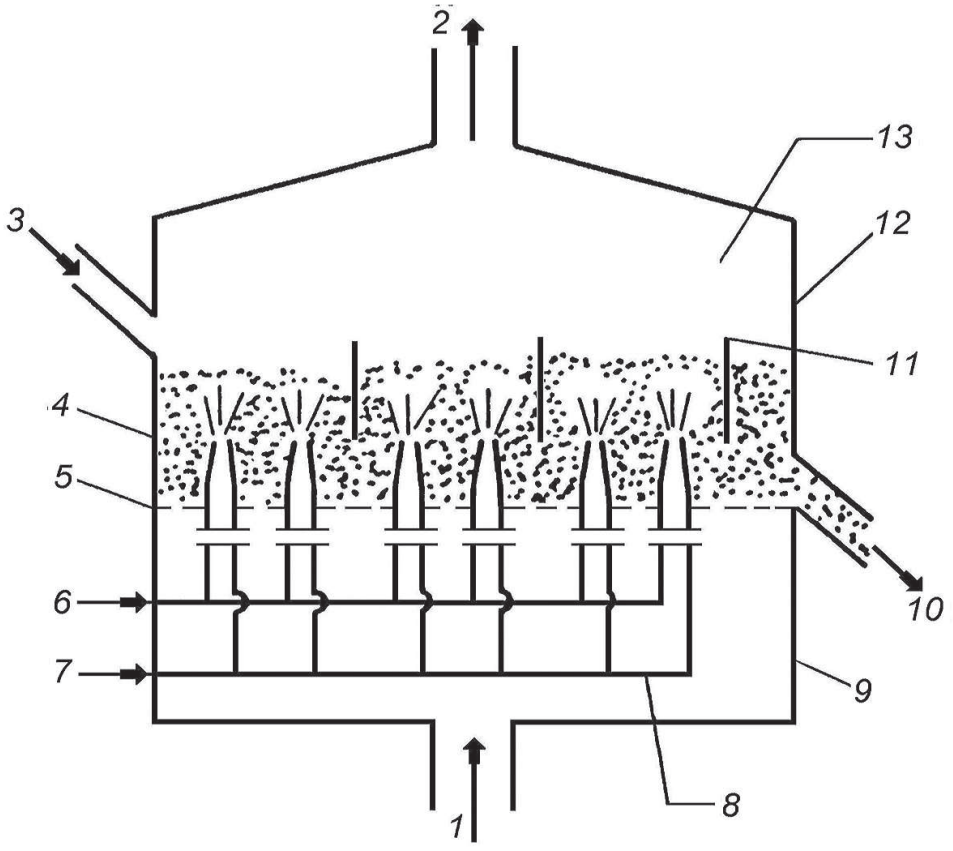
Ten typ granulacji (Rys. 34) polega głównie na rozpryskiwaniu roztworu lub stopu na utrzymującą się warstwę fluidalną, którą następnie się chłodzi wprowadzanym pod złoże powietrzem [33,36].

Na warstwę stałego produktu będącego w rozrzedzonej warstwie fluidalnej natryskiwany jest roztwór AA. Tworzenie granul polega na nawarstwianiu roztworu na cząsteczki nawrotu, ewentualnie jakiegoś innego czynnika stałego. W miarę przesuwania się złoża następuje wzrost granul poprzez ciągłą aglomerację.



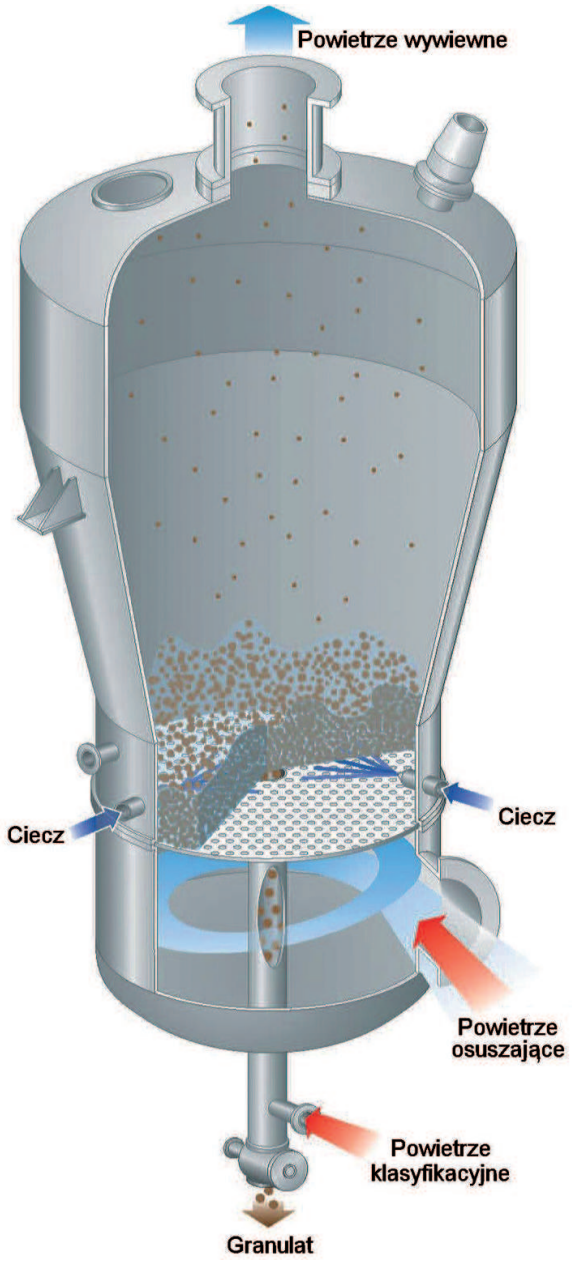
Rys. 34. Granulator fluidalny firmy MTC: 1 – powietrze odlotowe, 2 – wlot nawrotu, 3 – powietrze do fluidyzacji, 4 – powietrze do złoża fontannowego, 5 – stop/roztwór, 6 – dysza rozpylająca, 7 – strumień powietrza, 8 – stożek, 9 – płyta perforowana, 10 – złoże fluidalne, 11 – wylot granul [36].

Belgijska firma NSM udoskonaliła metodę granulacji w złożu fluidalnym (Rys. 35), której podstawą jest odpowiednie i równomierne rozpylenie stężonego roztworu na rozrzedzoną warstwę stałego produktu (nawrotu z ewentualnym dodatkiem).



Rys. 35. Granulator fluidalny firmy NSM: 1 – powietrze do fluidyzacji, 2 – powietrze odlotowe, 3 – wlot nawrotu, 4 – dysza rozpylająca, 5 – płyta perforowana, 6 – rozwór, 7 – powietrze do rozpylania, 8 – kolektor wtryskowy, 9 – obudowa dolna, 10 – wylot granul, 11 – przegrody, 12 – obudowa górna, 13 – przestrzeń rozdzielająca [36].

Schemat poglądowy granulatora fluidalnego niemieckiej firmy Allgaier przedstawiono na poniższym rysunku (Rys. 36) [37].



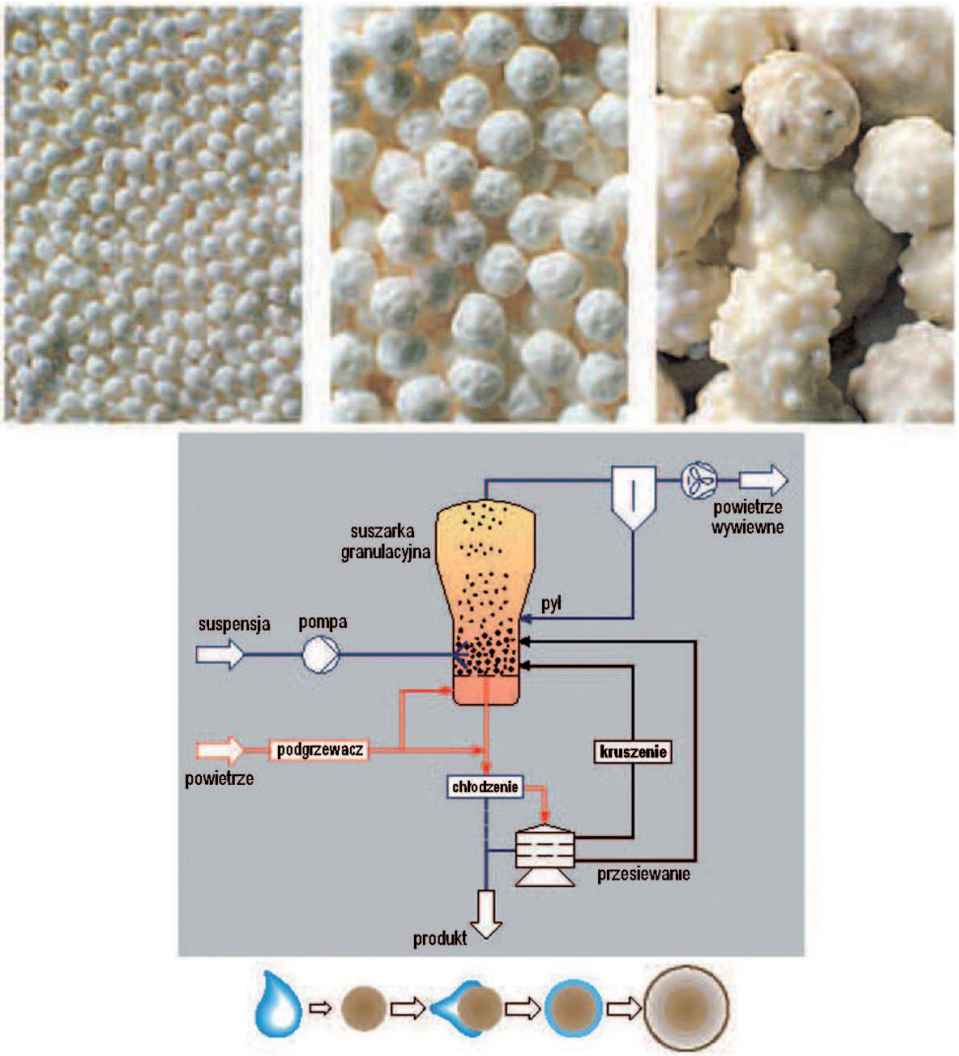
Rys. 36. Schemat granulatora fluidalnego firmy Allgaier [37].

Na kolejnym rysunku (Rys. 37) przedstawiono uproszczony schemat otrzymywania granulowanego produktu metodą granulacji fluidalnej.

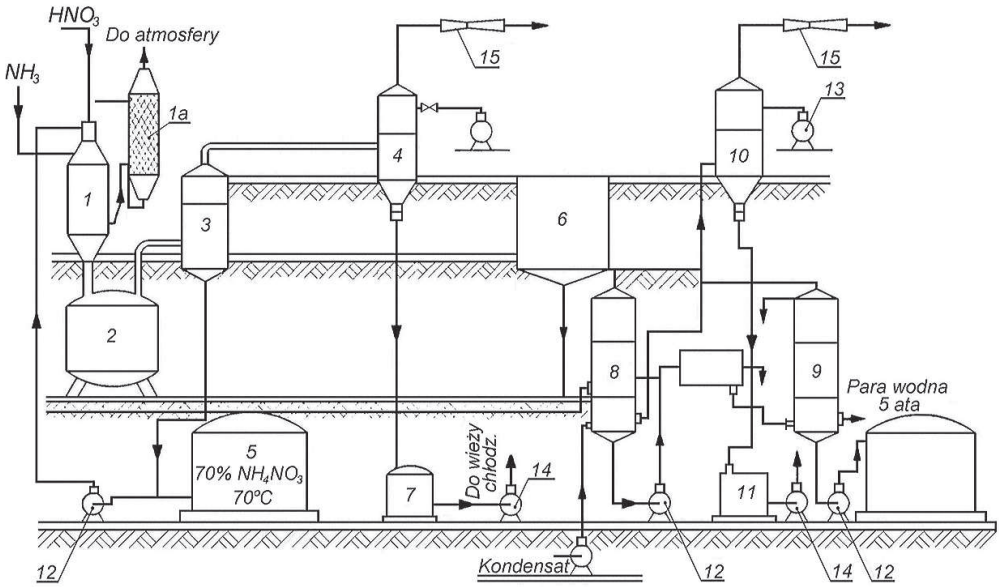
3.11.4. Granulacja bębnowa

Granulator bębnowy jest obracającym się wokół własnej osi cylindrem poziomym lub pochylonym pod kątem 1-3° w kierunku wylotu gotowego produktu (Rys. 38) [2,32].

Mechanizm tworzenia i wzrostu granulek w bębnowym granulatorze jest analogiczny jak w przypadku granulatorów ze złożem fluidalnym. Roztwór jest natryskiwany na powierzchnie opadających w płaszczyźnie cząsteczek.



Rys. 37. Uproszczony schemat granulacji fluidalnej [37].

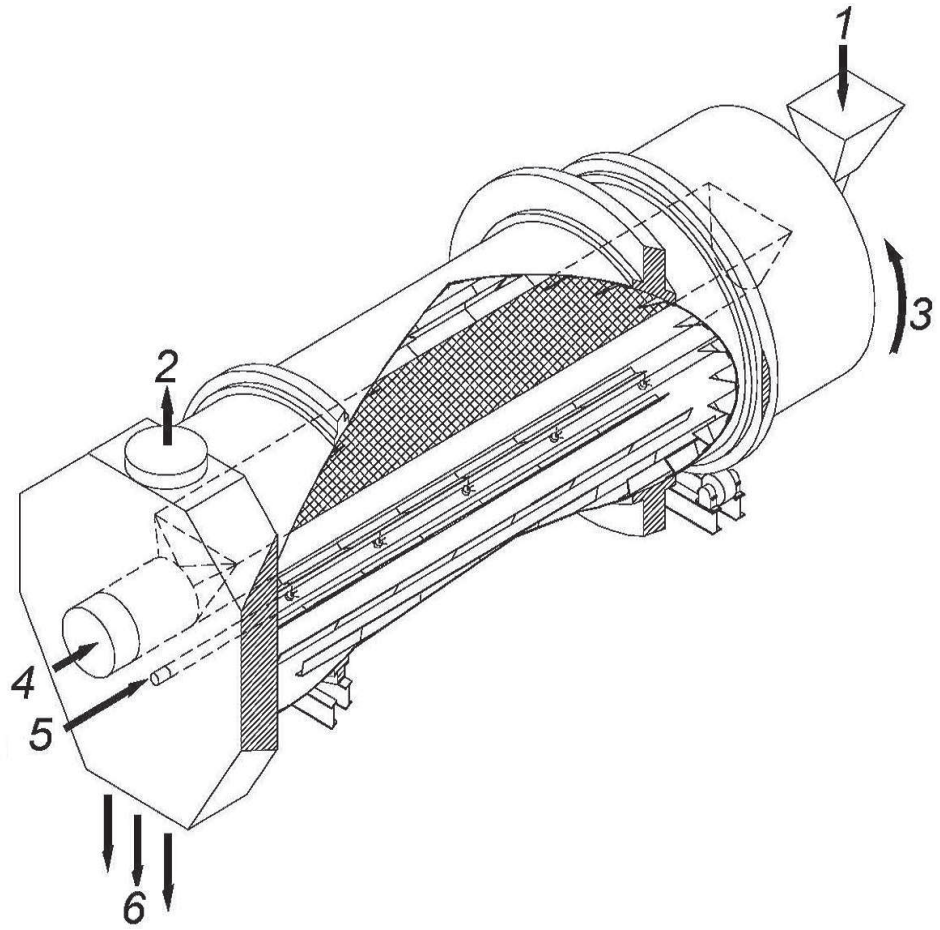


Rys. 38. Granulator bębnowy technicznego azotanu(V) amonu w zakładach Leuna: 1 - podgrzewacz powietrza, 2 - suszarka obrotowa z granulacją rozbryzgową, 3 - sita wibracyjne, 4 - bęben chłodzący, 5 - zbiornik, 6 - skruber, 7 - wentylator, 8 - podnośnik, 9 - waga, 10 - workownica, 11 - przenośnik gotowego produktu [2].

Granulacja AA prowadzona w zakładach Leuana odbywa się w obrotowym bębnie spełniającym równocześnie role suszarki. Bęben przy wlocie posiada dysze rozprowadzającą gorący roztwór (o temperaturze 135°) AA za pomocą strumienia ogrzanego powietrza. Produkt odbierany z granulatora poddawany jest sortowaniu i chłodzeniu.

3.11.5. Granulacja fluidalno-bębnowa

Granulator bębnowo-fluidalny jest połączeniem granulatora bębnowego ze złożem fluidalnym (Rys. 39).



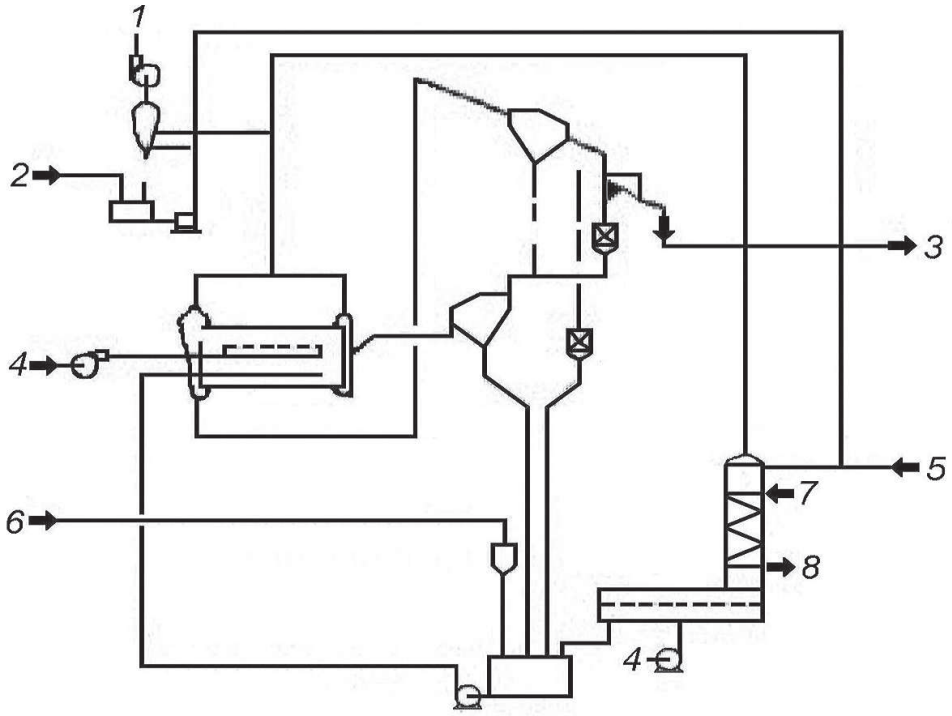
Rys. 39. K-T granulator bębnowo-fluidalny: 1 - zasilanie nawrotu, 2 - wylot powietrza, 3 - kierunek obrotu, 4 - wlot powietrza, 5 - zasilanie roztworem, 6 - wylot gotowego produktu [38].

Granulator stanowi bęben cylindryczny obracający się wokół własnej osi, w wewnątrz którego umieszczone jest „fluidyzacyjne łóżko", przez które wdmuchiwane jest powietrze. Granulator w sposób ciągły zasilany jest podziarnem i zmielonym nadziarnem. Nawrót wraz z zarodkami kryształów podrywane są z dna granulatora przez przegrody obracającego bębna i opadają na złoże fluidalne, gdzie następuje chłodzenie i zestalanie nawarstwionego uprzednio stopu AA. Tak zestalone granule przesypują się z powrotem na dno bębna. W trakcie tego przesypywania następuje natryskiwanie granul świeżą porcją roztworu. Cykl jest tak długo powtarzany aby osiągnąć odpowiedni rozmiar granul.

Firma Kaltenbach-Thuring zaprojektowała i zbudowała instalacje granulacji z wykorzystaniem granulatora bębnowo-fluidalnego na zlecenie Petrokemija Kutina (Chorwacja, Rys. 40).

Roztwór AA o stężeniu 95%, mieszany z roztworem cyrkulacyjnym częściowo odtłaczanym ze skrubera, poddawany jest zatężeniu do stężenia ok. 99,3%. Tak przygotowany roztwór AN po ewentualnym wprowadzeniu wypełniacza rozpryskiwany jest w granulatorze. Produkt otrzy-

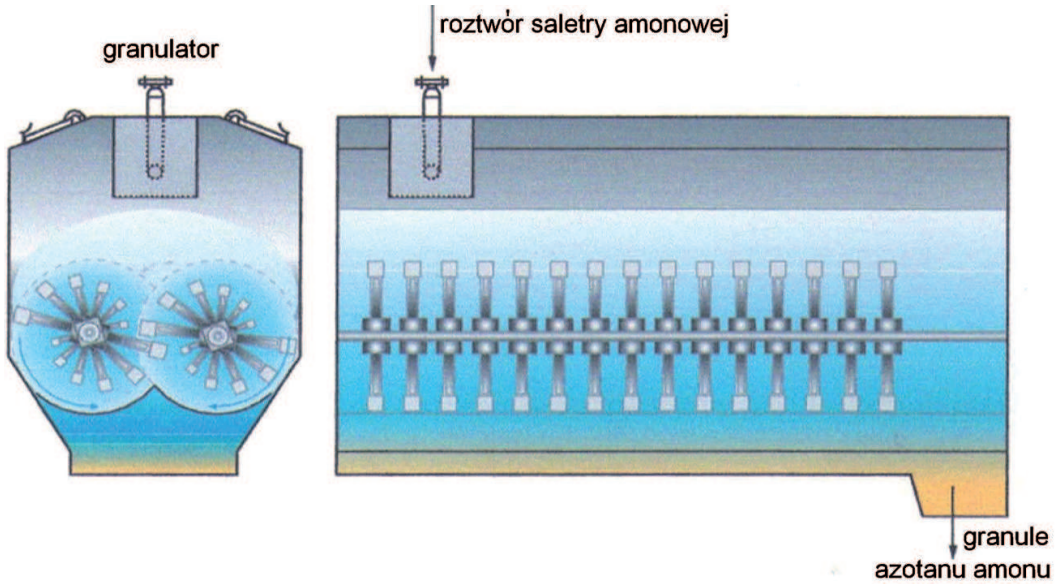
many z granulatora poddawany jest sortowaniu, chłodzeniu i natryskiwaniu preparatem antyzbrylającym.



Rys. 40. Schemat granulacji bębnowo-fluidalnej firmy Kaltenbach-Thuring: 1 - powietrze oczyszczone do atmosfery, 2 - woda, 3 - gotowy produkt, 4 - powietrze, 5 - 95% roztwór azotanu(V) amonu, 6 - wypełniacz, 7 i 8 - para [38].

3.11.6. Granulacja w mieszalniku dwuwałowym

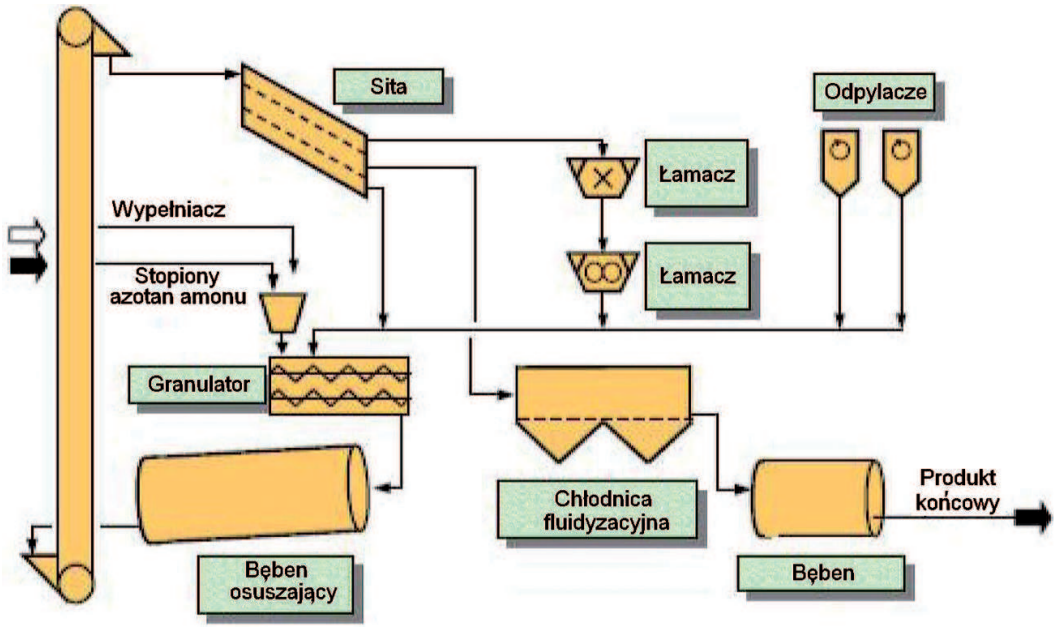
Wysoką jakość produktów charakteryzuje sięinstalacja granulacji mechanicznej na licencji firmy Krupp Uhde. Podstawowym aparatem jest granulator dwuwałowy współpracujący bezpośrednio z obrotową suszarką, której pierwsza część spełnia rolę bębna granulacyjnego (Rys. 41) [28,29,39].



Rys. 41. Schemat mieszarki firmy Uhde wykorzystywanej do produkcji granulowanego AA [29].

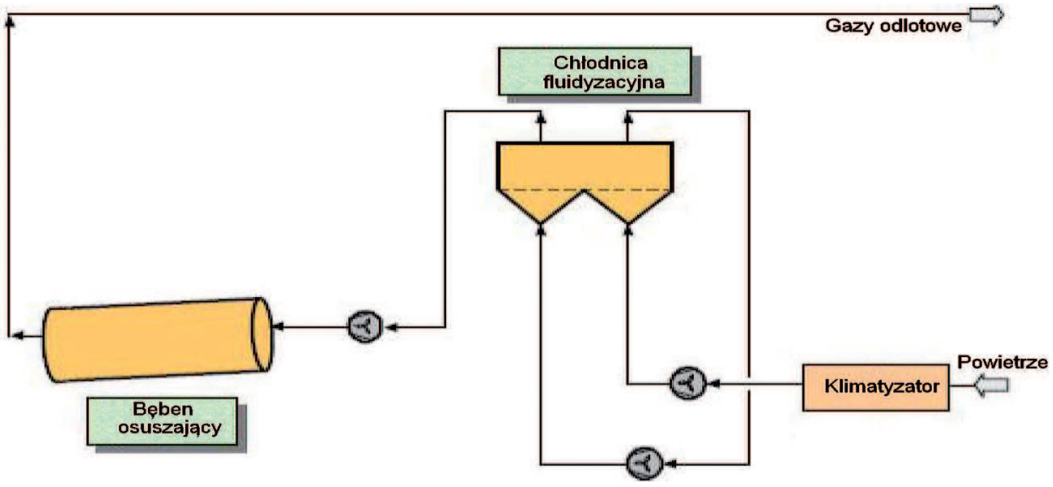
Granulator dwuwałowy firmy Uhde jest urządzeniem w kształcie koryta, wewnątrz którego znajdują się dwa wały wyposażone w łopaty ścinające obracające się w kierunku na zewnątrz aparatu. W wyniku rotacji produkt z dna koryta porywany jest ku górze i utrzymywany w wierzchniej warstwie granul.

Roztwór AA przed wprowadzeniem do granulatora mieszany jest z wypełniaczem lub dodatkami (Rys. 42). Tak przygotowana mieszanina (ewentualnie sam azotan(V) amonu) wprowadzana jest do granulatora wraz z „nawrotem".



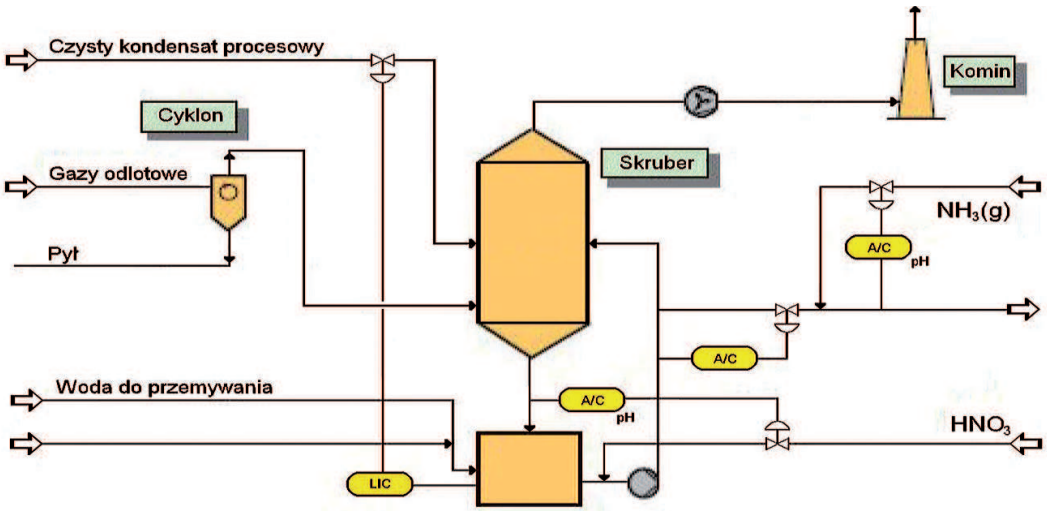
Rys. 42. Schemat technologiczny granulacji firmy Uhde [39].

Proces granulacji polega na nawarstwianiu (aglomeracji) roztwory na zarodkach kryształów lub na cząsteczkach stałych. Gorące, wilgotne ziarenka przesypują się do bębna suszącego, w którym następuje ostateczne odparowanie wody z granulek za pomocą gorącego powietrza. Poza wymienionymi właściwościami bębna służy on również do ostatecznego nadania kształtu granul poprzez delikatne ocieranie. Wysuszone granule przesiewane są na sitach, chłodzone i natryskiwane preparatem antyzbrylającym. Podziarno i zmielone nadziarno zawracane jest do granulatora. Chłodzenie otrzymanego gotowego produktu odbywa się w chłodziarce fluidalnej za pomocą kondycjonowanego powietrza (Rys. 43).



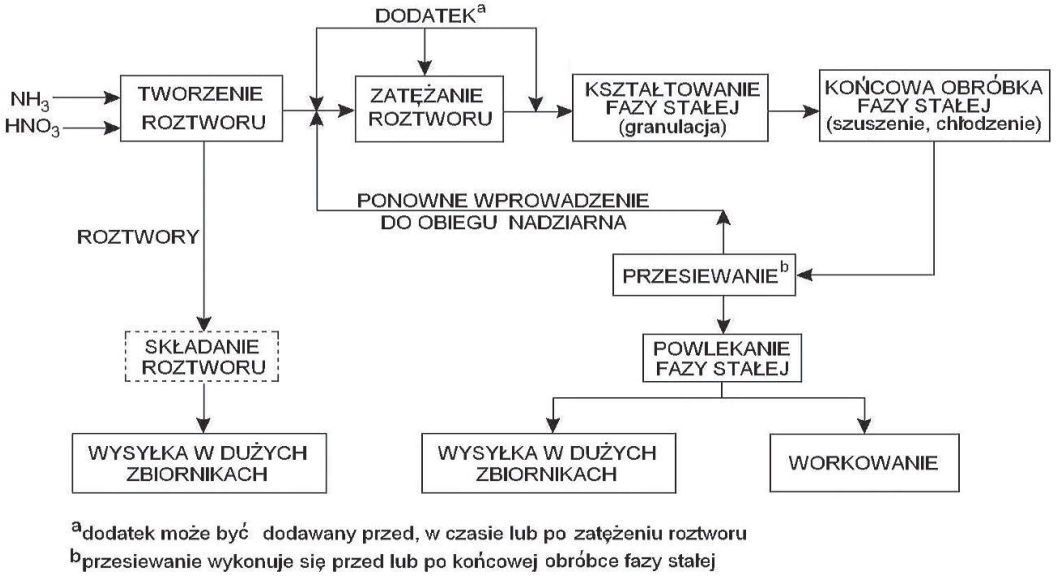
Rys. 43. Obieg powietrza w procesie firmy Uhde [38].

Czynnik chłodzący po przejściu przez wielostopniową chłodziarkę ulega ogrzaniu po czym jest wykorzystywany w bębnie suszącym. Taki obieg powietrza zapewnia zmniejszenie energii, która jest potrzebna do ogrzania powietrza przed wprowadzeniem do bębna suszącego, jak również zmniejsza ilość powietrza wykorzystanego w procesie, które należy oczyścić (Rys. 44).



Rys. 44. Układ oczyszczania powietrza w procesie firmy Uhde [39].

Większość pyłów porwanych przez powietrze jest usunięta w cyklonach i zawrócona do granulatora. Powietrze opuszczające cyklony zawiera jednak jeszcze porwany amoniak i bardzo drobne cząsteczki AA. Aby normy środowiskowe były zachowane powietrze takie należy poddać głębokiemu oczyszczeniu w skruberze za pomocą cyrkulującego kwaśnego rozcieńczonego roztworu AA. Roztwór w trakcie cyrkulacji ulega zatężeniu i dlatego jest on ciągle kierowany do wyparki, a na jego miejsce wprowadzana świeża porcja wody. System taki pozwala na dokładne oczyszczenie powietrza użytego w tego typu instalacji.



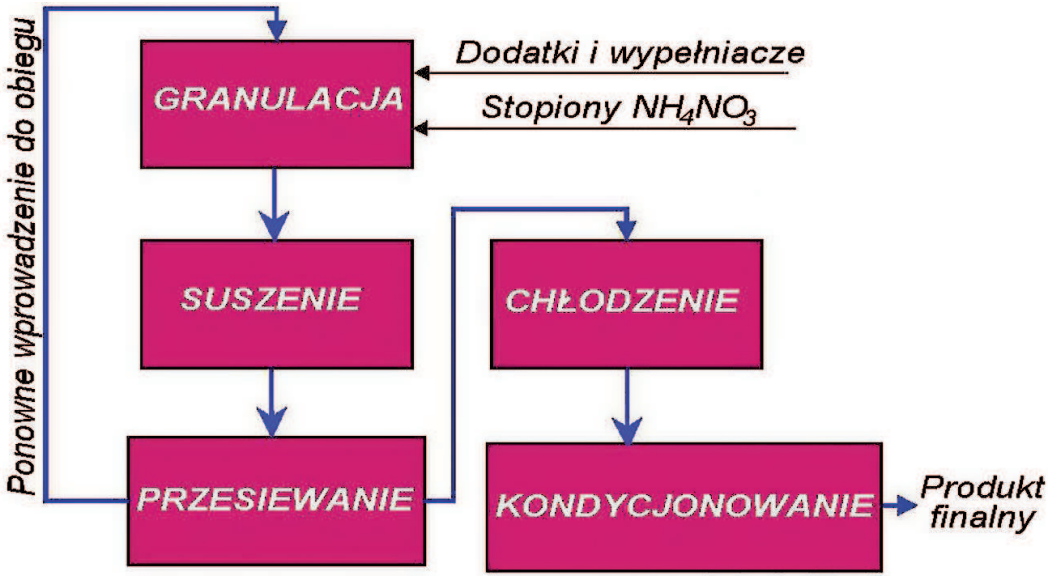
Rys. 45. Operacje związane z produkcją AA [40].

Granulowanie nawozów metodą wieżową, po wielu latach bezwzględnej dominacji, znajduje w chwili obecnej konkurencję w postaci oferty innych metod granulowania, dających produkty jakościowo lepsze i pozwalających na skuteczniejsze opanowanie podstawowego mankamentu procesów granulacji, jakim jest zrzut znacznych ilości pyłów do atmosfery [36].

Na schemacie przedstawiono podstawowe operacje związane z produkcją AA (Rys. 45) [40].

Jako konkurencyjne metody granulowania nawozów azotowych należy wymieni granulowanie w złożu fluidalnym, granulację talerzową oraz granulację bębnowo-fluidalną [36]. Wszystkie wymienione metody pozwalają na wykorzystanie części ciepła krystalizacji produktu granulowanego do odparowania pozostałej w stopie soli nawozowej wody. Dzięki temu można również zmniejszyć ilość powietrza niezbędnego do schłodzenia produktu końcowego [36].

Schemat zaprezentowany poniżej (Rys. 46) przedstawia diagram blokowy granulacji.



Rys. 46. Diagram blokowy granulacji [39].

4. Technologia stosowana w Z.A. „Puławy" S.A.

Technologia produkcji saletry amonowej granulowanej stosowana w Zakładach Azotowych „Puławy" S.A. jest oparta na licencji francuskiej firmy KALTENBACH.

Technologia produkcji roztworu saletrzano-mocznikowego (RSM) została zaprojektowana przez Biuro Projektów Zakładów Azotowych „Puławy" [41].

4.1. Zdolność produkcyjna

Projektowa zdolność produkcyjna instalacji saletry amonowej granulowanej wynosi 3345 t/d, (1 103 850 t/r). W skład instalacji wchodzą trzy jednostki o tej samej zdolności produkcyjnej.

Po uruchomieniu produkcji nawozu płynnego (roztwory saletrzano-mocznikowego tzw. RSM) zdolność produkcyjna instalacji wynosi:

granulowanej saletry amonowej - 2230 t/d, (735 900 t/r),

roztwór saletrzano-mocznikowy (RSM) 32% N - 2480 t/d, (818 400 t/r).

Dane te są zestawione przy wykorzystaniu jednej jednostki produkcyjnej dla potrzeb RSM, a dwóch pozostałych dla potrzeb granulowanej saletry amonowej.

Istnieją możliwości dostosowania produkcji do zapotrzebowania na dany rodzaj nawozu [41].

4.2. Licencjodawca i pierwsze uruchomienie

Instalacja produkcji saletry amonowej granulowanej zbudowana została przez firmę VŐEST i uruchomiona w listopadzie 1967 roku. Produkcja roztworu saletrzano-mocznikowego (RSM) została uruchomiona w grudniu 1989 r. [41].

4.3. Wymagania jakościowe wytwarzanych produktów

Obowiązujące normy dla saletry amonowej:

Tabela 5. Dokument normalizacyjny: Polska Norma PN-C-87054:2000 [41].

Lp.	WYMAGANIA	
1	Zawartość azotu całkowitego, [%]	36±0,600
2	Zawartość składników palnych w przeliczeniu na węgiel (C), [%] nie więcej niż	0,200
3	Zawartość chloru w postaci chlorków (Cl), [%] nie więcej niż	0,020
4	Zawartość miedzi (Cu), [%] nie więcej niż	0,001
5	Straty suszenia w temperaturze (105±3°C), [%] nie więcej niż	0,500
6	Retencja oleju po dwóch cyklach termicznych w temperaturze od 25 °C do 50 °C, [%] nie więcej niż	4,000
7	pH roztworu wodnego, co najmniej	4,500
8	Skład ziarnowy: Przesiew przez sito o wymiarze boku oczek kwadratowych: - 1,0 mm, [%] nie więcej niż - 0,5 mm, [%] nie więcej niż	 5,000 3,000
9	Sypkość, [%] co najmniej	92,000

Obowiązujące normy dla roztworu saletrzano-mocznikowego (RSM):

W zależności od zawartości azotu całkowitego rozróżnia się trzy rodzaje roztworu saletrzano-mocznikowego:

- 28 – o zawartości azotu całkowitego 28%,
- 30 – o zawartości azotu całkowitego 30%,
- 32 – o zawartości azotu całkowitego 32%.

Dokument normalizacyjny - Warunki Techniczne: WT-2005/ZA-26 (Tabela 6).

Tabela 6. Dokument normalizacyjny: Warunki Techniczne WT-2005/ZA-26 [41].

Lp.	RODZAJ	RSM 28	RSM 30	RSM 32
1	Zawartość azotu całkowitego,[%]	28±0,60	30±0,60	32±0,60
2	Zawartość sumy azotu amonowego i azotanowego(III), [%]	14±0,60	15±0,60	16±0,60
3	Zawartość azotu amidowego, [%]	dopełnienie	dopełnienie	dopełnienie
4	Gęstość w temperaturze 20°C, [kg/dm^3]	1,28±0,01	1,30±0,01	1,32±0,01
5	pH roztworu w granicach	7±0,50	7±0,50	7±0,50
6	Zawartość biuretu, [%], nie więcej niż	0,50	0,50	0,50

4.4. Wskaźniki zużycia surowców i mediów energetycznych

Projektowe wskaźniki zużycia surowców i mediów energetycznych na wyprodukowanie 1 tony granulowanego azotanu(V) amonu:

Amoniak	- 225 kg
Kwas azotowy(V)	- 811 kg
Energia elektryczna	- 16,5 kWh
Para 1,4 MPa	- 160 kg

Projektowe wskaźniki zużycia surowców i energii elektrycznej na wyprodukowanie 1 tony roztworu saletrzano-mocznikowego 32, (RSM-32):

Saletra amonowa	- 460 kg
Mocznik	- 360 kg
Energia elektryczna	- 2 kWh

4.5. Opis procesu technologicznego

Poniżej przedstawiono opis procesu produkcji AA jednej linii z uwzględnieniem różnic pomiędzy pozostałymi liniami produkcyjnymi [41,44].

4.5.1. Neutralizacja kwasu azotowego(V) amoniakiem

Azotan amonu otrzymywany jest na drodze neutralizacji kwasu azotowego amoniakiem według równania:

$$NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3 + Q \qquad (10)$$

Reakcja jest prowadzona w neutralizatorach R1, R2. Ilość wydzielanego ciepła jest uzależniona od stężenia kwasu azotowego zastosowanego do procesu. W Zakładach Azotowych w Puławach do produkcji stosowany jest kwas azotowy(V) o stężeniu 54,5÷56%.

Neutralizacja kwasu azotowego(V) amoniakiem prowadzona jest pod ciśnieniem 0,37MPa i w temperaturze ok. 180°C. Temperatura panująca w reaktorach jest stabilizowana wtryskiem roztworu powrotnego (ok. 10% roztwór azotanu(V) amonu). Wyzwalająca się energia cieplna w postaci tzw. pary alkalicznej jest wykorzystywana w ok. 93% do odparowania wody z powstającego roztworu AA. Roztwór opuszczający neutralizatory ma stężenie ok. 78%. Natomiast niewielki nadmiar pary jest emitowany do atmosfery [41].

4.5.2. Odparowanie pierwszego stopnia

Zatężanie wstępne roztworu AA opuszczającego neutralizatory przeprowadza się w wyparkach próżniowych o przepływie opadającym. Roztwór AA z neutralizatorów pod ciśnieniem ok. 0,37MPa przepływa do zbiornika naporowego, gdzie rozpręża się do ciśnienia atmosferycznego, a następnie spływa do pionowego wymiennika ciepła.

Odparowany roztwór azotanu(V) amonu zostaje odseparowany od oparów w dolnej części wyparek (separator), skąd pod wpływem sił grawitacyjnych spływa do homogenizatora. Stężenie roztworu azotanu(V) amonu po wyparkach wynosi 93÷96,5%, natomiast temperatura ustala się na poziomie 130÷150°C.

Próżnia w wyparkach pierwszego stopnia wytwarzana jest przez układ próżniowy, który stanowią kondensatory spiralne oraz inżektory, tzw. smoczki parowe, napędzane parą alkaliczną 0,37MPa [41].

4.5.3. Homogenizacja

Homogenizacja polega na mieszaniu roztworu azotanu(V) amonu odbieranego z wyparek pierwszego stopnia z roztworem azotanu(V) magnezu oraz z pyłami AA.

Pyły azotanu(V) amonu pochodzą z sita zgrubnego jako zmielone nadziarno, z sita dokładnego jako podziarno, jak również pochodzą z odpylania powietrza chłodniczego z chłodziarki fluidalnej.

Intensywne mieszanie mechaniczne prowadzone w sposób ciągły, jak również ogrzewanie roztworu parą alkaliczną, przyspiesza rozpuszczanie pyłów AA i homogenizację roztworu azotanu(V) amonu [41].

4.5.4. Odparowanie końcowe i odpylanie powietrza wyparek i wieży granulacyjnej

Proces odparowania końcowego AA prowadzi się w dwóch rodzajach wyparek filmowych (cienkowarstwowych):

- w wyparkach statycznych SECI (na linii pierwszej i drugiej),
- w wyparkach mechanicznych LUWA, (na linii trzeciej).

Ujednorodniony roztwór azotanu(V) amonu o stężeniu 93-96,5% i temperaturze 130-150^{o}C podawany z homogenizatora jest kierowany na tace rozlewcze pionowej części wyparki statycznej, gdzie za pomocą kielichów rozprowadzany jest po powierzchni grzewczej wyparki (wyparki statyczne SECI). Natomiast jeżeli chodzi o wyparki mechaniczne LUWA, to roztwór podawany z homogenizatora ulega rozlaniu po powierzchni grzewczej za pomocą łopatek obracającego się rotora (wirnika) napędzanego silnikiem elektrycznym. W przeciwprądzie do opadającego roztworu AA wprowadzane jest gorące powietrze o temperaturze 165-180^{o}C, charakteryzujące się dużą chłonnością wilgoci. Dlatego też gorące powietrze przepływające przez wyparki ułatwia i przyspiesza zatężanie roztworu azotanu(V) amonu oraz usuwa opary i produkty częściowego rozpadu AA. Nośnikiem ciepła na tym etapie produkcji jest nasycona para średniociśnieniowa 1,2 MPa.

Zanieczyszczone pyłami AA i oparami powietrze z wyparek drugiego stopnia, wież granulacyjnych jak również opary z homogenizatora (linia pierwsza i druga) jest kierowane do instalacji mokrego odpylania.

Zanieczyszczone powietrze z wieży granulacyjnej o temperaturze 40^{o}C i powietrze z wyparek statycznych o temperaturze 170^{o}C jest kierowane do czterech równolegle pracujących skruberów za pomocą wentylatorów osiowych zabudowanych w kominach odlotowych nad skruberami.

W procesie odpylania powietrza wykorzystuje się jako media zraszająco-płuczące, roztwór cyrkulacyjny i oczyszczoną frakcję kondensatu alkalicznego (permeat) lub wodę zdemineralizowaną (podczas postoju instalacji odwróconej osmozy). Roztwór cyrkulacyjny przetłaczany jest do dysz mgłowych zabudowanych dwupoziomowo w środkowej części skrubera. Celem tego systemu dysz jest nawilżenie powietrza do stanu bliskiego nasyceniu i jednoczesne wstępne oczyszczenie go z pyłów AA. Pomiędzy dolnym a górnym systemem dysz mgłowych zostały zabudowane przegrody w kształcie rynien tzw. kierownice mające na celu wydłużenie czasu kontaktu powietrza z roztworem cyrkulacyjnym, poprzez wprowadzenie powietrza w zawirowanie i intensywne mieszanie z roztworem cyrkulacyjnym. Podczas cyrkulacji roztwór zatęża się do ok. 20%, stężenie to jest wyznaczane analitycznie. Tak zagęszczony roztwór jest odprowadzany ze skruberów do zbiornika roztworu powrotnego. Końcowy etap odpylania powietrza zachodzi w demisterach zabudowanych nad dyszami mgłowymi zasilanymi permeatem lub w przypadku postoju instalacji odwróconej osmozy wodą zdemineralizowaną. Atmosfera mgły permeatu lub wody zdemineralizowanej i intensywnie rozwinięta powierzchnia demisterów umożliwia drobnym pyłom AA (przepuszczonym przez roztwór cyrkulacyjny) pokonanie sił napięcia powierzchniowego i wniknięcie do wnętrza kropel. Rolą górnych dysz mgłowych jest uniemożliwienie krystalizacji porwanej AA i zmniejszenia tym samym oporów przepływającego powietrza. System tych dysz uzupełnia również w sposób ciągły cześć roztworu cyrkulacyjnego, który uległ odparowaniu.

Natomiast zanieczyszczone powietrze z wyparek Luwa (linia trzecia) powstałe w procesie intensywnego odparowania roztworu AA przed wylotem do atmosfery kierowane jest do chłodnic. W chłodnicach zachodzi proces oczyszczania z pyłów na powierzchni ożebrowania, zanieczyszczone powietrze oziębia się, następuje kondensacja pary wodnej, wraz z wydzieleniem pyłów AA. Wykroplona w ten sposób ciecz to rozcieńczony roztwór AA, który jest kiero-

wany do zbiornika roztworu powrotnego. Zanieczyszczone powietrze z wieży granulacyjnej na linii trzeciej nie jest poddawane procesowi oczyszczania, a do atmosfery jest wyciągane za pomocą wentylatorów osiowych [41].

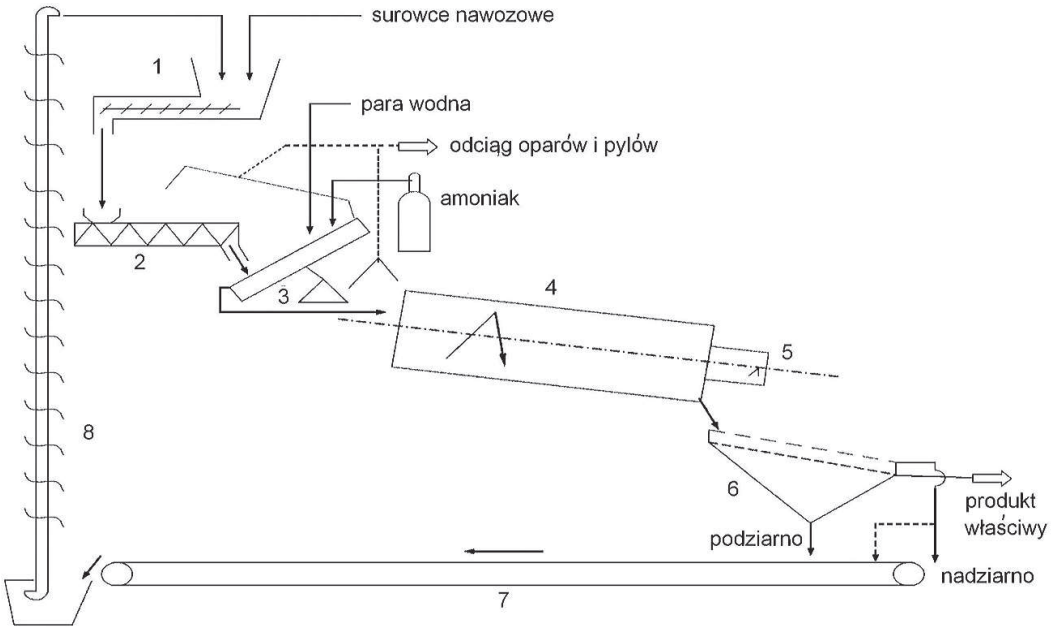
4.5.5. Granulacja stopu azotanu(V) amonu

Stop AA o stężeniu ok. 99,7% i temperaturze 170-180°C ze zbiornika naporowego wtryskiwany jest do wieży granulacyjnej za pomocą wibrogranulatora. Stop AA może być również wprowadzany do wieży granulacyjnej za pomocą dysz granulacyjnych, usytuowanych wzdłuż boków wieży granulacyjnej na czterech rampach granulacyjnych. Metoda ta stosowana jest okresowo.

Stop AA wypływający z wibrogranulatora lub dysz granulacyjnych formowany jest w równomierne krople, które opadając grawitacyjnie do dołu wieży ulegają zakrzepnięciu. Podczas opadania, stop AA schładza się do temperatury 95-125°C przyjmując postać stałych granul w kształcie sferycznym.

Czynnikiem chłodzącym jest powietrze atmosferyczne przepływające w przeciwprądzie z prędkością 1,2 m/s [41].

Próby półtechniczne wytwarzania granulatów nawozowych prowadzono przy wykorzystaniu instalacji Instytutu Nawozów Sztucznych (INS) w Puławach (Rys. 47).



Rys. 47. Schemat instalacji półtechnicznej granulacji nawozów INS: 1- mieszalnik i podajnik ślimakowy, 2 – granulator łopatkowy, 3 – talerz granulacyjny, 4 – suszarka obrotowa, 5 – palnik gazowy, 6 – sito wibracyjne, 7 – podajnik taśmowy, 8 – podajnik kubełkowy [42,43].

4.5.6. Sortowanie, chłodzenie i kondycjonowanie AA preparatem antyzbrylającym

Granulowany AA poprzez zespół przenośników taśmowych kierowana jest do sita zgrubnego, gdzie następuje oddzielenie nadziarna. Frakcja właściwa z sita zgrubnego kierowana jest do chłodziarki fluidalnej. Czynnikiem chłodzącym granulki AA jest kondycjonowane (uprzednio schłodzone, nadmiar wilgoci wykroplony i ponownie podgrzane) powietrze atmosferyczne o wilgotności względnej maksymalnie 50%. Granulki AA przechodząc kolejno przez stopnie chłodziarki fluidalnej wychładzają się do temperatury nie wyższej niż 32°C. Powietrz przechodząc przez warstwę fluidalną porywa pyły azotanu(V) amonu. Tak zanieczyszczone powietrze zostaje poddane odpyleniu w bateriach cyklonów przed wypuszczeniem do atmosfery.

Wychłodzony AA następnie kierowany jest na sita dokładne w celu oddzielenia podziarna od frakcji właściwej gotowego produktu.

Tak przygotowana AA granulowany, przed przejściem do instalacji pakowania jest natryskiwany preparatem antyzbrylającym.

Nadziarno, podziarno, jak i pyły AA są zawracane odpowiednim systemem przenośników z powrotem do produkcji [41].

4.5.7. Pakowanie i załadunek azotanu(V) amonu

Gotowy produkt AA przenośnikami taśmowymi transportowany jest do zbiorników, skąd jest odważany do worków i załadowywany na wagony lub samochody [41].

4.5.8. Oczyszczanie kondensatu alkalicznego w instalacji odwróconej osmozy

Instalacja ta została zaprojektowana i zbudowana w ramach zakładowego programu ochrony środowiska przed zrzutem nadmiaru kondensatu alkalicznego (niewykorzystanego w instalacji kwasu azotowego, podczas produkcji roztworu RSM oraz podczas produkcji roztworu azotanu(V) magnezu) do kanalizacji przemysłowej.

Proces oczyszczania kondensatu alkalicznego na instalacji odwróconej osmozy polega na rozdzieleniu rozpuszczalnych cząstek AA od cząsteczek wody. Podział zneutralizowanego kondensatu alkalicznego na składniki zachodzi na membranach półprzepuszczalnych poszczególnych sekcji odwróconej osmozy. Proces oczyszczania kondensatu jest procesem wielostopniowej osmozy.

Produktami instalacji odwróconej osmozy są: permeat (frakcja oczyszczona o zawartości AA maksymalnie 0,0025%) oraz koncentrat (roztwór AA o stężeniu minimum 10%).

Proces oczyszczania kondensatu alkalicznego na instalacji odwróconej osmozy przebiega w kilku różnych etapach:

1. rozcieńczanie kwasu azotowego(V) o stężeniu 54,5-56% do stężenia 15%,
2. neutralizację kondensatu alkalicznego 15% roztworem kwasu azotowego(V) do pH ok.6,5,
3. filtrację wstępną na filtrach workowych,
4. oczyszczanie kondensatu do permeatu w dwóch sekcjach odwróconej osmozy,
5. zatężenie koncentratu powstałego po oczyszczeniu kondensatu w poprzednich sekcjach do ok. 10%-owego roztworu AA (też w dwóch sekcjach) [40].

4.5.9. Produkcja RSM

Do produkcji roztworu saletrzano-mocznikowego wykorzystywane są:

- roztwór AA o stężeniu 93-96,5% pochodzący z homogenizatora,
- roztwór mocznika o stężeniu 73-78% dostarczany z instalacji mocznika,
- kwas azotowy(V) o stężeniu 54,5-56%,
- kondensat pary alkalicznej 0,37MPa,
- inhibitor korozji.

Roztwór saletrzano-mocznikowy otrzymywany jest poprzez zmieszanie roztworu AA z roztworem mocznika w stosunku molowym $NH_4NO_3 : CO(NH_2)_2 = 1 : 1$. Rozcieńczanie mieszaniny roztworu AA i roztworu mocznika w celu otrzymania roztworu jednolitego RSM o stężeniu 32±0,6% N dokonywane jest za pomocą kondensatu pary alkalicznej zakwaszonego kwasem azotowym(V) w celu wyrównania pH roztworu RSM-u. Do produkcji roztworu RSM-u wykorzystywane są również okresowo wodne roztwory azotanu(V) amonu odpadowego nie zawierającego antyzbrylacza. Proces mieszania roztworów jest procesem endotermicznym, obydwa roztwory wykazują całkowitą mieszalność, tworząc układ jednofazowy. Po uzyskaniu odpo-

wiednich parametrów roztwór saletrzano-mocznikowy kierowany jest do zbiorników stokażowych, po uprzednim zmieszaniu z inhibitorem korozji. W zależności od potrzeb odbiorców jest możliwość produkcji roztworu RSM o stężeniach 28% N, 30% N, 32% N jednocześnie, poprzez rozcieńczenie roztworu 32% N w cysternach ściśle określoną objętością kondensatu pary alkalicznej [41].

4.5.10. Produkcja roztworu azotanu(V) magnezu

Roztwór azotanu(V) magnezu otrzymywany jest poprzez neutralizacje zawiesiny tlenku magnezu 54,5-56% kwasem azotowym(V):

$$MgO + 2HNO_3 \rightarrow Mg(NO_3)_2 + H_2O + Q \qquad (11)$$

Potrzebny do roztworzenia tlenek magnezu, dostarczany do zakładów azotowych transportem kolejowym, pobierany jest ze zbiornika magazynowego (silosu) przenośnikami ślimakowymi i kierowany do mieszalnika, gdzie równocześnie miesza się z dopływającym kondensatem alkalicznym z utworzeniem jednorodnej zawiesiny. Zawiesina powstająca w mieszalniku (minimum 15% MgO) przepływa do dwóch neutralizatorów gdzie zachodzi egzotermiczna reakcja neutralizacji tlenku magnezu kwasem azotowym(V). Reakcja ta jest reakcją. Po całkowitym przereagowaniu zawiesiny tlenku magnezu, klarowny roztwór kierowany jest do zbiornika magazynowego, po uprzednim przefiltrowaniu w celu usunięcia zanieczyszczeń stałych pochodzących z mączki magnezowej (głównie związki krzemu). Roztwór ze zbiornika magazynowego poddawany jest zatężeniu do ok. 50-70% w wyparkach, kosztem ciepła pary alkalicznej. Tak otrzymany gotowy roztwór azotanu(V) magnezu spływa grawitacyjnie z wyparek do homogenizatora [41].

4.6. Próby produkcji azotanu(V) amonu porowatego (LDAN) w Z.A. „Puławy" S.A.

4.6.1. Azotan(V) amonu porowaty

Azotan(V) amonu porowaty w skrócie LDAN (*low density ammonium nitrate*), jest to AA o niskiej gęstości lub azotanu(V) amonu o zwiększonej ilości i powierzchni porów obecnych w granulach.

Azotan(V) amonu jest najbardziej rozpowszechnionym nośnikiem tlenu, i bywa stosowany jako materiał wybuchowy (MW). Aby AA porowata mogła być użyta jako materiał wybuchowy musi być odpowiednio przygotowana. W tym celu miesza się ją z substancjami stanowiącymi paliwo, takimi jak:

- olej napędowy,
- mączka drzewna,
- pył aluminiowy itp.

Oprócz wyżej wymienionych paliw używanych do komponowania MW na bazie porowatego AA stosuje się dodatki innych materiałów, które podwyższają właściwości wybuchowe:

- nitrogliceryna,
- nitroglikol,
- trotyl,
- oraz inne substancje utleniające.

Najbardziej rozpowszechnionym materiałem wybuchowym, w skład którego wchodzi AA porowata jest ANFO (*Ammonium Nitrate Fuel Oil*), czyli mieszanina azotanu(V) amonu porowatego i oleju napędowego (inna nazwa takich materiałów wybuchowych to saletrole).

Materiały wybuchowe wytwarzane z AA stosowane są głównie w górnictwie oraz jako zastępczy materiał wybuchowy stosowany w czasie trwania działań wojennych. ANFO dzięki ni-

skim kosztom wytwarzania i wysokiej efektywności jest popularnym materiałem wybuchowym o właściwościach kruszących.

Saletrole wytwarzane z typowego AA rolniczego wykazują niezadowalające właściwości ze względu na:

- niską porowatość,
- niską zdolność do detonacji,
- niską chłonność oleju.

Wyżej wymienione trudności powodują, że do wytwarzania takich właśnie materiałów wybuchowych należy stosować AA charakteryzujący się odmiennymi właściwościami fizykochemicznymi niż produkt nawozowy. Dlatego końcowy etap wytwarzania porowatego azotanu(V) amonu, czyli granulacja, musi być odmienny [45].

Tabela 7. Własności azotanu(V) amonu porowatego i nawozowego [44].

	AA porowaty	AA nawozowy
Chłonność oleju	10-18%	do 4%
Objętość porów	powyżej 20%	8-10%
Ciężar nasypowy (przy granulach 1-2mm)	750-850kg/m^3	ok. 1000kg/m^3

Szerokie zastosowanie materiałów wybuchowych wykonanych na bazie AA porowatej i oleju napędowego (saletrole) związane jest z:

- tanimi i łatwo dostępnymi składnikami,
- bezpieczeństwem w czasie produkcji i eksploatacji,
- możliwością przygotowania materiału wybuchowego bezpośrednio przed użyciem.

4.6.2. Sposoby otrzymywania porowatego azotanu(V) amonu

Metody otrzymywania porowatego AA to:

a. otrzymywanie gotowego porowatego produktu;

b. przetwarzanie AA rolniczej na produkt porowaty, głównie poprzez obróbkę termiczną.

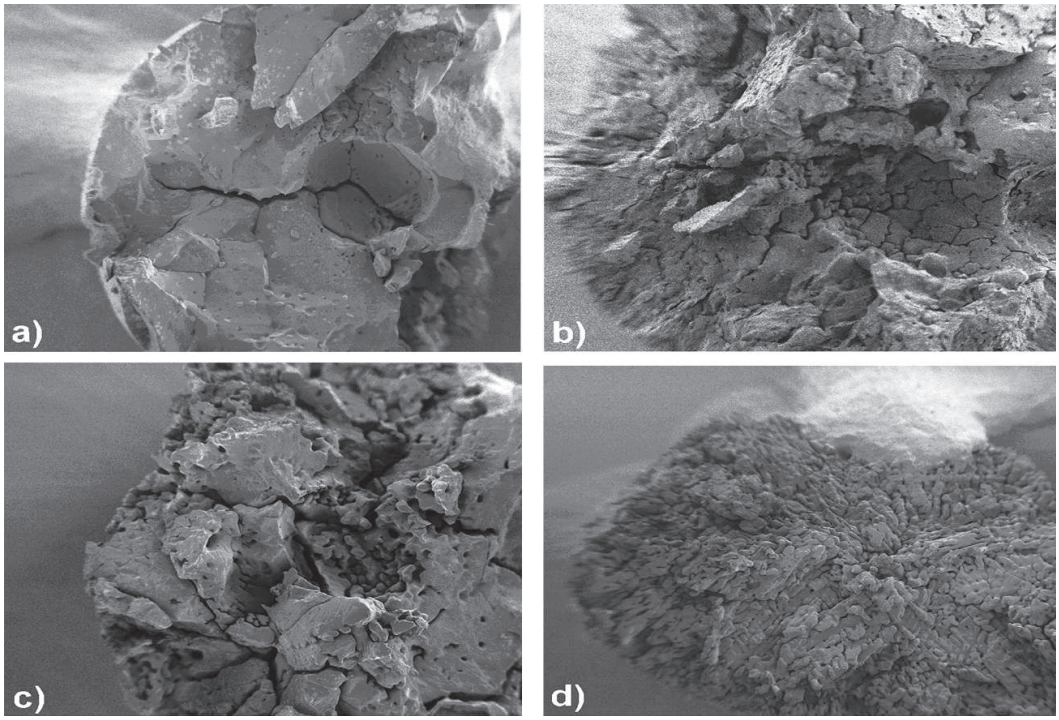
Podstawowymi różnicami występującymi podczas produkcji AA porowatej i nawozowej są: odmienne stężenia roztworów poddawanych granulacji oraz znacznie ulepszone urządzenia suszące gotowy produkt [45].

4.6.3. Porównanie struktury różnych postaci azotanu(V) amonu porowatego i nawozowego

W celu wizualizacji struktury różnych postaci AA przedstawiono poniżej zdjęcia wykonane metodą SEM (*scanning electron microscopy* – skaningowa mikroskopia elektronowa).

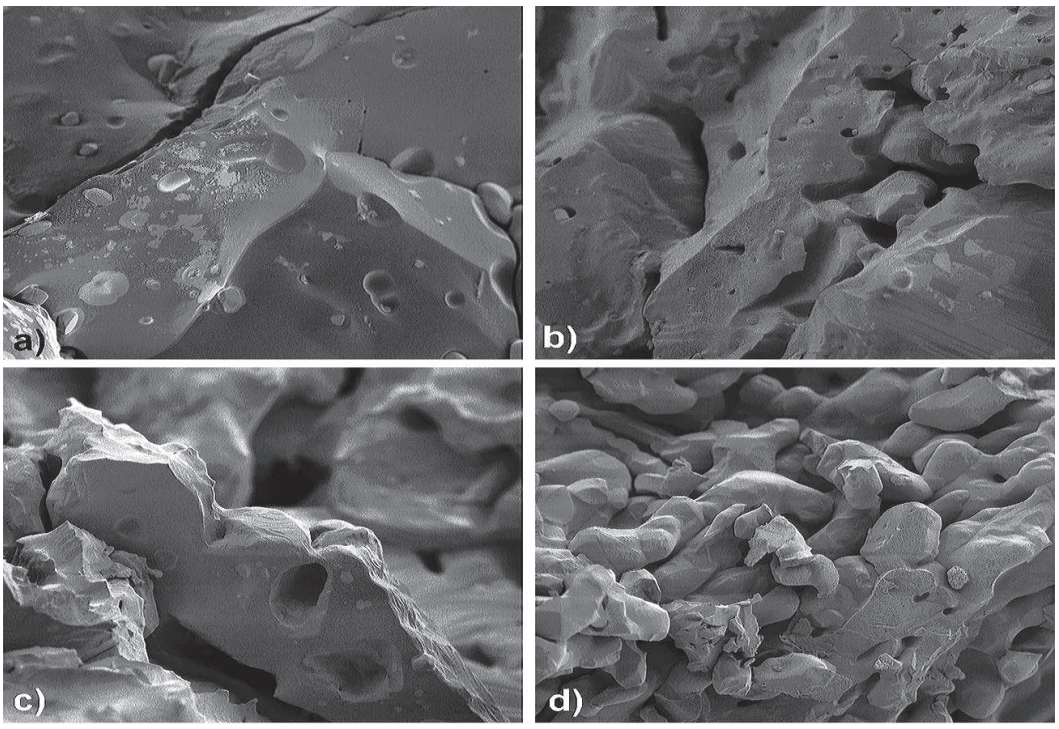
Na zdjęciach przy powiększeniu 75X (Rys. 48), bardzo wyraźnie widać różnice w strukturze granul, spowodowane odmiennymi technologiami wytwarzania. Granula AA rolniczego (Rys. 48a) odznacza się zwartą, litą budową z pojedynczymi pęknięciami wywołanymi naprężeniami, które powstały w trakcie zestalania się kropli roztworu AA.

Poddanie rolniczego AA „porowaceniu" powoduje radykalną zmianę obrazu mikroskopowego granul (Rys. 48b i c). Kilkakrotnie wymuszona przemiana polimorficzna wywołuje powstanie wewnątrz granul przestrzennej siatki spękań wychodzących zarówno na zewnętrzną powierzchnię granuli, jaki i na powierzchnię jamy usadowej wewnątrz granuli [45]. Struktura fizyczna granuli AA porowaconej wieżowo jest zdecydowanie odmienna (Rys. 48d). Granula taka jest polikryształem zbudowanym z wielu pojedynczych, wydłużonych kryształów o długości kilkudziesięciu mikrometrów, ciasno ułożonych i częściowo zrośniętych ze sobą. Przez cała granulę przenika siatka połączonych porów i szczelin, nadając jej zdolność wchłaniania cieczy.



Rys. 48. Struktura porowatej AA w powiększeniu 75 razy: a) AA rolniczy, nieporowaty (gęstość 1,03 g/cm^3), b) AA rolniczy po obróbce termicznej o chłonności oleju równej 8 cm^3/100 g (gęstość 0,79 g/cm^3), c) AA rolniczy po obróbce termicznej o chłonności oleju równej 15 cm^3/100 g (gęstość 0,68 g/cm^3), d) AA górniczy porowacony wieżowo (gęstość 0,82 g/cm^3) [45].

Na zdjęciach przy powiększeniu 500x (Rys. 49), można ocenić kształt powierzchni kryształów tworzących granule.

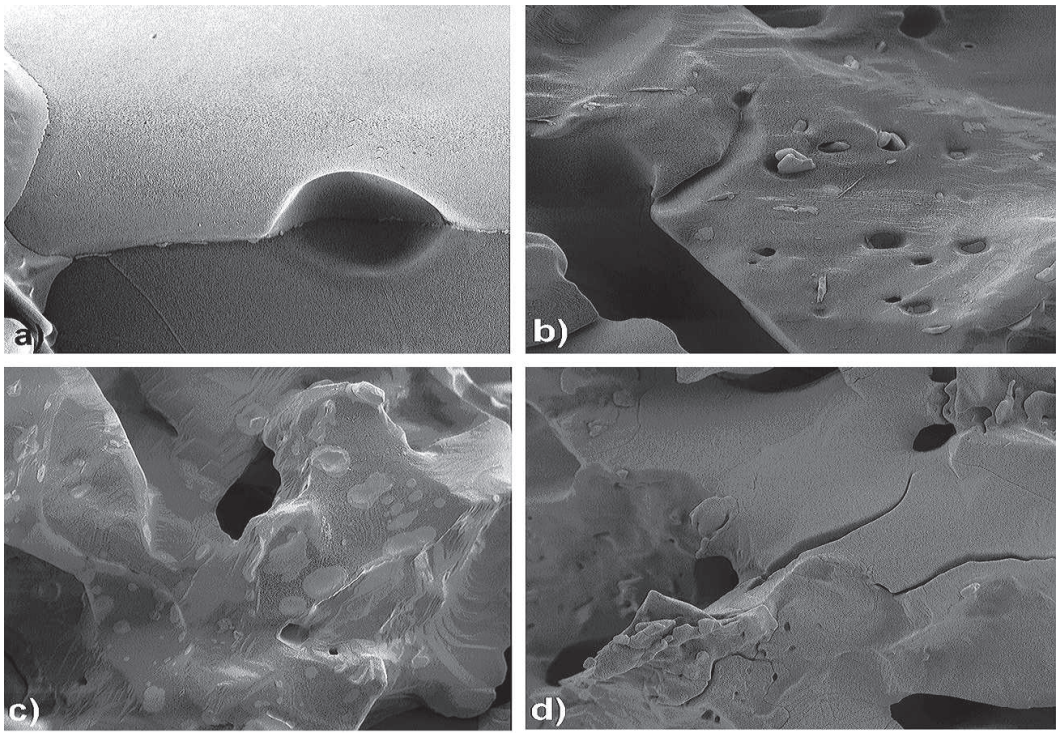


Rys. 49. Struktura porowatej AA w powiększeniu 500 razy: a) AA rolniczy, nieporowaty(gęstość 1,03 g/cm^3), b) AA rolniczy po obróbce termicznej o chłonności oleju równej 8 cm^3/100 g (gęstość 0,79 g/cm^3), c) AA rolniczy po obróbce termicznej o chłonności oleju równej 15 cm^3/100 g (gęstość 0,68 g/cm^3), d) AA górniczy porowacony wieżowo (gęstość 0,82 g/cm^3) [45].

Powierzchnia kryształu w granuli AA rolniczego (Rys. 49a) jest zdecydowanie gładsza, a granice między kryształami są wyraźne i ostro zaznaczone. Poddanie AA procesowego porowaceniu wymusza pękanie większych kryształów wewnątrz granuli i powstanie wielu mniejszych. Powoduje to zatarcie wyraźnych granic (Rys. 49b) oraz wypiętrzenie gładkich dotychczas powierzchni kryształów. Szczególnie wyraźnie widać to na Rys. 49c przedstawiającym granule AA o największej chłonności oleju.

Na rysunku 49d można zaobserwować regularną drobnokrystaliczną budowę AA górniczej, determinującą dobre właściwości wytrzymałościowe granuli oraz dużą prędkość detonacji wytworzonego z takiego produktu saletrolu.

Na kolejnych rysunkach przedstawiono strukturę porowatej AA przy powiększeniu 2000 razy (Rys. 50) oraz zdjęcia powierzchni ziaren nieporowatej AA mielonej przy różnych powiększeniach (Rys. 51).



Rys. 50. Struktura porowatej AA w powiększeniu 2000 razy: a) AA rolniczy, nieporowaty (gęstość 1,03 g/cm^3) b) AA rolniczy po obróbce termicznej o chłonności oleju równej 8 cm^3/100 g (gęstość 0,79 g/cm^3) c) AA rolniczy po obróbce termicznej o chłonności oleju równej 15 cm^3/100 g (gęstość 0,68 g/cm^3), d) AA górniczy porowacony wieżowo (gęstość 0,82 g/cm^3) [44].

4.6.4. Próby wytwarzania azotanu(V) amonu porowatego (LDAN) w Z.A. „Puławy" S.A.

W roku 1992 wystąpiły bardzo duże trudności ze zbytem AA zarówno na rynkach krajowych jak i zagranicznych. W związku z zaistniałymi problemami przeanalizowano istniejące sposoby produkcji azotanu(V) amonu porowatego i podjęto próby wytworzenia jej na Wydziale Saletry Amonowej. W ramach tych postanowień rozpatrzono dogłębnie możliwości techniczne i technologiczne własnej instalacji produkcyjnej i przystąpiono do dostosowania instalacji produkującej AA rolniczy w celu wytworzenia azotanu(V) amonu porowatego.

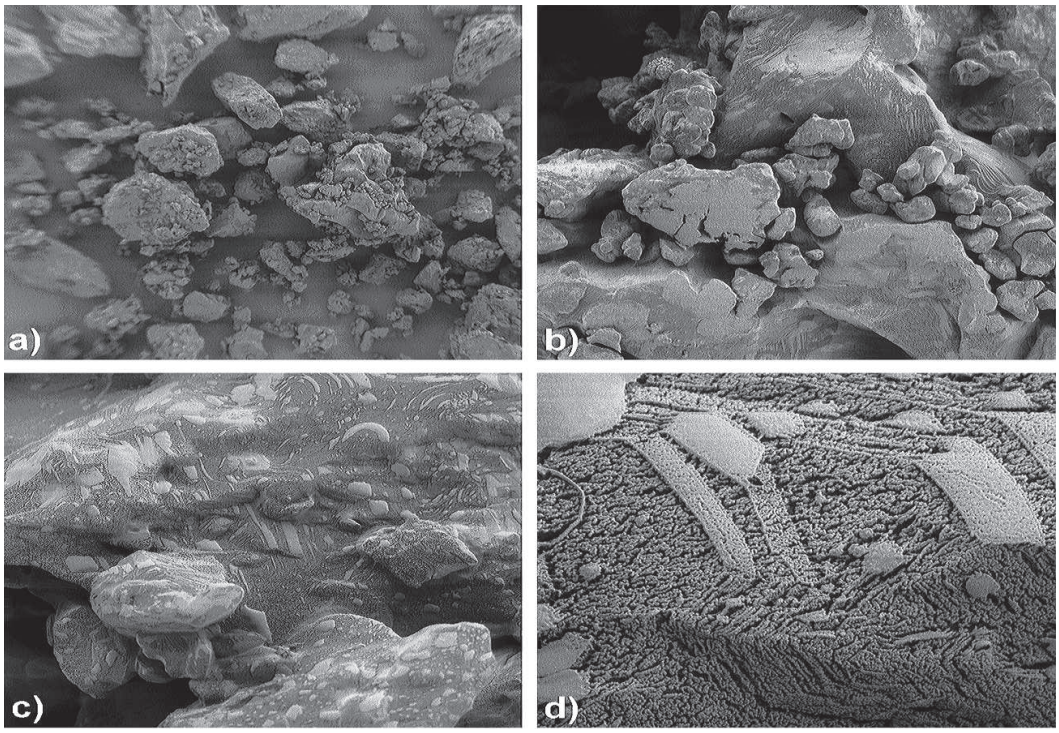
W celu wytworzenia pożądanego produktu przeprowadzono wiele zmian technicznych i technologiczny, takich jak:

- granulacji poddawano bezpośrednio roztwór pochodzący z homogenizatora o podwyższonej zawartości wody (stężenie roztworu 95-97%),

- w węźle sortowania przekwalifikowano jedną z chłodziarek fluidalnych na suszarkę fluidalną (zainstalowano dodatkową nagrzewnice powietrza zasilaną parą 1,4 MPa w celu podgrzania powietrza do temperatury 80-120°C),
- zainstalowano dodatkowe przenośniki taśmowe w celu skierowania wysuszonego produkty do chłodziarki fluidalnej na sąsiednią linie.

Po wykonanych próbach otrzymano produkt niespełniający podstawowych właściwości azotanu(V) amonu porowatego tj.: chłonności oleju (otrzymany AA wykazywał chłonność na poziomie ok. 3%). Poza złymi właściwościami produktu wystąpiło też wiele trudności związanych z podwyższoną wilgotnością AA czego skutkiem było lepienie się granul i podwyższona tendencja do zbrylania granulatu.

Zaistniałe trudności jak i nieodpowiednie właściwości otrzymanego produktu przyczyniły się do zaniechania dalszych prób otrzymania AA porowatej.



Rys. 51. Mikroskopowe zdjęcia powierzchni ziaren nieporowatego AA mielonego: a) powiększenie 75 razy, b) powiększenie 500 razy, c) powiększenie 2000 razy, d) powiększenie 25000 razy [44].

5. Inne technologie stosowane w Polsce

Stałe nawozy sztuczne zawierające azotan(V) amonu są wytwarzane w czterech krajowych wytwórniach (Rys. 52) [30,46-49]:

- ANWIL S.A. (azotan(V) amonu, saletrzak o nazwie firmowej CANWIL, nawóz azotowo siarkowy o nazwie firmowej CANWIL S),
- Zakłady Azotowe KĘDZIERZYN S.A. (azotan(V) amonowo magnezowo-wapniowy, saletrzak o nazwie firmowej SALMAG oraz grupa nawozów wieloskładnikowych nazwie SALMAG z nazwą dodatkowego składnika),
- Zakłady Azotowe PUŁAWY S.A. (azotan(V) amonu),
- Zakłady Azotowe TARNÓW S.A. (azotan(V) amonu, saletrzak dolomitowy, inne saletrzaki).

Rys. 52. Rozmieszczenie największych w Polsce zakładów produkujących nawozy azotowe zawierające AA [50].

Zakłady Azotowe PUŁAWY S.A. (ZAP) i Zakłady Azotowe TARNÓW S.A. produkują nawozy saletrzane granulowane wieżowo, Zakłady Azotowe KĘDZIERZYN S.A. tylko nawozy granulowane mechanicznie, a ANWIL S.A. nawozy granulowane wieżowo (azotan(V) amonu) i mechanicznie (pozostałe nawozy).

5.1. Z.A. ANWIL S.A. (licencja firmy Kaltenbach)

Zakład ten produkuje AA według licencji francuskiej firmy Kaltenbach-Thuring S.A. Neutralizacja przebiega jednoetapowo pod zwiększonym ciśnieniem (około 3,5 MPa). Taka technologia prowadzenia procesu pozwala na otrzymanie energii, która jest wykorzystywana do zatężenia stopu AA do około 94%.

Proces otrzymywania AA jest bardzo podobny do instalacji zastosowanej w Zakładach Azotowych PUŁAWY S.A. Azotanu amonu w Anwil-u produkowany jest na dwóch ciągach technologicznych. Azotan(V) amonu granuluje się wieżowo, a pozostałą gamę nawozów na bazie AA otrzymuje się tylko w sposób mechaniczny [30,46].

W trakcie produkcji AA pod zwiększonym ciśnieniem powstaje duża ilość pary alkalicznej. W Zakładach Azotowych ANWIL prowadzi się odzysk związków azotu z oparów przez wymywanie wodą i kwaśnym roztworem cyrkulacyjnym. Powstały rozcieńczony roztwór zawraca się do produkcji, natomiast skondensowane opary kierowane są do instalacji kwasu azotowego(V).

5.2. Z.A. „Tarnów" S.A. (licencja firmy ITN)

Instalacja zobojętniania kwasu azotowego amoniakiem w tym zakładzie pracuje pod ciśnieniem zbliżonym do atmosferycznym w kolumnie neutralizacyjnej Hoblera (rys. 17). Opary powstające w procesie zobojętniania posiadają zbyt słabe parametry, aby mogły być wykorzystane do wstępnego zatężenia roztworu [30,47].

W Zakładach Azotowych TARNÓW S.A. (ZAT) otrzymuję się tylko nawozy granulowane wieżowo, które reprezentują dość niski poziom techniczny. Pozytywną zmianą jest budowa nowej instalacji granulacji mechanicznej, która w znacznym stopniu poprawi jakość oferowanych produktów.

W celu zmniejszenia strat azotu występującego w oparach procesowych w ZAT zainstalowano instalację odwróconej osmozy w celu odzysku tych że związków. Koncentrat po oczyszczeniu kondensatów procesowych jest wykorzystywany do produkcji nawozów płynnych oraz stałych nawozów saletrzanych, a oczyszczona frakcja zasila wodę do celów technologicznych lub energetycznych. Tym samym instalacja osmozy nie tylko sprzyja ochronie środowiska, ale również zwiększa masę produkowanych nawozów.

5.3. Z.A. „Kędzierzyn" S.A. (licencja firmy ITN)

Instalacja neutralizacji pracuje pod ciśnieniem zbliżonym do atmosferycznego, analogicznie jak instalacja neutralizacji w Zakładach Azotowych TARNÓW S.A. [30,46].

W Zakładach Azotowych KĘDZIERZYN S.A. (ZAK) produkuje się nawozy na bazie azotanu(V) amonu tylko przy zastosowaniu granulacji mechanicznej (granulator łopatkowy i bęben granulujący). Obecnie instalacja granulacji mechanicznej zastosowana w ZAK spełnia najwyższy poziom techniczny pod względem jakości wytwarzanych produktów, obok instalacji granulacji mechanicznej stosowanej w ANWILU S.A.

Odzysk związków azotu z kondensatów procesowych polega na metodzie wymiany jonowej. Wdrożenie takiego sposobu odzysku związków azotu było jednym z pierwszych w skali światowej. Do instalacji kwasu azotowego kierowany jest roztwór po dekationizacji, natomiast roztwór po deanionizacji wykorzystywany jest jako woda do celów technologicznych lub energetycznych. Cała ilość związków azotowych jest odzyskiwana i ponownie zawracana do głównego ciągu technologicznego zwiększając masę wytwarzanych nawozów saletrzanych.

6. Zastosowanie azotanu(V) amonu

Azotan(V) amonu znajduje zastosowanie jako:

a) nawóz sztuczny,
b) surowiec do produkcji materiałów wybuchowych,
c) komponent nawozów wieloskładnikowych,
d) surowiec do otrzymywania tlenku diazotu.

Ad a) Azotan(V) amonu, powszechnie zwany saletrą amonową, jest wytwarzany w formie granulowanej (SAG-granulowana saletra amonowa) w ilości kilkudziesięciu milionów ton na rok. Znajduje zastosowanie głównie w rolnictwie, gdzie ze względu na dużą zawartość azotu (34% azotu całkowitego, w tym 17% azotu w formie amonowej i 17% azotu w formie azotanowej) jest jednym z najczęściej stosowanych nawozów sztucznych. Może być stosowany na wszystkie rodzaje gleb, pod wszystkie rośliny uprawne, do przedsiewnego i pogłównego nawożenia [45,51].

Ad b) Dzięki swoim właściwością azotan(V) amonu znalazł zastosowanie jako składnik materiałów wybuchowych, głównie saletrolu (ANFO – *ammonium nitrate fuel oil*), jako jego podstawowy składnik. Materiały wybuchowe (MW) na bazie azotanu(V) amonu to między innymi: amonity, dynamity, amonale, emulsyjne oraz zawiesinowe MW. Materiały wybuchowe oprócz azotanu(V) amonu zawierają głównie jakiegoś typu rozpuszczalnik organiczny. MW na bazie AA znajdują wykorzystanie w technice cywilnej, głównie w górnictwie [45].

Ad c) Azotan(V) amonu znajduje również zastosowanie jako komponent nawozów wieloskładnikowych. AA może wchodzić w skład nawozów typu: AN (nawóz azotowy o wysokiej zawartości azotu na bazie AA), CAN (azotan(V) amonu z wypełniaczem – dawniej saletrzak), MAN (AA z dolomitem o wysokiej zawartości magnezu), ASN (saletro-siarczan amonu) oraz nawozów azotowo-potasowych (granulacja mieszaniny soli potasowych z AA). Poza nawozami stałymi AA wchodzi w skład nawozów nitrofosfatowych oraz nawozów płynnych typu RSM (z angielskiego UAN – *urea ammonium nitrate*) [30].

Ad d) Azotan(V) amonu jest też głównym surowcem do otrzymywania tlenku diazotu (N_2O). Tlenek ten otrzymuje się poprzez termiczny rozkład AA w temperaturze ok. 170°C (reakcja (6), str. 8).

Otrzymany tlenek wykorzystywany jest głównie w medycynie i stomatologii jako gaz znieczulający (dawniej nazywany gazem rozweselającym). Gaz ten stosowany jest również w przemyśle spożywczym, motoryzacyjnym (tuning), rakietowym (utleniacz paliwa). Obecnie zaprzestaje się używania N_2O w medycynie, ze względów na jego działanie narkotyczne (wprowadzanie w stan euforii) [51].

7. Zagrożenia związane z azotanem amonu

Na początku XX wieku azotan amonu w postaci czystej był uważany za substancje bezpieczną, natomiast w połączeniu z rozpuszczalnikami palnymi (najczęściej organicznymi) uchodził za substancje silnie utleniającą i w odpowiednich warunkach wybuchową. Szybki rozwój rolnictwa przyczynił się do masowej produkcji AA. Konieczność przechowywania i transportowania dużych ilości zwiększała ryzyko zagrożenia ze strony azotanu(V) amonu. Seria przykrych doświadczeń związanych z produkcją, magazynowaniem, transportem azotanu(V) amonu ujawniła jaki niesłuszny był pogląd o bezpieczeństwie czystego AA. Poniżej przedstawiono kilka przykładów odnotowanych katastrof z udziałem niewłaściwego obchodzenia się z AA [52-55]:

1. *Górny Śląsk, 1921r.* W fabryce produkującej dynamit podczas próby rozkruszenia zbrylonego azotanu(V) amonu (w wagonach kolejowych) dynamitem następuje eksplozja kilkudziesięciu ton, w wyniku której śmierć ponosi 19 osób i kilkadziesiąt osób odnosi poważne obrażenia. Następstwami tej katastrofy było zastosowanie dodatków obojętnych podnoszących bezpieczeństwo AA.

2. *Oppau, Niemcy, 21.09.1921r.* W zakładach chemicznych BASF w Oppau w wyniku prób rozkruszenia hałdy zbrylonej mieszaniny AA i siarczanu amonu (zastępczy materiał wybuchowy stosowany w amunicji) dynamitem następuje przeniesienie detonacji na zawartość hałdy. W miejscu tego wybuch powstaje lej o średnicy 90 metrów i głębokości 15 metrów i w promieniu ok. 6,5 kilometra zostały zburzone wszelkiego rodzaju budynki. W następstwie tego wydarzenia śmierć poniosło ok. 565 osób, a wiele tysięcy zostało rannych. Była to największa katastrofa z udziałem AA w przemysłowej historii Niemiec (Rys. 53).

Rys. 53. Zdjęcie z miejsca eksplozji w Oppau (Niemcy) [52].

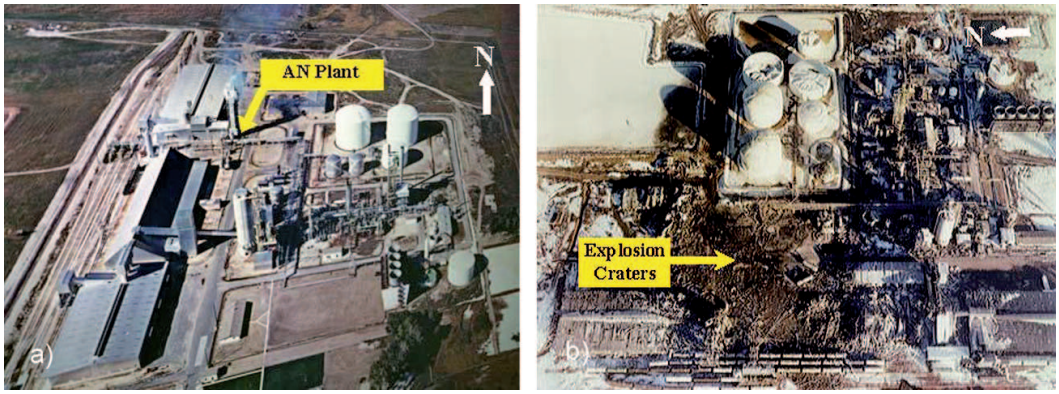
3. *Texas City, USA, 16.04.1947r.* W skutek nie przestrzegania warunków bezpieczeństwa (palenie papierosów przez pracowników portowych) podczas załadunku azotanu(V) amonu (AA zapakowany w papierowe worki zawierał ok. 1% oleju mineralnego zapobiegającego zbrylaniu) na statek następuje pożar a następnie eksplozja 2300 ton AA (Rys. 54). Następstwem tej katastrofy była śmierć 581 osób i obrażenia kilku tysięcy ludzi. Port uległ zniszczeniu, a wiele zakładów mieszczących się na jego terenie zostało zburzonych lub spłonęło. 2-tonowa kotwica statku, na którym wybuchł AA, przeleciała odległość 2,7 kilometra i utworzyła w ziemi 3 metrowy lej. Zdarzenie to uznano za największą katastrofę w przemysłowej historii USA.

Rys. 54. Zdjęcie z miejsca eksplozji w Teksasie (USA) [53,54].

4. *Tuluza, Francja, 21.09.2001r.* Wybuch ok. 300-400 ton azotanu(V) amonu niespełniającego warunków jakości (tzw. AA odpadowego) przechowywanego w magazynie (Rys. 55). W skutek wybuchu śmierć poniosło 29 osób, przeszło 1000 zostało rannych. Przyczynami wybuchu najprawdopodobniej były katalityczne zanieczyszczenia i dodatki w przechowywanym AA.

Rys. 55. Zdjęcia z miejsca eksplozji w Tuluzie (Francja) [55].

Z przedstawionych powyżej wypadków można stwierdzić że zagrożenie przypadkową eksplozją azotanu(V) amonu jest nadal realne, pomimo znacznego postępu techniki i nagromadzonych doświadczeń (Rys. 56). Zagrożenie wybuchem i pożarem jest rzeczywiste na każdym etapie produkcji, magazynowania i stosowania.



Rys. 56. Zdjęcie sprzed (a) i po (b) eksplozji w Port Neal (Iowa, USA, 1994) [56].

8. Podsumowanie

Oceniając poziom techniczny krajowych instalacji stałych nawozów otrzymywanych na bazie azotanu(V) amonu należy stwierdzić, że najlepiej w tym zestawieniu wypadają instalacje granulacji mechanicznej ANWILU SA i ZAK, ze względu na jakość uzyskanych produktów, stopień zanieczyszczenia środowiska, bezpieczeństwo a także wskaźniki zużycia energii cieplnej czy też wydajność azotowa. Nieco niższy poziom technologiczny reprezentują instalacje granulacji wieżowej ANWILU SA i ZAP. Jednakże produkty tych instalacji nie odbiegają jakościowo od produktów granulowanych wieżowo światowych producentów ale są gorsze niż produkty granulowane w sposób mechaniczny. Zestawiając stan technologiczny krajowych nawozów stałych na bazie azotanu(V) amonu z wymogami zawartymi w drafcie BREF-su należy wnioskować że sytuacja jest dobra. Nie można więc mieć większych zastrzeżeń odnośnie jakości produktów. Stosowane rozwiązania zarówno w części technologicznej jak i w części dotyczącej ochrony środowiska są porównywalne do światowych wytwórni. Na tle czołowych firm europejskich jakość polskich nawozów saletrzanych jest wysoka. Nawozy pochodzące z krajowych instalacji granulacji mechanicznej należą do najlepszych w europie, natomiast instalacje granulacji wieżowej spełniają wszelkie wymogi Unii Europejskiej [30].

Wymagania jakościowe dla azotanu(V) amonu o dużej zawartości azotu są bardzo zaostrzone ze względów bezpieczeństwa. Azotan(V) amonu pochodzący z ZAP spełnia wszystkie wymogi z dużym nadmiarem [49].

Azotan(V) amonu pochodzący z Zakładów Azotowych „Puławy" S.A. jest wyrobem o wysokich parametrach jakościowych. Spełnia wymagania zawarte w:

- PN-C-87054: 2000 „Nawozy sztuczne. Prosty nawóz azotowy o wysokiej zawartości azotu(V) zawierający azotan amonu - Saletra Amonowa",
- Ustawie z dnia 26 lipca 2000 r „O nawozach i nawożeniu" (Dz. U. z dnia 24 października 2000 r wraz z późniejszymi zmianami),
- Rozporządzeniu WE NR 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady Unii Europejskiej.

Jakość saletry amonowej pochodzącej z ZAP jest udokumentowana następującymi certyfikatami:

- certyfikat (nr Q/13/20001/07/PC) wydany przez Polskie Centrum Badań i Certyfikacji S.A. uprawniający do oznaczania wyrobu znakiem jakości Q.
- certyfikat dla saletry amonowej nawozowej wystawiony przez akredytowane laboratorium Unii Europejskiej potwierdzający pozytywny wynik testu na przenoszenie detonacji przeprowadzonego zgodnie z wymaganiami Rozporządzenia WE NR 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady Unii Europejskiej,
- certyfikat (nr 103/IPO-BC/2006) - certyfikat IPO - RID/ADR.

W chwili obecnej technologia produkcji saletry amonowej w ZAP spełnia wymogi dotyczące standardów BAT.

Tabela 8. Szczegółowe wymagania (w/g Rozporządzenia WE NR 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady Unii Europejskiej) dla AA [49].

Lp.	Parametry	Wymagania	Wartości uzyskane
1	Zawartość azotu całkowitego % (m/m) powyżej	28	34,3
2	Zawartość składników palnych w przeliczeniu na węgiel (C), % (m/m) nie więcej niż ● przy zawartości azotu całkowitego poniżej 31,5% (m/m) nie więcej niż ● przy zawartości azotu całkowitego 31,5% (m/m) i powyżej nie więcej niż	 0,4 0,2	 nie dotyczy 0,08
3.	Zawartość chloru w postaci chlorków (Cl), % (m/m), nie więcej niż	0,02	0,0075
4	Zawartość miedzi (Cu), % (m/m), nie więcej niż	0,001	0,001
5	Retencja oleju po dwóch cyklach termicznych w temp. od 25°C do 50°C, % (m/m), nie więcej niż	4	1,9
6	pH roztworu wodnego, co najmniej	4,5	6,1
7	Skład ziarnowy: Przesiew przez sito o wymiarze boku oczek kwadratowych: ● 1,0 mm, % (m/m), nie więcej niż ● 0,5 mm, % (m/m), nie więcej niż	 5 3	 1,0 0,1
8	Pozytywny wynik testu na przenoszenie detonacji wykonanego wg Rozporządzenia WE NR 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady Unii Europejskiej	Spełniony podczas każdego badania	

9. Literatura

[1] www.kpatents.com/pdf/applications/apn-4-04-01.pdf
[2] Praca zbiorowa, *Technologia związków azotowych*, tom II, PWT, Warszawa, 1956
[3] W. Bobrownicki, S. Pawlikowski, *Technologia związków azotowych*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1974
[4] K. Schmidt-Szałowski, J. Sentek, J. Raabe, E. Bobryk, *Podstawy technologii chemicznej. Procesy w przemyśle nieorganicznym*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2004
[5] G.R. Maxwell, *Synthetic Nitrogen Products*, *A Practical Guide to the Products and Processes,* Chapter 10 *Ammonium nitrate*, Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2005, pp 251-265
[6] W.H. Shearon, W.B. Dunwoody, *Ammonium nitrate*, *Ind. Eng. Chem.*, **45** (1953) 496-504.
[7] Patent amerykański, *Process for producing ammonium nitrate*, US 2 568 901 (1951)
[8] Patent amerykański, *Process for production of ammonium nitrate*, US 2 739 037 (1953)
[9] Patent amerykański, *Ammonium nitrate neutralizer*, US 3 870 782 (1975)

[10] Patent amerykański, *Ammonium nitrate plant*, US 3 881 004 (1975)
[11] Patent amerykański, *Process for prilling ammonium nitrate*, US 4 076 773 (1978)
[12] Patent amerykański, *Ammonium nitrate neutralizer*, US 4 094 643 (1978)
[13] Patent amerykański, *Manufacture of ammonium nitrate*, US 4 174 379 (1979)
[14] Patent polski, *Sposób wytwarzania granulowanej saletry amonowej*, PL 134 740 (1986)
[15] Patent amerykański, *Process and apparatus for the production of ammonium nitrate*, US 4 645 656 (1987)
[16] Patent amerykański, *Process and apparatus for the preparation of ammonium nitrate*, US 4 699 773 (1987)
[17] Patent polski, *Sposób zabezpieczania sypkości nawozów granulowanych*, PL 135 451 (1987)
[18] Patent amerykański, *Process of producing concentrated solutions of ammonium nitrate*, US 4 927 617 (1990)
[19] Patent amerykański, *Process for granulating ammonium nitrate fertilizer*, US 5 378 259 (1995)
[20] Patent amerykański, *Granulated ammonium nitrate products*, US 5 395 559 (1995)
[21] Patent amerykański, *Method for production of high density ammonium nitrate prills*, US 5 527 498 (1996)
[22] Patent amerykański, *Porous prilled ammonium nitrate*, US 5 540 793 (1996)
[23] Patent amerykański, *Process for producing porous ammonium nitrate and ammonium nitrates produced*, US 6 022 386 (2000)
[24] Patent amerykański, *Process and manufacturing ammonium salts*, US 6 117 406 (2000)
[25] Patent amerykański, *Prilling method*, US 7 175 684 (2007)
[26] A.S. Hester, J.J. Dorsey, J.T. Kaufman, *Stengel process ammonium nitrate*, *Ind. Eng. Chem.*, **46** (1954) 622-632
[27] J.J. Dorsey Jr., *Pilot plant- ammonium nitrate by the Stengel process*, *Ind. Eng. Chem.*, **47** (1955) 11-17
[28] *Ammonium nitrate. Process improvements. Focus on safety, quality and cleanliness*, *Nitrogen*, **216** (1995) 34
[29] A company of Thyssen-Krupp Technologies, Uhde, Nitrate fertilizers
[30] Najlepsze Dostępne Techniki (BAT), Wytyczne dla Branży Chemicznej w Polsce, *Przemysł Wielkotonażowych Chemikaliów Nieorganicznych, Amoniaku, Kwasów i Nawozów Sztucznych,* wersja II, Ministerstwo Środowiska, Warszawa, wrzesień 2005r
[31] A. Kołaczkowski, B. Sorich, *Granulacja nawozów – teoria i praktyka*, *Przem. Chem*., **82** (2003) 12212-1213
[32] P.W. Kłassien, I.G. Griszajew, *Podstawy techniki granulacji*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1989
[33] A. Biskupski, W. Picher, *Metody granulacji stosowane w krajowych wytwórniach nawozów oraz własności uzyskiwanych produktów, Chemik*, **61** (2008) 398
[34] H. Dittmar, *Fertilizer granulation*, in *Ullman's Agrochemicals*, Vol. 1, Chap. 5, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weiheim, 2007, pp 70-86
[35] materiały reklamowe francuskiej firmy Ceamag (www.ceamag.com).
[36] *Granulacja, Stan techniki i perspektywy rozwoju procesów i aparatury*, IV Ogólnopolskie Sympozjum. Puławy'91
[37] Prospekt reklamowy firmy Allgaier (www.allgaier.de), *From drops to powder – from a suspenssion to a granulate. Innovative processing of fluids in fluidised bed dryers*.
[38] S. Valkov, *Fluidized-Bed Drum Granulation of Ammonium Nitrate and Calcium-Ammonium Nitrate, Chem. Petrol. Engn*., **36** (2000) 3-5
[39] H. Franzrahe, P. Niehues, *Pugmill granulation. The Process for Safe and reliable production of CAN and other AN based fertilisers*, IFA Technical Conference, 24-27 September, 2002, Chennai, India
A. Erben, *Pugmill granulation. The Process for Safe and reliable production of CAN and other AN based fertilisers*, International Conference and Exhibition, 23-26 February 2003, Warsaw, Poland
P. Kamermann, A. Erben, *The Uhde pugmill granulation. The process for safe reliable production of CAN and other AN based fertilizers*, 2006 IFA Technical Symposium, 25-28 April 2006, Vilnius, Lithuania
[40] http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch08/final/c08s03.pdf
[41] *Instrukcja technologiczna procesu produkcji saletry amonowej i RSM*, ZAP 1998

[42] A. Biskupski, S. Schab, Z. Kowalski, M. Borowik, *Badanie granulacji nawozów mineralnych NPKMgS do nawożenia lasów, Chemik*, **61** (2008) 383
[43] A. Biskupski, S. Schab, Z. Kowalski, M. Borowik, *Technologia wytwarzania nawozów przeznaczonych do nawożenia lasów, Przem. Chem*., **88** (2009) 396-399
[44] Materiały Zakładów Azotowych Puławy S.A. (*Metody produkcji porowatej saletry amonowej*).
[45] D. Buczkowski, B. Zygmunt, *Modyfikowanie fizycznej struktury granul saletry amonowej do wytwarzania saletroli*, *Przem. Chem*., **87** (2008) 707
[46] A. Biskupski, *Metody granulacji stosowane w krajowych wytwórniach nawozów oraz własności uzyskiwanych produktów, Chemik*, **61** (2008) 398-408
[47] A. Biskupski, A. Ochał, P. Malinowski, *Wpływ rozwiązań technologicznych i parametrów procesowych na jakość granulatów zawierających azotan amonu, Przem. Chem.*, **85** (2006) 193-200
[48] J. Wiliński, S. Strzałka, *Rozwój rynku nawozów azotowych w Polsce w latach 90-tych a pozycja na nim Zakładów Azotowych „Puławy" S.A., Przem. Chem*., **80** (2001) 245-251
[49] http://www.zapulawy.pl/index1.php?dzial=12&lang=PL&node=29&doc=1000332
[50] M. Fotyma, J. Igras, J. Kopiski, *Wykorzystanie i straty obszarowe azotu z polowej produkcji roślinnej*, w *Udział polskiego rolnictwa w emisji związków azotu i fosforu do Bałtyku* (pod. red. J. Igrasa i M. Pastuszak), IUNG-PIB, Puławy, 2009.
[51] http://pl.wikipedia.org/wiki/Podtlenek_azotu
[52] http://toxipedia.org/display/toxipedia/Oppau+explosion
[53] http://www.nd.edu/~powers/ame.60636/archive.html
[54] http://pl.wikipedia.org/wiki/Katastrofa_w_Texas_City
[55] http://www.ciop.pl/18388.html
[56] http://www.exponent.com/process_plant_explosion/

JANUSZ RYCZKOWSKI, PAWEŁ JACYNA[1]
Zakład Technologii Chemicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
pl. M. Curie-Skłodowskiej, 20-031 Lublin
janusz.ryczkowski@umcs.eu

Rozdział 21

KAPROLAKTAM

1. Wprowadzenie

Kaprolaktam jest to cykliczny amid kwasu ε-aminokapronowego (ε-kaprolaktam lub 6-heksanolaktam). Klasyczna metoda otrzymywania kaprolaktamu na skalę przemysłową jest dwuetapowym procesem, w wyniku którego następuje przekształcenie cykloheksanonu w cykliczny amid kwasu ε-kapronowego. W niniejszym opracowaniu zawarte zostaną podstawowe informacje związane z produkcją kaprolaktamu.

2. Produkcja kaprolaktamu

Produkcja kaprolaktamu może być realizowana na drodze wielu syntez, z których większość przebiega wieloetapowo i niejednokrotnie z tworzeniem dużych ilości produktów ubocznych. W tabeli 1 przedstawiono wybrane przemysłowe procesy w syntezie kaprolaktamu [1]. Omówienie procesów zostało zawarte w dalszej części pracy.

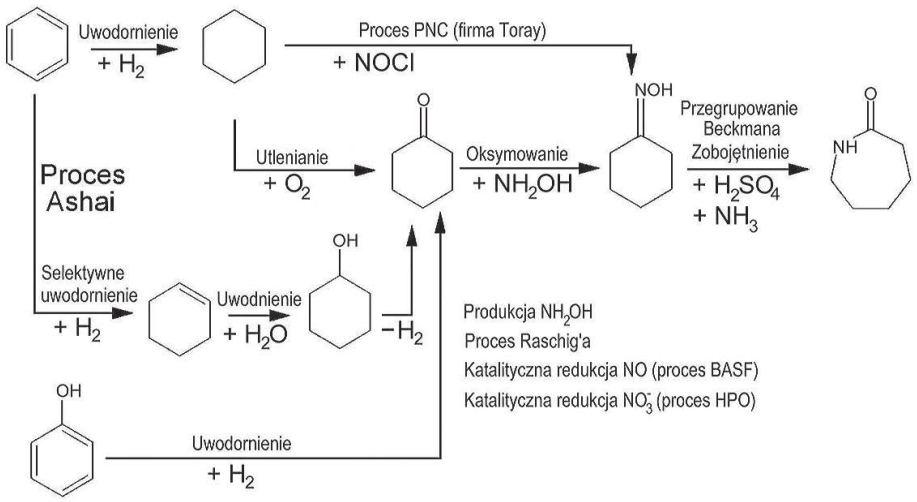
Tabela 1. Niektóre przemysłowe procesy w syntezie kaprolaktamu [1].

Proces	Produkcja $(NH_4)_2SO_4$ (ton/tonę produktu)	Zalety	Wady
klasyczny	4,5	Duża ilość instalacji, możliwość optymalizacji procesów	Duża ilość $(NH_4)_2SO_4$, niska konwersja amoksydacji
BASF/Inventa	1,9	Tworzenie niewielkich ilości $(NH_4)_2SO_4$ w czasie amoksydacji	Etap klasycznego przegrupowania
HPO	1,8	W czasie amoksydacji nie powstaje $(NH_4)_2SO_4$	Etap klasycznego przegrupowania
PNC	1,55	Jednoetapowa reakcja w kierunku oksymu	Wysoki koszt materiałowy, wysokie zużycie energii

[1] Magistrant w Zakładzie Technologii Chemicznej Wydziału Chemii UMCS (2007).

SNIA	0,0	W czasie amoksydacji nie powstaje $(NH_4)_2SO_4$, niższa cena toluenu niż cykloheksanu, niszczenie produktów ubocznych	Wysoka cena paliwa (kraking termiczny)
H_2O_2	0,0	W czasie amoksydacji nie powstaje $(NH_4)_2SO_4$	Wysoka cena H_2O_2 i zeolitów

Ogólny schemat aktualnie stosowanych procesów w produkcji kaprolaktamu przedstawiono na poniższym schemacie (rysunek 1).



Rys. 1. Aktualnie stosowane procesy przy produkcji kaprolaktamu [2].

Polski proces, którego produktem jest wysoko jakościowy, kaprolaktam, obejmuje następujące etapy:

- wytwarzanie kwasu siarkowego(VI) i oleum,
- otrzymywanie siarczanu(VI) hydroksylaminy,
- oksymowanie cykloheksanonu,
- przegrupowanie Beckmanna,
- neutralizacja produktu przegrupowania,
- ekstrakcja kaprolaktamu z oleju laktamowego i roztworu siarczanu amonowego,
- krystalizację kaprolaktamu z roztworu wodnego,
- destylację kaprolaktamu,
- wydzielenie siarczanu(VI) amonu w postaci krystalicznej.

Wytwarzanie kwasu siarkowego i oleum:

Surowcem do produkcji kwasu siarkowego jest stała (krystaliczna) lub ciekła siarka. Bogate doświadczenia w zakresie wytwarzania H_2SO_4 umożliwiają również oparcie jego produkcji na pirytach bądź siarce odzyskanej z gazów technologicznych.

Otrzymywany kwas siarkowy ma następujące właściwości:

- stężenie – 94-99%,
- pozostałości po prażeniu – maks. 0,03%,
- zawartość Fe – maks. 0,0002%,
- gęstość w temp. 20°C – 1,836 kg/dm^3.

Produkowany oleum charakteryzuje się:

- stężeniem wolnego SO_3 – 18-36%,

- pozostałością po prażeniu – maks. 0,05%,
- gęstość w temp. 20°C (oleum zawierające 30% wolnego SO_3) – 11,93 kg/dm^3.

Otrzymywanie siarczanu hydroksyloaminy

- Siarczan hydroksyloaminy jest wytwarzany przez heterokatalityczne uwodornienie tlenku azotu.

Proces obejmuje następujące stadia:

- utlenianie amoniaku,
- oczyszczanie kwasu siarkowego,
- redukcję tlenku azotu,
- utylizację gazów odlotowych.

Utlenianie amoniaku. Gazowy amoniak zmieszany z tlenem i parą wodną spala się na siatkach platynowo-rodowych. Gazy poreakcyjne, stanowiące mieszaninę tlenku azotu i pary wodnej, najpierw oddają ciepło w kotle-utylizatorze, gdzie produkuje się parę wodną, a następnie są schładzane w odparowalniku kolumny destylacyjnej. Po usunięciu zanieczyszczeń i produktów ubocznych z ochłodzonych par, kieruje się je do węzła redukcji NO.

Redukcja tlenków azotu. Mieszanina gazów, składająca się z tlenku azotu i wodoru, jest kierowana do wielostopniowych układów reakcyjnych. Reakcja przebiega między pęcherzykami gazu i kwasem siarkowym (poddawanym wcześniej oczyszczaniu), otrzymuje się roztwór siarczanu hydrokyloaminy. Jest on poddawany filtracji w celu oddzielenia katalizatora, który wraz ze świeżym kwasem siarkowym ponownie kieruje się do układu reakcyjnego. Część katalizatora wycofuje się okresowo z procesu i przeprowadza jego regeneracje, polegającą na spaleniu nośnika węglowego, rozpuszczaniu platyny, oczyszczaniu otrzymanego kwasu chloroplatynowego oraz sporządzeniu zawiesiny świeżego katalizatora. Roztwór siarczanu hydroksylaminy, po neutralizacji wodnym roztworem amoniaku i zatężeniu, stanowi surowiec do produkcji laktamu. Część gazów resztkowych z węzła redukcji NO ponownie kieruje się do procesu (recykl), natomiast resztę wraz z gazami z węzła spalanie NH_3 poddaje się niszczeniu przez spalanie. Ciepło spalania tych gazów jest wykorzystywane do produkcji pary wodnej.

Otrzymywanie oksymu cykloheksanonu

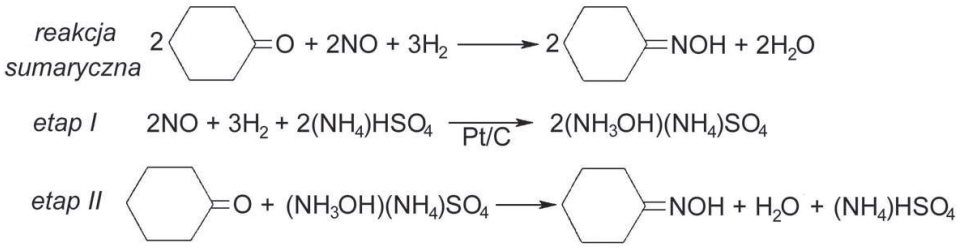
Oksym otrzymuje się w reakcji cykloheksanonu z wodnym roztworem siarczanu hydroksyloaminy. Proces przebiega w dwóch stopniach. Do reaktora pierwszego stopnia doprowadza się świeży roztwór siarczanu hydroksyloaminy oraz mieszaninę cykloheksanonu i oksymu cykloheksanonu. Po rozdzieleniu mieszaniny w zbiorniku rozdzielczym, oksym cykloheksanonu odprowadza się do węzła przegrupowania. Roztwór siarczanu amonowego, zawierający nie przereagowany siarczan hydroksyloaminy, kieruje się do drugiego stopnia, do którego jest doprowadzany cykloheksanon (w tej fazie procesu stosuje się jego nadmiar). Produkty reakcji z tego stopnia – rozdziela się, a następnie warstwę organiczną ponownie kieruje się do pierwszego stopnia oksymowania, natomiast wodny roztwór siarczanu amonowego przepuszcza się przez kolumnę odpędową w celu odzyskania zawartych w nim związków organicznych, po czym wprowadza się go do węzła produkcji siarczanu amonu.

(1)

$$H_2SO_4 + 2(NH_4)OH \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O \qquad (2)$$

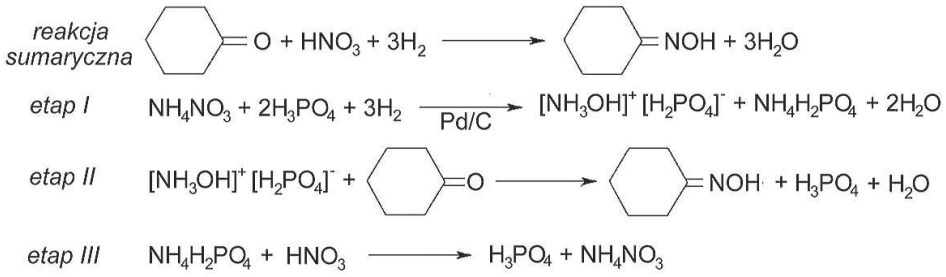
Reakcja cykloheksanonu z hydroksyloaminą (w postaci siarczanowej lub fosforanowej) jest dobrze znaną metodą otrzymywania oksymu cykloheksanonu (np. reakcja 8). Produktem ubocznym tej reakcji jest siarczan(VI) amonu, którego powstawanie jest niepożądane zarówno z eko-

nomicznego jak i ekologicznego punktu widzenia. Dlatego też opracowano szereg rozwiązań, których celem jest ograniczenie powstawania $(NH_4)_2SO_4$ w czasie amoksydacji. Jednym z nich jest proces firmy BASF i Inventa, w którym produktem ubocznym jest siarczan(VI) hydroksyamonowy [1]. Kolejny proces opracowany przez firmę BASF to kwasowa oksymacja, w której w znacznym stopniu ograniczono powstawanie uciążliwego produktu ubocznego (rysunek 2).



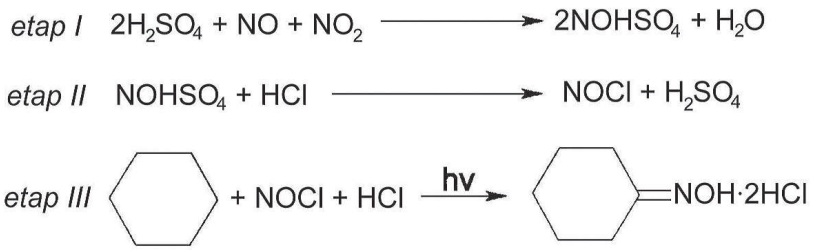
Rys. 2. Proces kwasowej oksymacji [1].

Firma DSM opracowała proces HPO (*hydroxyloamine-phosphate-oxime* - hydroksyloamina-fosforan–oksym), w którym produktem ubocznym jest azotan(V) amonu (rysunek 3).



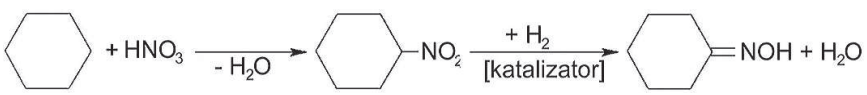
Rys. 3. Proces HPO [1].

Kolejnym rozwiązaniem jest proces PNC (*photonitrosation* - fotonitrozowanie) firmy Toray (rysunek 4).



Rys. 4. Schemat procesu PNC [1].

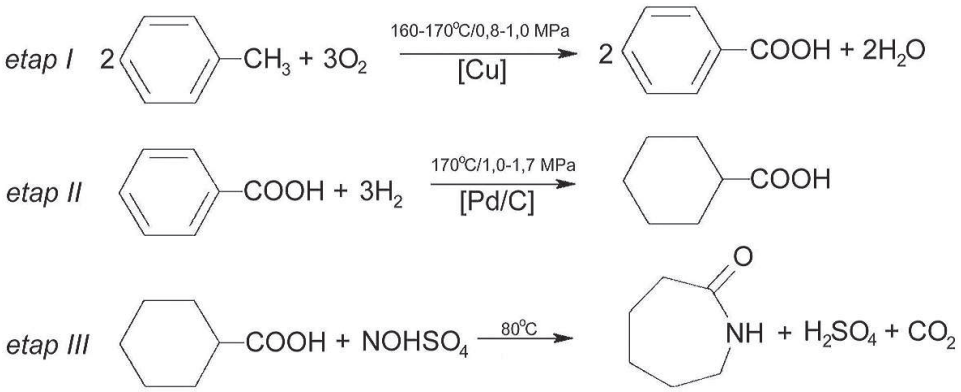
Firma DuPont opracowała proces Nixan (rysunek 5), który stosowała w latach 60-tych XX wieku.



Rys. 5. Proces Nixan firmy DuPont [1].

Ze względu na rosnące koszty usuwania $(NH_4)_2SO_4$ wiele firm poszukiwało nowych możliwości w produkcji kaprolaktamu. Jednym z rozwiązań jest produkcja kaprolaktamu z pominię-

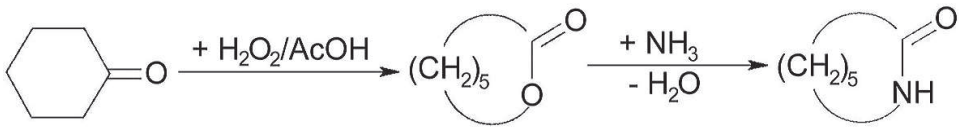
ciem oksymu jako produktu pośredniego. Takie procesy zostały opracowane przez firmy: Snia, UCC (*Union Carbide Co.*), TechniChem i BP. (rysunki 6-8) [1].



Rys. 6. Schemat procesu Snia Viscosa [1].

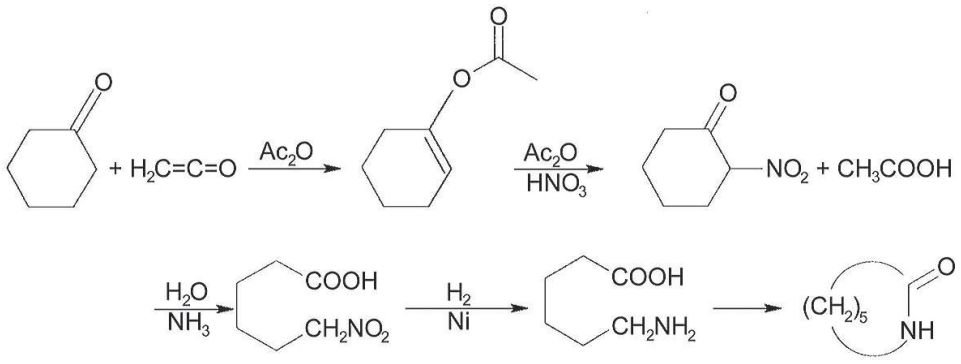
W procesie Snia Viscosa toluen w fazie ciekłej ulega konwersji do kwasu benzoesowego, który po uwodornieniu przechodzi w kwas cykloheksanowy, a w etapie końcowym powstaje kaprolaktam (rysunek 6).

W procesie **UCC** cykloheksanon utleniany jest kwasem nadoctowym (rysunek 7).



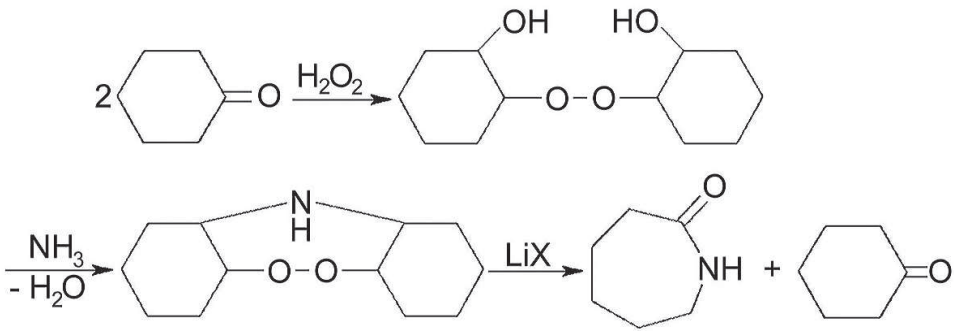
Rys. 7. Schemat procesu UCC [1].

Procesem, w którym nie występują żadne produkty uboczne jest proces **TechniChem**. Cykloheksanon ulega konwersji do octanu cykloheksenu w obecności mieszaniny ketenu i bezwodnika octowego. Kolejne etapy procesu przedstawiono na rysunku 8.



Rys. 8. Schemat procesu TechniChem [1].

Główną wadą tego procesu jest wysoka cena ketenu. Ostatni z procesów, w którym produkcja kaprolaktamu przebiega z pominięciem produktu pośredniego (oksymu) jest proces zaproponowany przez BP (rysunek 9). Podobnego opracowania dokonały firmy Degussa, Inventa i Toa Gosei. Ze względu na dominująca rolę w procesie rynkowych cen nadtlenku wodoru proces ten nie został wprowadzony do praktyki przemysłowej.

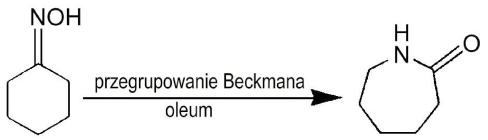


Rys. 9. Schemat procesu BP nadtlenku 1,1-dihydrooksydicykloheksylowego [1].

Przegrupowanie Beckmanna

Przegrupowanie oksymu cykloheksanonu do estru kaprolaktamu jest prowadzone w reaktorze z zewnętrznym obiegiem wymuszonym, w środowisku oleum. Powstałe ciepło reakcji jest odbierane w chłodnicy wodnej, zabudowanej w obiegu.

Wytworzony ester kaprolaktamu poddaje się dodatkowej obróbce, a następnie – po ochłodzeniu – kieruje się go do procesu neutralizacji.



(3)

Neutralizacja produktu przegrupowania

Surowy laktam, zwany olejem laktamowym, otrzymuje się w wyniku neutralizacji produktu przegrupowania Beckmanna za pomocą wody amoniakalnej. W tym celu doprowadza się do reagenty do reaktora, w którym utrzymuje się stałe pH przez recyrkulację przepływu wody amoniakalnej. Ciepło wydzielające się w wyniku reakcji neutralizacji jest odbierane w zewnętrznej chłodnicy obiegowej. W wyniku separacji mieszaniny poreakcyjnej oddziela się olej laktamowy od roztworu siarczanu amonowego. Rozdzielone produkty neutralizacji są następnie oczyszczone metodą ekstrakcji.

Ekstrakcja kaprolaktamu z oleju laktamowego i roztworu siarczanu amonowego

Ekstrakcję kaprolaktamu z oleju laktamowego i innych strumieni zawierających kaprolaktam prowadzi się w kolumnie ekstrakcyjnej za pomocą toluenu. Ekstrakt zawierający kaprolaktam kieruje się do kolumny destylacyjnej, natomiast rafinat – po dodatkowej operacji mającej na celu zmniejszenie w nim zawartości kaprolaktamu, siarczanu amonowego i toluenu – odprowadza się do kanalizacji.

Ekstrakcję kaprolaktamu z roztworu siarczanu anonowego prowadzi się w osobnej kolumnie ekstrakcyjnej, również za pomocą toluenu. Ekstrakt, będący roztworem kaprolaktamu w toluenie, kieruje się do węzła ekstrakcji kaprolaktamu z oleju laktamowego, natomiast rafinat – roztwór siarczanu amonowego przesyła się do dalszego przerobu w węźle produkcji siarczanu amonowego.

Rozpuszczalnik wydzielony w wyniku destylacji ekstraktu jest ponownie używany w procesie, natomiast ciecz wyczerpana (zatężony wodny roztwór kaprolaktamu) kieruje się do węzła oczyszczania przez krystalizację.

Krystalizacja kaprolaktamu

Kaprolaktam surowy, wstępnie oczyszczony w procesie ekstrakcji, poddaje się dalszemu oczyszczaniu przez krystalizację z wodnego roztworu. Przeprowadza się ją w krystalizatorach

pracujących pod zmniejszonym ciśnieniem, w układzie dwustopniowym z wymuszonym obiegiem. Na skutek odparowania części wody następuje zatężenie i schłodzenie roztworu oraz wykrystalizowanie kaprolaktamu. Zawiesina ciała stałego w wodzie jest poddawana wirowaniu.

Wydzielone na wirówkach kryształy kaprolaktamu kieruje się do procesu destylacji. Ługi macierzyste z wirówek są oczyszczane i ponownie kierowane do procesu krystalizacji.

Destylacja kaprolaktamu

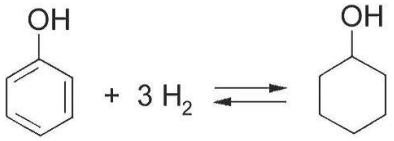
Stopiony kaprolaktam pochodzący z węzła krystalizacji jest poddawany końcowemu oczyszczaniu metodą trójstopniowej destylacji w wyparkach filmowych. Proces prowadzi się w obecności wodorotlenku sodowego, pod zmniejszonym ciśnieniem, zapewniając możliwie najniższą temperaturę oraz krótki czas przebywania kaprolaktamu w wyparce. Destylat będący końcowym produktem procesu jest – po wykropleniu – kierowany do magazynu. Pozostałość z destylacji ponownie wprowadza się do węzła syntezy kaprolaktamu. Produkt końcowy może być dostarczony odbiorcom w formie ciekłej lub krystalicznej.

Wydzielanie siarczanu amonowego w postaci krystalicznej

Zmieszane roztwory siarczanu amonowego pochodzące z węzłów oksymowania i neutralizacji poddaje się zatężaniu i krystalizacji w trójstopniowym układzie wyparnym ogrzewanym parą wodną o ciśnieniu 0,25 MPa. Otrzymana zawiesina jest następnie odwirowywana w celu oddzielenia kryształów siarczanu amonowego od ługów macierzystych. Kryształy suszy się i w postaci gotowego produktu wysyła do odbiorców, a ługi pokrystaliczne ponownie kieruje się do procesu. Zanieczyszczenie organiczne gromadzące się w układzie ługów macierzystych są z niego usuwane w postaci umożliwiającej ich zniszczenie [3].

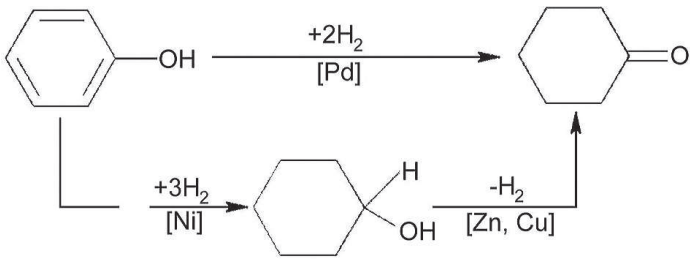
2.1. Metoda „fenolowa”

W metodzie tej cykloheksanon otrzymuje się poprzez uwodornienie pierścienia aromatycznego fenolu do cylkoheksanolu (rysunek 10), a następnie cylkoheksanol poddaje się odwodornieniu do cykoheksanonu.



Rys. 10. Uwodornienie fenolu do cykloheksanolu [4].

Reakcja te przebiega dwuetapowo. W pierwszym etapie uwodornienia benzenu do cykloheksanolu reakcja przebiega na katalizatorze niklowym, w temperaturze 160°C i przy ciśnieniu 1,5 MPa (rysunek 11) [1]. W drugim etapie cykloheksanol ulega katalitycznemu odwodornieniu do cykloheksanonu w temperaturze 400-450°C przy konwersji ok. 90% i selektywności 95%.

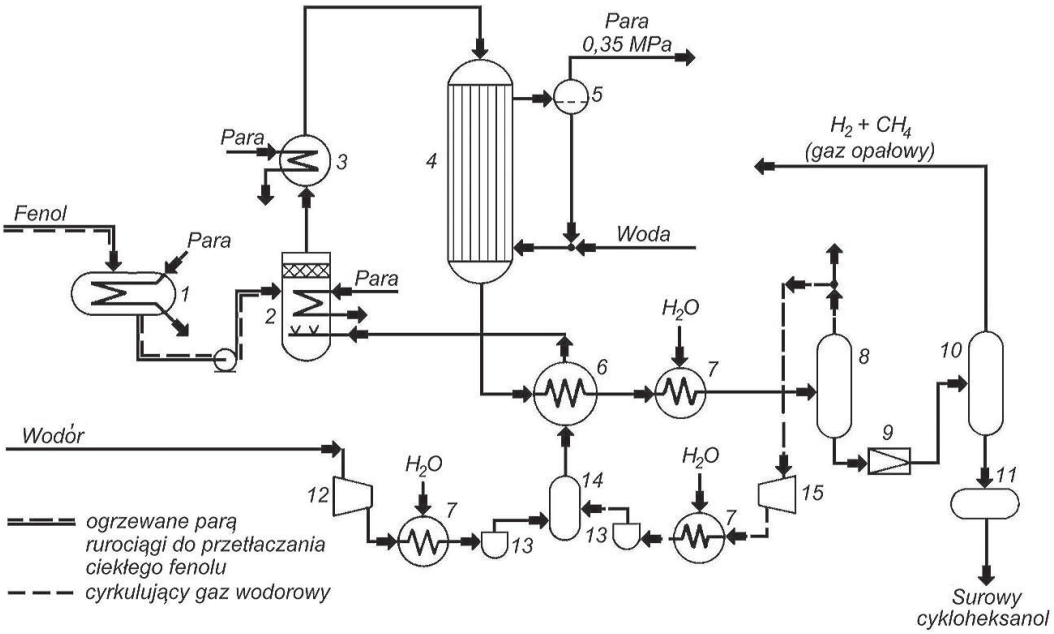


Rys. 11. Synteza cykloheksanonu z fenolu [1].

Zastosowanie katalizatorów palladowych (np. Pd-CaO/Al_2O_3) umożliwia selektywne, jednoetapowe uwodornienie fenolu do cykloheksanonu. Warunki tego procesu są następujące: temperatura 140-170°C, ciśnienie 0,1-0,2 MPa. Selektywność selektywnego uwodornienia wynosi powyżej 95%.

Uproszczony schemat technologiczny instalacji uwodornienia fenolu przedstawia rysunku 12. W przemysłowej realizacji tego rodzaju uwodornienia jest nieodzowne prowadzenie następujących pięciu procesów podstawowych:

- sprężania wodoru i cyrkulującego gazu wodorowego,
- nasycanie wodoru parami związku organicznego, który ma być uwodorniany,
- wstępnego ogrzewania mieszaniny kierowanej do reaktora,
- chłodzenia mieszaniny poreakcyjnej w celu skroplenia surowego produktu końcowego,
- dwustopniowego oddzielania tego produktu od wodoru i gazowych produktów reakcji ubocznych.



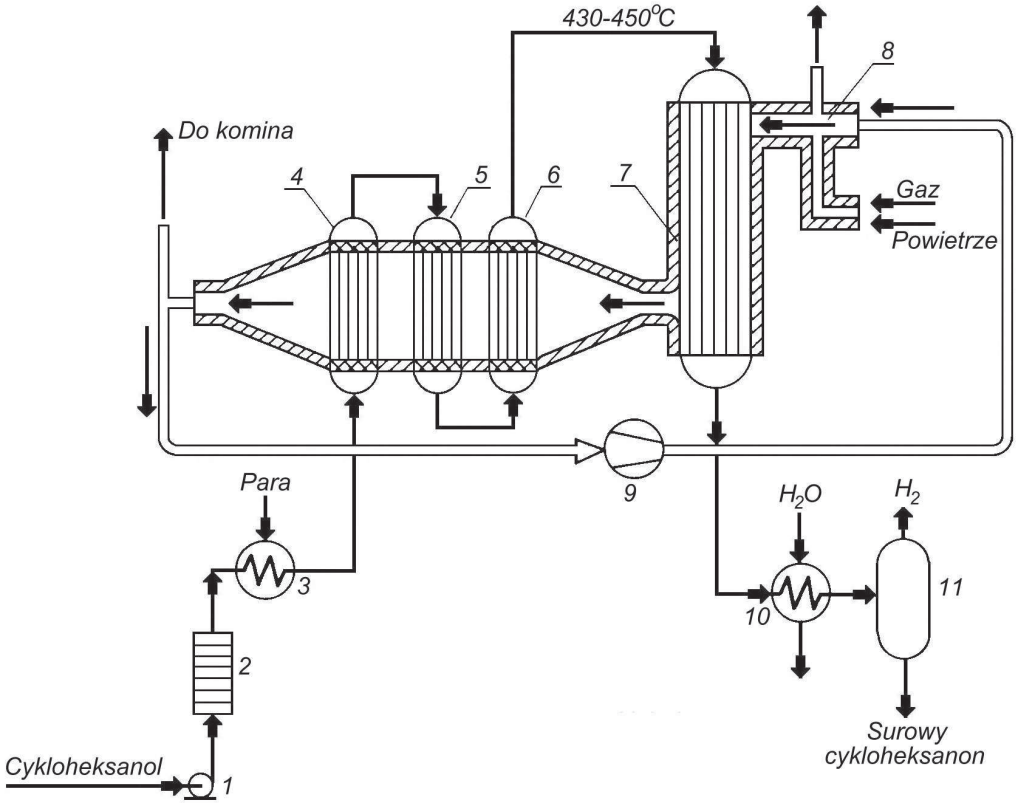
Rys. 12. Uproszczony schemat instalacji uwodornienia fenolu do cykloheksanolu: 1 - zbiornik fenolu z wężownicą grzewczą, 2 - odparowywacz-saturator z nasadką z ceramicznych pierścieni Raschiga w górnej części, 3 - podgrzewacz parowy, 4 - rurowy reaktor uwodornienia, 5 - zbiornik para-kondensat, 6 - wymiennik ciepła, 7 - chłodnice, 8 - separator wysokiego ciśnienia, 9 - zawór rozprężający,10 - separator niskiego ciśnienia, 11 - zbiornik surowego cykloheksanolu, 12 - sprężarka świeżego wodoru, 13 - oddzielacz oleju, 14 - zbiornik pośredni (mieszalnik wodoru) [4].

Drugi z wymienionych procesów podstawowych realizuje się w ciśnieniowym aparacie *2* odgrywającym rolę odparowywacza fenolu i jednocześnie saturatora. Do aparatu tego wprowadza się ciekły fenol tłoczony pompą wysokociśnieniową ze zbiornika *1*. Parowe ogrzewanie tego zbiornika (oraz rurociągów) zapobiega wykrystalizowaniu fenolu następującemu już w 40°C.

Do odparowywacza-saturatora *2* tłoczy się przez bełkotkę mieszaninę świeżego wodoru oraz cyrkulującego gazu wodorowego. Mieszanina ta dopływa ze zbiornika *14* przez wymiennik ciepła *6*, w którym jest ogrzewana strumieniem produktów rekcji opuszczającym reaktor *4*. Świeży wodór jest sprężany do ciśnienie 1-2 MPa sprężarką *12*, a cyrkulujący gaz wodorowy za pomocą sprężarki *15*.

Praca aparatu *2* ma kluczowe znaczenie dla należytej pracy całej instalacji. Poziom ciekłego fenolu i temperaturę w tym aparacie (ok. 120°C) reguluje się automatycznie, tak, aby mieszanina par fenolu i wodoru odbierana z jego górnej części miała optymalny skład, a zwłaszcza by nadmiar wodoru był ok. dziesięciokrotny w stosunku do jego objętości zużywanej w reakcji uwodorniania. Mieszaninę tą kieruje się przez podgrzewacz *3* do rur z katalizatorem w reaktorze *4*. Wydzielające się ciepło reakcji odbiera się za pomocą wrzącego kondensatu wodnego, cyrkulującego w przestrzeni, międzyrurkowej reaktora. Wytworzoną parę 0,35 MPa odprowadza się do zbiornika *5*. Uzyskiwany stopień przereagowania fenolu przekracza 90%.

Gazy poreakcyjne chłodzi się w wymienniku *3* (podgrzewanie wodoru) i chłodnicy *7*. Wykroplony produkt oddziela się następnie od gazu wodorowego w wysokociśnieniowym separatorze *8*, po czym rozpręża się go na zaworze *9* do ciśnienia blisko atmosferycznego panującego w separatorze *10*. Surowy cykloheksanol gromadzi się w zbiorniku *11*, z którego tłoczy się go do nie uwidocznionych na schemacie kolumn rektyfikacyjnych. W kolumnach tych oddziela się nie przereagowany fenol (zawracany do procesu) oraz tworzące się ubocznie cykloheksan i cykloheksen. W surowym cykloheksanolu zawarty jest również tworzący się ubocznie cykloheksanon. Jego usuwanie nie jest jednak konieczne.



Rys. 13. Uproszczony schemat instalacji odwodornienia cykloheksanolu do cykloheksanonu: 1 - pompa, 2 - filtr, 3 - podgrzewacz parowy, 4, 5 i 6 - odparowalniki-przegrzewacze, 7 - reaktor rurowy ogrzewany gazami spalinowymi, 8 - komora spalania, 9 - dmuchawa powietrza, 10 - chłodnica wodna, 11 - separator [4].

Otrzymany cykloheksanol tłoczy się przez podgrzewacz *3* (rysunek 13), następnie przez układ trzech odparowywaczy-przegrzewaczy (4,5,6), w których jego pary przegrzewają się do ok. 450°C dzięki ciepłu gazu spalinowych opuszczających przestrzeń międzyrurową rektora *7*.

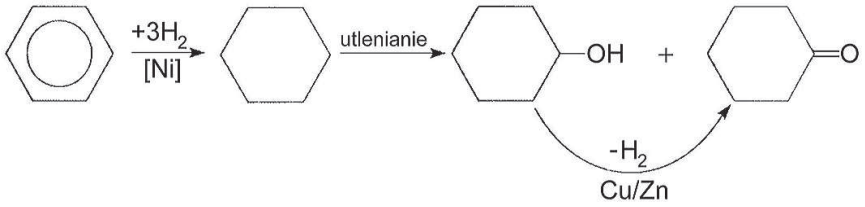
Pary te przepływają następnie przez rury reaktora wypełnione katalizatorem (miedź, tlenek cynku, kształtki blaszane z ocynkowanego żelaza). Endotermiczna, wysokotemperaturowa reakcja odwodornienia przebiega dzięki przeponowemu, współprądowemu ogrzewaniu rurek ga-

zami spalinowymi mającymi temperaturę ok. 600°C. Obniżenie temperatury gazów spalinowych z ok. 1000°C (przy palniku) do 600°C osiąga się, stosując odpowiednią krotność cyrkulacji gazów spalinowych (dmuchawa *9*) [4].

2.2. Metoda „benzenowa"

Głównymi procesami składającymi się na cykl produkcji są (rysunek 14) [1]:

- uwodornienie benzenu do cykloheksanu,
- utlenianie cykloheksanu do mieszaniny cykloheksanolu-cykloheksanonu,
- odwodornienie cykloheksanolu do tzw. cykloheksanonu surowego,
- destylacja mieszaniny cykloheksanon- cykloheksanol i cykloheksanonu surowego.



Rys. 14. Synteza cykloheksanonu z benzenu [1].

Pierwszym procesem w ciągu technologicznym i ciągu technologicznym jest uwodornienie benzenu do cykloheksanu. Na świecie stosuje się kilka sposobów jego realizacji, różniącym się rodzajem użytego katalizatora, parametrami technologicznymi (ciśnieniem, temperatura i jednostkowe obciążenie katalizatora), a także rozwiązaniami aparaturowymi. Proces prowadzi się w fazie gazowej bądź ciekłej. Główne procesy technologiczne uwodornienia benzenu do cykloheksanu stosowane na świecie zostały opisane w rozdziale 4 i 5 niniejszej pracy. Uzyskany cykloheksan poddaje się utlenianiu tlenem z powietrza lub gazami zawierającymi tlen cząsteczkowy, w temperaturze 150–170°C, pod ciśnieniem 0,9 – 1,2 MPa.

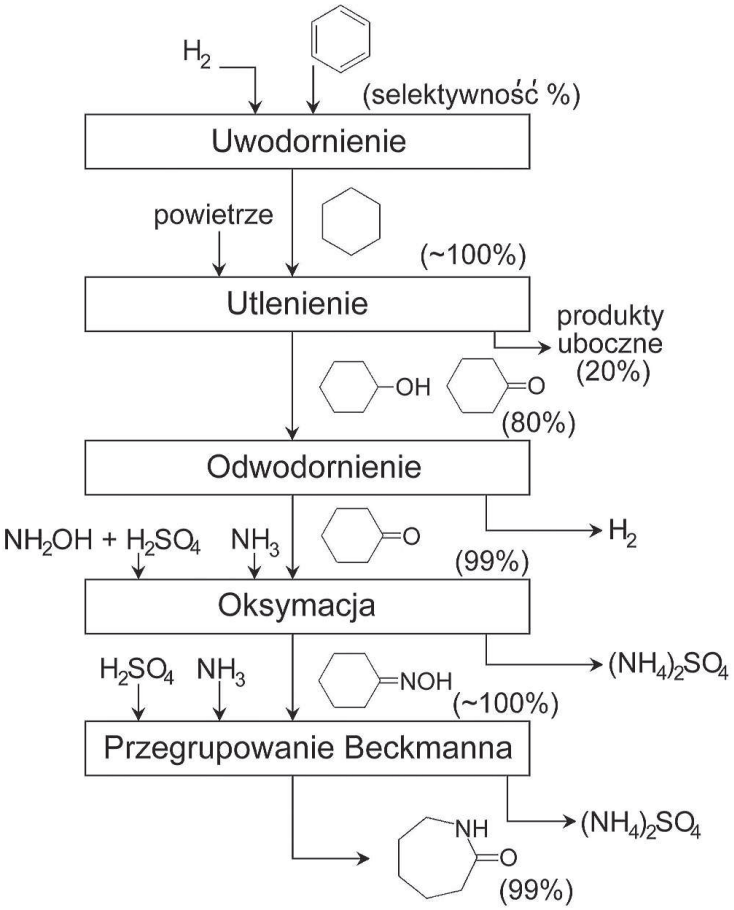
W procesie utleniania cykloheksanu najczęściej stosowany katalizator są sole kobaltu (nafteniany lub stearyniany) rozpuszczalne w cykloheksanie. W procesie tym oprócz głównych produktów, jakimi są cykloheksanol i cykloheksanon, powstaje wiele produktów ubocznych, takich jak: kwasy jednokarboksylowe, hydroksykwasy, kwasy dwukarboksylowe i ich estry oraz inne związki o wyższym stopniu utleniania niż pożądane produkty. Ilość produktów ubocznych w stosunku do ilości produktów głównych szybko rośnie wraz ze zwiększeniem stopnia przereagowania cykloheksanonu, dlatego też utrzymuje się stosunkowo mały stopień przereagowania (5-6%). W skali przemysłowej proces utleniania cykloheksanu jest realizowany w systemie kaskady, na ogół składającej się z trzech szeregowo połączonych reaktorów, bądź w reaktorze komorowym. Opuszczający układ produkt reakcji poddaje się obróbce z użyciem wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, a następnie oddestylowuje cykloheksan. W następnej operacji od wodnego roztworu soli sodowych ubocznych produktów reakcji utleniania cykloheksanu oddziela się mieszaninę zawierającą jako główne składniki cykloheksanol i cykloheksanon. Roztwór soli sodowych związków organicznych poddaje się spalaniu w piecach o specjalnej konstrukcji.

Mieszaninę cyklohesanolu i cykloheksanonu poddaje się rektyfikacji. Wydzielony cykloheksanon kieruje się do węzła oksymacji (do produkcji kaprolaktamu), a cykloheksanol poddaje się katalitycznemu odwodornieniu do cykloheksanonu. Produkty odwodornienia są rektyfikowane razem z mieszaniną cyklofeksanolu i cykloheksanonu, uzyskiwaną w procesie utleniania cykloheksanu.

Odwodornienie cykloheksanolu do cykloheksanonu prowadzi się z zastosowaniem różnych katalizatorów, najczęściej zawierających tlenki miedzi i chromu, a także w obecności kataliza-

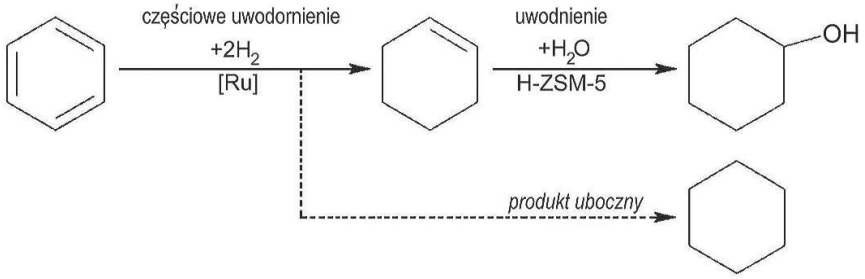
torów zawierających żelazo i cynk, w temperaturze 250–420°C, pod ciśnieniem zbliżonym do atmosferycznego [5].

Schemat etapów pośrednich stosowanych przy produkcji kaprolaktamu, w których wykorzystane są procesy BASF i Raschiga do produkcji hydroksyloaminy, przedstawiono na rysunku 15.



Rys. 15. Schemat powszechnie stosowanych procesów przy produkcji kaprolaktamu [6].

Warto wspomnieć o nowym procesie firmy Asahi Kasei, która zaproponowała produkcję cykloheksanolu na drodze selektywnego uwodornienia benzenu (rysunek 16) [1].

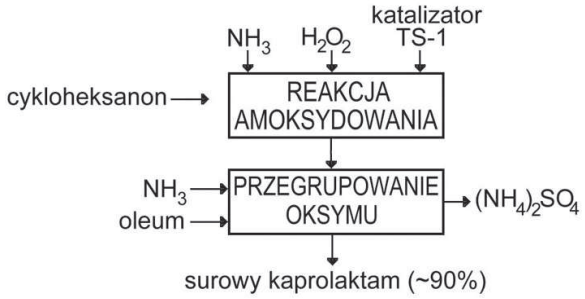


Rys. 16. Proces Asahi Kasei [1].

2.3. Technologia otrzymywania kaprolaktamu firmy EniChem

Włoska firma EniChem uruchomiła instalację pilotową w celu wypróbowania nowego usprawnionego procesu otrzymywania kaprolaktamu (rysunek 17). Różni się on od procesów konwencjonalnych mniejszą liczbą etapów, a ilości ubocznego produktu, jakim jest siarczan amonu są o dwie trzecie mniejsze. Nowa technologia jest także czystsza i bardziej ekonomiczna,

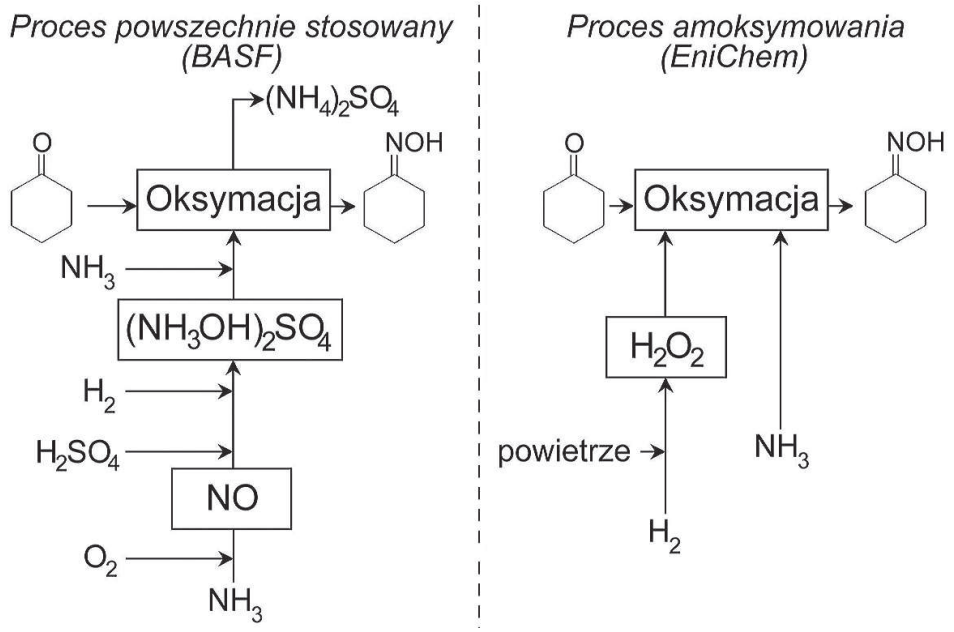
gdyż nie prowadzi do emisji tlenków azotu. W procesie tym nie stosuje się hydroksyloaminy. Nowy proces otrzymywania oksymu cykloheksanonu polega na bezpośredniej reakcji cykloheksanonu z amoniakiem i nadtlenkiem wodoru w obecności katalizatora tytanowo-krzemianowego (TS-1; jest to nowy typ zeolitu o budowie podobnej do ZSM-5, w którym część atomów Si zastąpiono atomami Ti) [7]. Reakcja przebiega w fazie ciekłej, w temperaturze poniżej 100°C i pod normalnym ciśnieniem.



Rys. 17. Schemat produkcji kaprolaktamu firmy EniChem [8].

Wydajność tego procesu zwanego też amoksymowaniem przekracza 99% w przeliczeniu na cykloheksan i 92% w przeliczeniu na nadtlenek wodoru. Koszty techniczne otrzymywania oksymu cykloheksanonu tą metodą są o ok. 20% mniejsze (w wypadku produkcji H_2O_2 na miejscu). Nowy proces może być prowadzony w konwencjonalnych instalacjach przeznaczonych do produkcji kaprolaktamu. Zakłada się, że nowa technologia umożliwi powiększenie skali produkcji o 15 tys. ton na rok (do 145 t/rok) oraz przyczyni się do obniżenia technicznych kosztów wytwarzania kaprolaktamu o 15%. Szacuje się, że technologia ta może być zastosowana w 90% wszystkich konwencjonalnych instalacji przeznaczonych do produkcji kaprolaktamu [8].

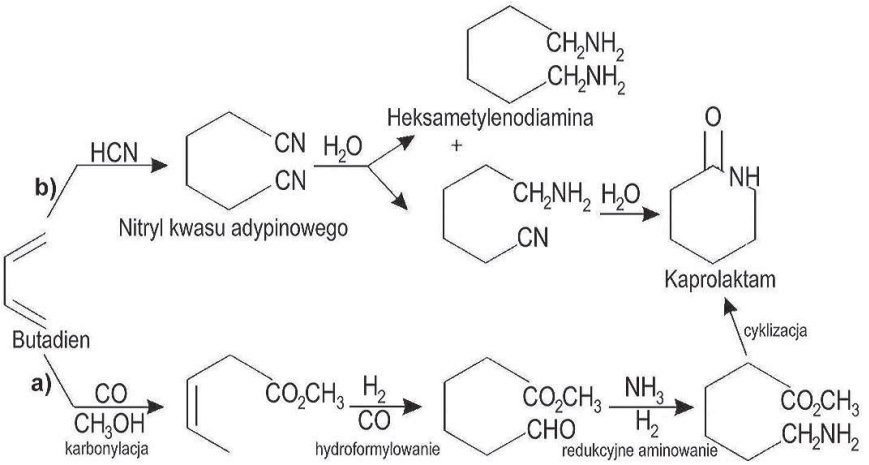
Na rysunku 18 przedstawiono schemat, na którym porównano produkcję oksymu cykloheksanonu według procesów BASF i EniChem.



Rys. 18. Porównanie produkcji oksymu cykloheksanonu w procesie BASF i EniChem [6].

2.4. Technologie otrzymywania kaprolaktamu w oparciu o butadien

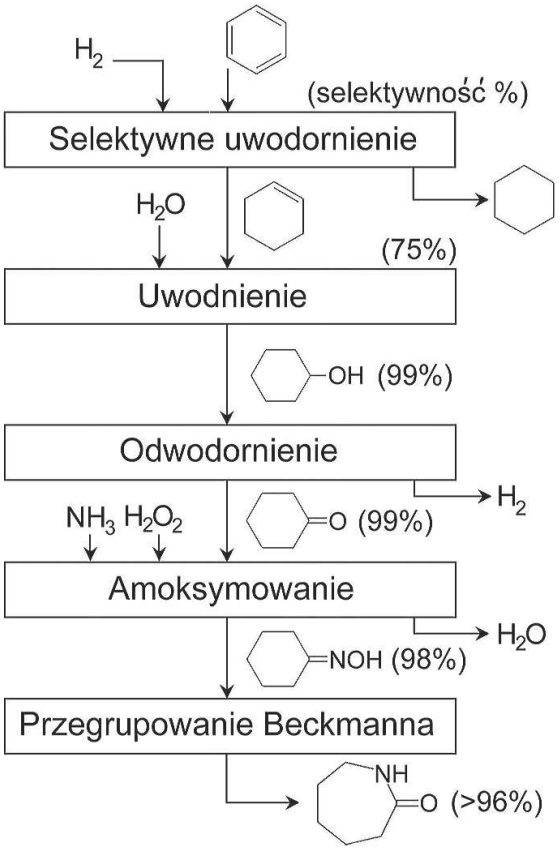
Firma DSM wspólnie z Shell Chemicals zaproponowała proces wytwarzania kaprolaktamu opartym na butadienie jako surowcu wyjściowym (rysunek 19a) [9].



Rys. 19. Schemat produkcji kaprolaktamu z butadienu: a) proces Altam firmy DSM, b) proces firmy Rhodia i BASF [9].

Proces obejmuje cztery etapy. Dwa pierwsze obejmują karbonylowanie i hydroformylowanie butadienu tlenkiem węgla. Następny etap to aminowanie redukcyjne amoniakiem, po czym następuje cyklizacja do kaprolaktamu. Zdaniem DSM, proces wytwarzania kaprolaktamu jest o 30% tańszy pod względem inwestycyjnym i eksploatacyjnym od starszej, konwencjonalnej technologii jego otrzymywania, a także eliminuje problem zbytu produktu ubocznego, jakim jest siarczan amonu [9]. Budowa instalacji w oparciu o proponowany proces jest opłacalna w regionach gdzie jest nadmiar butadienu i jednocześnie jest duży popyt na nylon [10].

Nową metodę wytwarzania kaprolaktamu (razem z heksylenodiaminą) z butadienu opracowały też firmy Rhodia i BASF (rysunek 19b) [9].

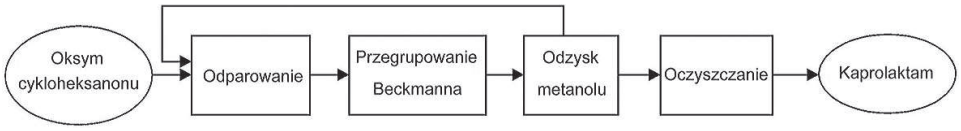


Rys. 20. Schemat produkcji kaprolaktamu z etapem przegrupowania Beckmanna w fazie gazowej [6].

2.5. Technologia otrzymywania kaprolaktamu firmy Sumitomo Chemical

Japońska firma Sumitomo Chemical opracowała proces przegrupowania Beckmanna w fazie gazowej [2]. Wykorzystując doświadczenia oraz opracowania włoskiej firmy Eni-Chem (amoksymowanie, zastosowanie zeolitowego katalizatora TS-1) wprowadziła w 2003 r. do praktyki przemysłowej produkcę kaprolaktamu, w której połączone zostały procesy amoksymowania i przegrupowania Beckmana w fazie gazowej (rysunek 20) [2,6,11-13].

Opracowany przez firmę Sumitomo proces przegrupowania Beckmanna w fazie gazowej przedstawiono na rysunku 21.

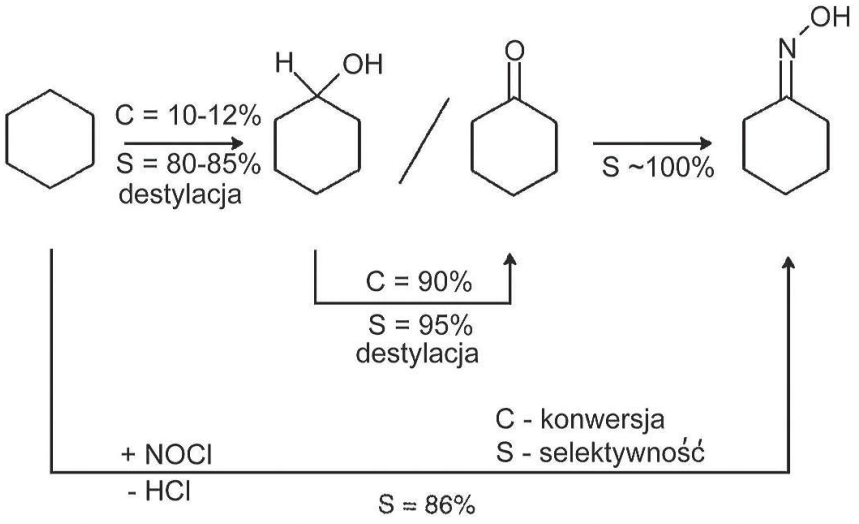


Rys. 21. Schemat blokowy przegrupowania Beckmanna w fazie gazowej [6].

Oksym cykloheksanonu jest odparowywany i wysycany parami metanolu, a następnie kierowany do reaktora w którym znajduje się zeolit typu MFI (o wysokiej zawartości krzemu). Temperatura reakcji mieści się w granicy 350-400^{o}C, a ciśnienie jest bliskie atmosferycznemu. W dalszej kolejności gazowe produkty z reaktora są schładzane (pary metanolu są zawracane do reaktora). Produkty pochodzące z przegrupowania Beckmanna są oczyszczane celem wydzielenia zasadniczego produktu jakim jest kaprolaktam. Stosowany katalizator ulega stopniowej dezaktywacji depozytem węglowym i dlatego też okresowo jest regenerowany (strumieniem powietrza w podwyższonej temperaturze).

2.6. Inne procesy w produkcji kaprolaktamu

Sattler i współpracownicy [14] zaproponowali koncepcję oraz ocenę ekonomiczną produkcji kaprolaktamu na drodze fotochemicznej. Stwierdzili, że synteza fotochemiczna jest bardziej selektywna w stosunku do klasycznej syntezy termochemicznej i charakteryzuje się mniejszą ilością etapów w produkcji kaprolaktamu (rysunek 22).



Rys. 22. Porównanie selektywności w syntezie oksymu cykloheksanonu na drodze termochemicznej i fotochemicznej [14].

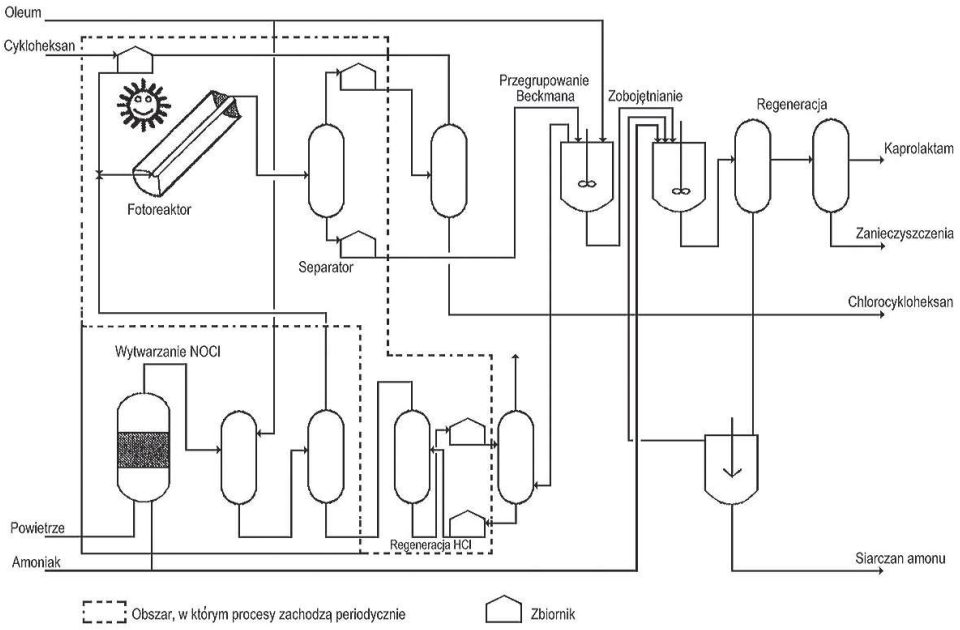
Reakcja fotochemiczna przebiega przy udziale promieniowania z zakresu 345-640 nm. Na rysunku 23 przedstawiono proponowany schemat instalacji do produkcji kaprolaktamu metodą fotochemiczną.

Na rysunku 24 przedstawiono ogólny schemat wytwarzania kaprolaktamu z wykorzystaniem różnych surowców [15].

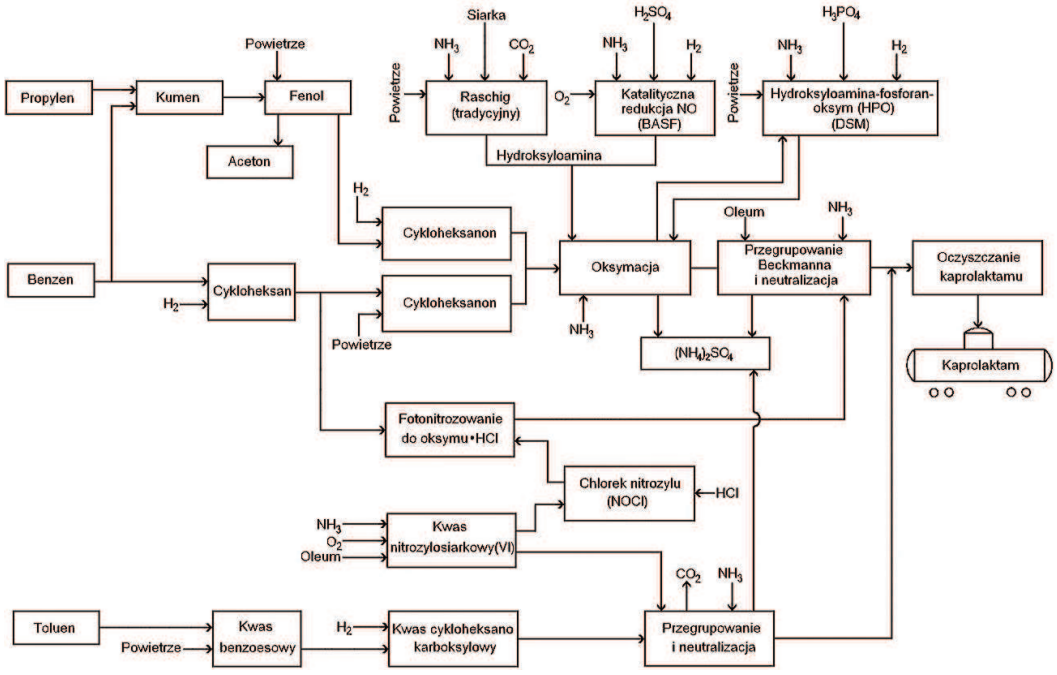
W Polsce kaprolaktam produkowany jest dwoma metodami:
metodą „fenolową”,
metodą „benzenową”.

Metody te różnią się miedzy sobą technologią otrzymywania cykloheksanonu. W metodzie „fenolowej” fenol uwodornia się do cykloheksanolu a następnie, odwodarnia do cykloheksa-

nonu surowego. W przypadku metody „benzenowej", benzen poddaje się uwodornieniu do cykloheksanu, który następnie poddaje się utlenianiu do bezwodnej mieszaniny cykloheksanon-cykloheksanol. W obu przypadkach produkty reakcji poddaje się destylacji próżniowej, w celu wydzielenia cykloheksanonu.



Rys. 23. Diagram blokowy instalacji przemysłowej do produkcji kaprolaktamu z wykorzystaniem energii słonecznej [14].



Rys. 24. Zintegrowany schemat wytwarzania kaprolaktamu z różnych źródeł [15].

Do zalet polskiego procesu wytwarzania kaprolaktamu można zaliczyć:

- małe zużycie surowców, materiałów pomocniczych i czynników energetycznych,
- niezawodność i stabilność ruchowa oraz bezpieczeństwo pracy poszczególnych węzłów technologicznych,

- realizacje procesu, we wszystkich jego stadiach, w jednostkach o zdolności produkcyjnej do 80 tys. Mg/r. w układzie jednociągowym,
- ograniczenie do minimum zrzutu ścieków oraz emisji szkodliwych gazów odlotowych,
- możliwość zastosowania w procesie kwasu siarkowego o jakości uzyskiwanej w typowych jednostkach produkcyjnych,
- dodatkową produkcję kwasu azotowego technicznego w węźle produkcji siarczanu hydroksyloaminy oraz efektywne niszczenie gazów odlotowych w tym węźle,
- jakość kaprolaktamu odpowiada najwyższym światowym standardom jakościowym [16].

Kaprolaktam stosowany jest do produkcji tworzywa poliamidu-6 (PA6). Poliamidy są grupą związków wielkocząsteczkowych, w których występują powtarzające się wiązania peptydowe -CO-NH-. Stanowią one niezwykle ważną grupę polimerów włóknotwórczych.

Kaprolaktam wykorzystywany jest do produkcji przędzy tekstylnej i technicznej (stroje pływackie, ubrania sportowe, żyłki wędkarskie, rajstopy, guziki, dywany, wykładziny podłogowe, namioty, torby, plecaki, parasolki, tkaniny dekoracyjne) oraz żywice, które mają zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym, elektrycznym i elektronicznym (różnego rodzaju plastikowe części samochodowe, zbiorniki na olej, skrzynki bezpiecznikowe, konektory do przewodów elektrycznych, pokrywy zaworów, nadkola i paski rozrządu, opony obudowy przełączników, wtyczek oprawek żarówek, obudowy silników elektrycznych). Kaprolaktam stosuje się także do formowania i pokrywania powierzchni (foliowanie, farby, lakiery), do produkcji osłonek do wyrobów spożywczych, opakowań spożywczych odpornych na wysokie temperatury, opakowań dla produktów medycznych, kamizelek kuloodpornych, sieci rybackich, sztucznych kości i ścięgien [17].

3. Literatura

[1] G. Dahlhoff, J.P.M. Niederer, W.F. Hoelderich, *Catal. Rev*., **43** (2001) 381.
[2] H. Ichihashi, M. Ishida, A. Shiga, M. Kitamura, T. Suzuki, K. Suenobu, K. Sugita, *Catal. Surveys from Asia*, **7** (2003) 261.
[3] K. Stołecki, A. Gołębiowski, T. Borowiecki, *Przem. Chem*., **83** (2004) 564.
[4] E. Grzywa, J. Molenda *Technologia podstawowych syntez organicznych*, tom 2, Wydawnictwo Naukowo–Techniczne, Warszawa, 2000.
[5] S. Ciborowski, Z. Allina, I. Balcerzak, K. Balcerzak, A. Janitz, W. Kowalska, S. Szarlik, T. Vieweger, W. Wieleżyński, A. Zimowski, M. Zylbersztejn, *Przem. Chem*., **68** (1989) 210.
[6] H. Ichihashi, rozprawa doktorska, Waseda University, Japonia, 2003.
[7] *Przem. Chem*., **74** (1995) 157 (na podstawie *Europa Chemie* **27** (1994) 11).
[8] *Przem. Chem*., **74** (1995) 396 (na podstawie *Chem. in Britain,* **31** (1995) 94).
[9] *Przem. Chem*., **80** (2001) 311 (na podstawie *Chem. Eng. News*, **78**, nr 40, 2000, str. 32).
[10] *Przem. Chem*., **74** (1995) 318 (na podstawie *Europ. Chem. News,* **63**, nr 1653 (1995) 23).
[11] H. Ichihashi, H. Sato, *Appl. Catal. A: Gen*., **221** (2001) 359.
[12] H. Ichihashi, M. Kitamura, *Catal. Today*, **73** (2002) 23.
[13] M. Ishida, T. Suzuki, H. Ichihashi, A. Shiga, *Catal. Today*, **87** (2003) 187.
[14] C. Sattler, F.-J. Muller, K.-J. Riffelman, J. Ortner, K.-H. Funken, *J. Phys. IV France*, **9** (1999) Pr3-723.
[15] J.G. Speight, *Chemical and process design handbook*, McGraw-Hill, New York, 2002.
[17] Praca zbiorowa, *Raport środowiskowy*, Zakłady Azotowe w Puławach S.A.
[16] J. Wais, K. Izodorczyk, *Przem. Chem.,* **66** (1987) 338.

EDWARD RÓJ

**Instytut Nawozów Sztucznych, Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13A,
24-110 Puławy
edward.roj@ins.pulawy.pl**

Rozdział 22

EKSTRAKCJA SUROWCÓW ROŚLINNYCH W WARUNKACH NADKRYTYCZNYCH Z UŻYCIEM CO_2

Słowa kluczowe: *ekstrakcja surowców roślinnych, ekstrakcja nadkrytyczna, ekstrakt chmielowy, oleje wielonienasycone, ditlenek węgla.*

Streszczenie

Omówiono podstawy teoretyczne ekstrakcji nadkrytycznej oraz krajowe osiągnięcia technologiczne w zakresie ekstrakcji surowców roślinnych. Technologia ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych w skali przemysłowej używana jest od początku XX wieku w kilku dziedzinach przemysłu, np. spożywczym, kosmetycznym, farmaceutycznym. Technologia ekstrakcji surowców roślinnych w skali przemysłowej została wdrożona na szeroką skalę w Niemczech w latach 70. XX wieku do wytwarzania ekstraktów z chmielu dla przemysłu piwowarskiego oraz usuwania kofeiny z ziaren kawy oraz z liści herbaty.

Polska ma także udział w opracowaniu technologii ekstrakcji nadkrytycznej do ekstrakcji wybranych związków z surowców roślinnych. W Instytucie Nawozów Sztucznych (INS) w Puławach opracowano technologię ekstrakcji żywic z szyszek chmielowych oraz technologię ekstrakcji olejów nienasyconych z nasion owoców jagodowych w nadkrytycznym CO_2. Na bazie tych opracowań w roku 2000 uruchomiono w INS w skali przemysłowej pierwszą w kraju, a także w krajach Europy Środkowo-Wschodniej, instalację do ekstrakcji chmielu o wydajności 3000 t/r. Instalacja może pracować pod ciśnieniem do 300 bar i posiada wystarczającą moc do pokrycia krajowego zapotrzebowania na przerób polskiego chmielu oraz wykonywania usług przerobu chmielu dla innych kontrahentów. Opracowana technologia zapewnia wysoką sprawność odzysku żywic, olejków oraz spełnia najwyższe wymagania jakościowe.

W połowie roku 2011 uruchomiono kolejną instalację badawczo-produkcyjną do ekstrakcji surowców roślinnych, także według technologii opracowanej w INS. Instalacja ta o zdolności przerobowej rzędu 2000 t/r ma charakter uniwersalny i jest w stanie wytwarzać ekstrakty z wielu innych surowców roślinnych, w tym ziół. Instalacja może pracować w zakresie ciśnień 200–530 bar oraz może produkować także ekstrakty z papryki, a także z innych surowców roślinnych wymagających podwyższonego ciśnienia (glony).

Wprowadzenie

Polska jest znaczącym producentem chmielu, owoców, warzyw, ziół i innych surowców roślinnych znajdujących zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu [1-4]. Surowce te są przetwarzane z użyciem różnych technologii w zależności od przeznaczenia produktu finalnego. Szczególnie interesujące produkty mogą być uzyskane w wyniku przetwarzania tych surowców lub pozostałości po ich przetworzeniu przy pomocy ekstrakcji z wykorzystaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych. W wyniku ekstrakcji można otrzymać, w zależności od rodzaju surowca, np. oleożywice, olejki, oleje nienasycone, polifenole i wiele innych substancji roślinnych nadających się do wykorzystywania w przemyśle farmaceutycznym, spożywczym lub kosmetycznym. Wybrane stałe pozostałości poekstrakcyjne mogą być wykorzystane także przez przemysł paszowy. W Polsce, w Instytucie Nawozów Sztucznych w Puławach, wdrożono w roku 2000 proces przerobu chmielu w skali przemysłowej z wykorzystaniem ekstrakcji nadkrytycznej. Uzyskane doświadczenia w tej dziedzinie, uzupełnione m. in. wynikami badań prowadzonymi na instalacji badawczej Instytutu, zostały wykorzystane do opracowania technologii ekstraktów roślinnych z użyciem innych surowców. Opierając się na tych doświadczeniach, opracowano założenia oraz projekt procesowy nowej uniwersalnej instalacji badawczo-produkcyjnej o zdolności przerobowej surowca ok. 2000 t/r, do ekstrakcji surowców roślinnych. Instalacja została wybudowana w ramach projektu RPW dofinansowanego przez PARP i została uruchomiona w połowie roku 2011.

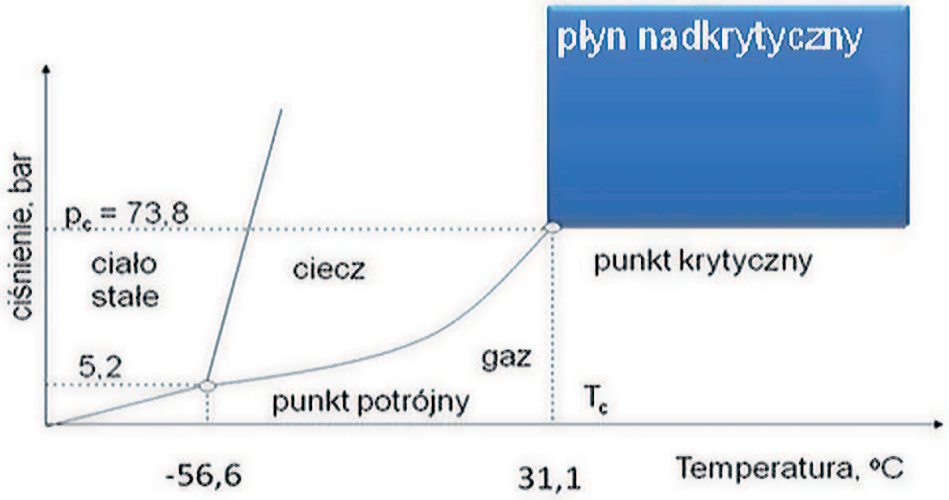
Podstawy ekstrakcji nadkrytycznej

Płyny w stanie nadkrytycznym zaobserwowano i udokumentowano po raz pierwszy na początku XIX w. [1,5,6]. Zastosowania w skali przemysłowej przyszły znacznie później, w miarę jak postępował proces badania i interpretacji zjawisk zachodzących z udziałem płynów nadkrytycznych, zwłaszcza w okresie ostatnich 30 lat [7-10]. Pogłębiona znajomość, zwłaszcza procesów wymiany ciepła i masy w układach z płynami nadkrytycznymi, jest jeszcze krótsza i wynosi około 15 lat. Wiele problemów pozostaje ciągle jeszcze otwartych i stanowi przedmiot intensywnych badań. Dotyczy to np. badania i opisu matematycznego zjawisk wymiany energii oraz masy zachodzących w obszarze punktu krytycznego. Ponadto zachodzące zjawiska towarzyszące ekstrakcji w układzie ciało stałe-płyn nadkrytyczny posiadają w istocie charakter stochastyczny, często o przebiegu niestacjonarnym. Dlatego też nadchodzi pora, aby użyć odpowiedniego aparatu matematycznego do opisu tych zjawisk oraz zweryfikować dotychczasowe podejście o charakterze deterministycznym.

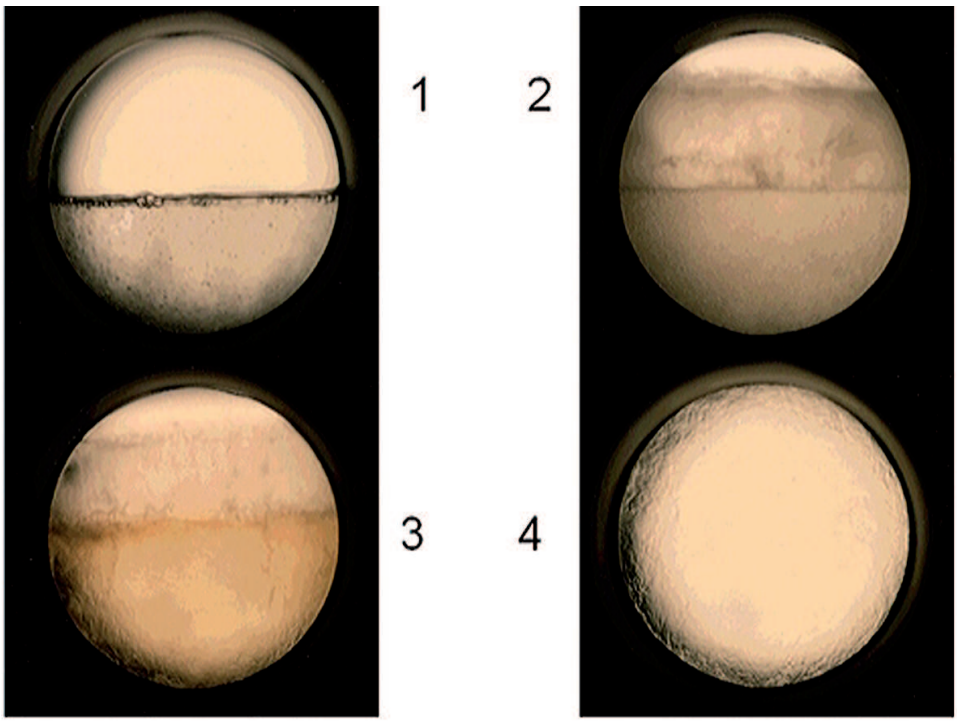
Własności fizyczne i transportowe płynów nadkrytycznych

Ciecz lub gaz osiągają stan nadkrytyczny i stają się płynami w stanie nadkrytycznym (*supercritical fluids*, SF), gdy temperatura i ciśnienie w jakim się znajdują, przekracza wartości ich parametrów krytycznych: temperatury (Tc) i ciśnienia (Pc). Powstała faza posiada własności pośrednie między cieczą i gazem. Płyny w stanie nadkrytycznym nie mogą być skroplone przez podniesienie ciśnienia. Poprzez zmianę temperatury lub ciśnienia można zmieniać właściwości fizykochemiczne płynów nadkrytycznych, co znajduje zastosowanie w praktyce. Szczególnie duże zmiany własności fizykochemicznych obserwuje się w pobliżu punktu krytycznego. W obszarze tym nawet niewielkie zmiany ciśnienia powodują duże zmiany współczynnika lepkości oraz dyfuzji, a także gęstości. Na rysunku 1 przedstawiono wykres fazowy dla ditlenku węgla. Zaznaczono na nim charakterystyczne punkty, tzw. punkt potrójny oraz punkt krytyczny. Zaznaczono także obszary gazu, cieczy, ciała stałego oraz obszar nadkrytyczny. Należy zwrócić

uwagę, że parametry krytyczne dla ditlenku węgla są dość łagodne (Tc, Pc). Na rysunku 2 przedstawiono zdjęcia ditlenku węgla w różnych fazach przemian fazowych. Na rysunku 2.1 widać układ dwufazowy z wyraźnie zaznaczoną granicą pomiędzy cieczą a parą. Na rysunku 2.2., w miarę podgrzewania zbiornika z ditlenkiem węgla, następuje powolne zacieranie się granicy pomiędzy cieczą i parą. Na kolejnym rysunku 2.3. można obserwować postęp tego procesu. Natomiast na rysunku 2.4 obserwuje się już pełne przejście do stanu nadkrytycznego. Na zdjęciu pojawia się wyraźnie tylko jedna faza.



Rys. 1. Wykres fazowy dla ditlenku węgla.



Rys. 2. (2.1, 2.2, 2.3, 2.4.) Zdjęcia ditlenku węgla w różnych etapach przemian fazowych.

W tabeli 1 zestawiono wybrane parametry fizyczne i transportowe płynów występujące w fazie ciekłej, nadkrytycznej i gazowej. Z zamieszczonych danych wynika, że parametry płynów nadkrytycznych mieszczą się w przedziale pomiędzy parametrami fizycznymi i transportowymi gazów i cieczy.

Tabela 1. Wykaz parametrów fizycznych i transportowych.

Parametry fizyczne i transportowe	Ciecz	Płyn nadkrytyczny	Gaz, t, p - otoczenia
Gęstość, kg/m^3	600-1600	200-800	0,6-2
Lepkość, Pas	(0,5 – 1,0) 10^{-3}	(0,5 – 1,0) 10^{-4}	10^{-5}
Dyfuzyjność, m^2/s	10^{-9}	10^{-8} – 10^{-7}	10^{-5}

Zachowanie się płynu w warunkach nadkrytycznych można rozpatrywać w kategoriach jego mobilności. Mobilność ta dla płynów w warunkach nadkrytycznych oceniana jest bardzo wysoko. W rezultacie można stwierdzić, że rozpuszczalność w płynie nadkrytycznym jest zbliżona do rozpuszczalności w fazie ciekłej, podczas gdy zdolność do penetracji stałej matrycy jest zbliżona do własności transportowych gazu. Oznacza to, że proces ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych jest znacznie szybszy w porównaniu do procesów klasycznej ekstrakcji cieczowej. Jednocześnie łatwa możliwość sterowania parametrami procesu zapewnia określoną selektywność oraz daje możliwość prowadzenia rozdziału produktów ekstrakcji. Szybkość ekstrakcji zależy od gęstości płynu nadkrytycznego, która zależy od ciśnienia i temperatury. Zdolność płynu nadkrytycznego do rozpuszczania ciał stałych zależy zarówno od gęstości jak również od temperatury. Przy wyższych temperaturach i tych samych gęstościach proces ekstrakcji przebiega szybciej.

Podsumowując typowe właściwości płynu nadkrytycznego, można stwierdzić, że:

1. Płyny w stanie nadkrytycznym posiadają dużą gęstość zbliżoną do cieczy i jednocześnie są ściśliwe.
2. Właściwości płynu w stanie nadkrytycznym można łatwo zmieniać poprzez zmiany jego ciśnienia i temperatury.
3. Nawet przy określonej niewielkiej odległości punktu pracy od punktu krytycznego można zauważyć różne właściwości płynu nadkrytycznego, które mogą wpływać na kinetykę oraz dynamikę procesu ekstrakcji.

Surowce

Przetwórstwo chmielu

W latach 90. XX wieku rozpoczęła się intensywna modernizacja browarów w naszym kraju, która doprowadziła do istotnych zmian technologicznych w produkcji piwa. Szyszki chmielowe stosowane dotychczas na określonym etapie produkcji zostały wyparte najpierw przez granulaty, a obecnie granulaty są stopniowo wypierane przez ekstrakty chmielowe. W chwili obecnej do produkcji piwa używa się zarówno granulatów, jak również ekstraktów chmielowych. Jednakże zużycie ekstraktów stopniowo ulega zwiększeniu i należy oczekiwać dalszego wzrostu zainteresowania, zwłaszcza dużych producentów piwa, ekstraktem chmielowym. Zbudowane w Instytucie Nawozów Sztucznych instalacje do przetwórstwa chmielu składają się z dwóch węzłów: węzła suszenia wraz z granulacją chmielu oraz węzła ekstrakcji chmielu i stanowią obecnie zintegrowany ciąg technologiczny, w którym chmiel dostarczony przez producenta jest suszony, granulowany, a następnie poddawany ekstrakcji CO_2 w warunkach nadkrytycznych [3,9-15]. Lokalizacja instalacji do przerobu chmielu w Puławach została podyktowana m. in. tym, że siedziba Instytutu mieści się w Polsce Wschodniej, która jest jednocześnie ważnym krajowym ośrodkiem produkcji rolniczej, w tym chmielu (Lubelszczyzna produkuje około 82% krajowej produkcji chmielu). Region jest więc naturalnym zapleczem surowcowym dla produkcji ekstraktów. Pomimo niewielkiego udziału Polski w światowej produkcji chmielu – Polska produkowała dotychczas około 3 200 ton chmielu rocznie, a ostatnio produkcja osiąga około 1600

t/rok (dla porównania Niemcy ok. 30 000 ton) – w strukturze polskiego rolnictwa chmielarstwo jest elementem, który korzystnie kształtuje strukturę polskiego rolnictwa. Ponadto ta dziedzina produkcji rolnej generuje miejsca pracy, w tym zatrudnienie w sektorach przetwórczych współpracujących z producentami chmielu.

Zioła

Polska jest krajem o dużym potencjale w zakresie produkcji surowców zielarskich. Uprawa ziół w Polsce posiada wieloletnią tradycję. Istnieje też wiele nowoczesnych wyspecjalizowanych gospodarstw rolnych związanych z zielarstwem, wiele z nich prowadzi uprawy niektórych gatunków ziół na areale powyżej dwudziestu hektarów.

Ogólna produkcja ziół w Polsce oceniana jest obecnie na około 20 000 ton rocznie [2]. Łączna masa pozyskiwanych rocznie surowców z plantacji wynosi, według danych z ostatnich pięciu lat, około 17 000 ton. Plantacje zielarskie zajmują w Polsce powierzchnie ponad 30 000 hektarów. Zioła uprawia prawie 20 000 gospodarstw rolnych. W uprawie znajduje się obecnie około 70 gatunków roślin leczniczych. W niektórych gatunkach ziół znajdują się oleje, olejki, żywice i inne związki, które mogą być pozyskiwane przy pomocy ekstrakcji nadkrytycznej oraz mogą być przedmiotem zainteresowania przemysłu farmaceutycznego, kosmetycznego oraz spożywczego. W odróżnieniu od innych europejskich rynków leków roślinnych, w Polsce duże znaczenie mają środki stosowane w chorobach i zaburzeniach układu pokarmowego oraz przeznaczone do ogólnej poprawy odporności organizmu.

Kosmetyki naturalne, zawierające określone substancje pochodzenia roślinnego, wzbudzają także coraz większe zainteresowanie rynku. Wzrost zainteresowania konsumentów kosmetykami ziołowymi przyczynia się też do wzrostu zainteresowania przedsiębiorstw zielarskich produkcją różnego rodzaju preparatów roślinnych do celów kosmetycznych.

Przedmiotem szczególnego zainteresowania są obecnie roślinne substancje aktywne stosowane do kosmetyków o specjalnych działaniu. Od wielu lat na rynku produktów spożywczych pojawiają się różne nowe formy żywności, w tym głównie suplementy diety. Jednymi z ważniejszych składników funkcjonalnych tych produktów są przetwory zielarskie. Stwarza to zupełnie nowe możliwości dla przemysłu zielarskiego. Powstaje nowy, ekonomicznie ważny, obszar rozwoju produkcji rolnej. Pomimo stałego rozszerzania asortymentu ziół uprawnych, zbiór ich ze stanu naturalnego będzie jeszcze przez pewien czas jednym ze źródeł zaopatrzenia przemysłu zielarskiego w surowce. Uważa się, że możliwe jest pozyskiwanie masy surowców zielarskich pochodzących ze stanowisk naturalnych na poziomie siedmiu tysięcy ton rocznie bez widocznego wpływu na środowisko naturalne. Obecne trendy krajowe wskazują, że zbiory ze stanowisk naturalnych w przyszłości będą malały na rzecz surowców pochodzących głównie z upraw.

Polska posiada znaczną liczbę własnych odmian roślin leczniczych. Istniejące na terenie Polski zakłady zielarskie dysponują dużym potencjałem przetwórczym. Panuje przekonanie, że zdolności produkcyjne tych zakładów przekraczają potrzeby krajowego rynku. Także zdolności produkcyjne w zakresie rozpuszczalnikowej ekstrakcji ziół zostały w ostatnich latach zwiększone i znacznie przekraczają krajowe potrzeby.

Pojawiły się natomiast nowe możliwości pozyskiwania ekstraktów z ziół w oparciu o czyste, ekologiczne technologie, np. w oparciu o ekstrakcję nadkrytyczną z użyciem ditlenku węgla. Ze względu na selektywne działanie ditlenku węgla jako rozpuszczalnika, technologia ekstrakcji SCF umożliwia, do pewnego stopnia, prowadzenie rozdziału produktów, czego nie można dokonać w procesie ekstrakcji z użyciem rozpuszczalników organicznych. Osobnym problemem są potrzeby poszczególnych dziedzin przemysłu w zakresie dalszego przerobu otrzymanych ekstraktów. Ekstrakty te mogą być przetwarzane na wiele sposobów, także poza przemysłem farmaceutycznym. Nadzieję na pełniejsze wykorzystanie ekstraktów stanowi rozwój firm tech-

nologicznych skupionych wokół parków naukowo-technologicznych intensywnie rozwijanych w wielu ośrodkach w kraju. Analizy wskazują, że krajowy przemysł zielarski jest ukształtowany na dobrych podstawach i nie wymaga szczególnych działań wspomagających. Niezbędna jest natomiast rozbudowa zaplecza technicznego, które pozwoli na dalszy przerób uzyskanych ekstraktów. Przedsiębiorstwa zajmujące się przetwórstwem zielarskim wiedzą, że przyszłość należy do ekstraktów wysoko przetworzonych o dużej wartości dodanej. Rozwiązania opracowane w INS, wcześniej przeznaczone dla potrzeb technologii ekstraktów chmielowych, obecnie stwarzające możliwość zastosowania do ekstrakcji wielu innych surowców roślinnych, mogą znakomicie pomóc w dostarczeniu technologii dla zaawansowanego przetwórstwa. Jeżeli surowiec zielarski będzie przez plantatorów traktowany jak surowiec farmaceutyczny, a przetwórstwo zielarskie przyjmie cechy nowoczesnego przemysłu farmaceutycznego (co w wielu zakładach już ma miejsce), Polska może być liczącym się w świecie krajem w dziedzinie zielarstwa.

Odpady z wytwórni soków

W Polsce produkuje się średnio: truskawek – ok. 180 tys. ton, malin – ok. 50 tys. ton, czarnych porzeczek – ok. 120 ton, porzeczek czerwonych – 65 tys. ton [3]. W wyniku przetwórstwa prowadzonego w wytwórniach soków otrzymuje się odpady, wśród których znajdują się nasiona, resztki miąższu oraz skórki. W ostatnich latach wzrosło w UE i Polsce zainteresowanie nowymi możliwościami wykorzystania i zagospodarowania wytłoków owocowych. Powstają przedsiębiorstwa zajmujące się suszeniem i wydobywaniem oleju z nasion roślin oleistych i nasion owoców. Najczęściej stosuje się technikę tłoczenia na zimno. Tłoczenie oleju z nasion owoców jagodowych na zimno nie jest wydajne i zwykle prowadzi do polimeryzacji składników oleju. Do tego celu bardziej przydatna jest ekstrakcja nadkrytycznym ditlenkiem węgla, dotychczas stosowana w Polsce tylko sporadycznie i w niewielkiej skali. Ta technologia umożliwia ekstrakcję liopofilowych składników z nasion w warunkach zapewniających wysoką jakość higieniczną pozostałości poekstrakcyjnej. Ponieważ, jak wspomniano wcześniej, Polska jest przodującym w świecie producentem owoców jagodowych, zwłaszcza w zakresie porzeczek, truskawek i malin, w związku z tym niezbędne są badania rozwojowe i przemysłowe o dużym potencjale innowacyjnym, które przyczynią się do stopniowego rozwiązania problemu kompleksowego zagospodarowania wytłoków z korzyścią dla środowiska, przedsiębiorców, a także konsumentów, którzy będą zainteresowani spożyciem żywności zmniejszającej ryzyko występowania niektórych chorób cywilizacyjnych. Duże praktyczne znaczenie ma należyte zagospodarowanie wspomnianych nasion owoców jagodowych. Oleje z nasion porzeczek, malin i truskawek zawierają po około 50% kwasu linolowego oraz 30-35% kwasu linolenowego. Oleje z malin i truskawek zawierają wyłącznie kwas α-linolenowy (ALA), zaś olej z porzeczek - kwas ALA w ilości 10-19% i kwas γ-linolenowy (GLA) w ilości 11-24 %. Porzeczki obok wiesiołka i ogórecznika są najważniejszym źródłem kwasu GLA. W organizmie zdrowego, młodego człowieka kwas GLA, 18:3 (ω-6), powstaje w wątrobie z kwasu linolowego. Z wiekiem zanika efektywność tej przemiany i konieczne jest wprowadzanie kwasu GLA z suplementami diety. Nasiona, zwłaszcza porzeczek i truskawek, zawierają też blisko 20% białka i około 50% błonnika, które są zwykle deficytowymi składnikami diety. Nowe technologie i techniki oddzielania nierozpuszczalnych w wodzie składników owoców jagodowych od soku umożliwiają otrzymywanie wytłoków o wysokiej zawartości suchej masy, często powyżej 40% i ponad 30% udziale nasion. To sprawia, że odpady można poddać dalszemu przetwarzaniu polegającemu na odzysku z nich cennych surowców do dalszego wykorzystania. Szczególnie przyjazna dla środowiska i konsumentów jest bezodpadowa i bezrozpuszczalnikowa ekstrakcja lipofilowych składników odpadów z zastosowaniem ekstrakcji ditlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym tzw. ekstrakcja SFE (*supercritical fluid extraction*). Metoda ta jest obecnie najlepszym sposo-

bem pozyskiwania podatnych na utlenianie ekstraktów olejowych bogatych w kwasy α – i γ – linolenowe oraz tokoferole z materiałów roślinnych. Literatura naukowa dostarcza wiele informacji o korzystnym oddziaływaniu składników bioaktywnych, pozyskanych zwykle metodą tłoczenia na zimno, z nasion roślin jagodowych, uprawianych w różnych krajach. Oleje rafinowane z nasion owoców jagodowych w USA i Niemczech są produkowane z przeznaczeniem do produkcji przeciwsłonecznych i przeciwstarzeniowych kremów do pielęgnacji skóry, a w części są stosowane jako suplementy diety. Wiedza o technologii ekstrakcji nadkrytycznej w zastosowaniu do krajowych surowców roślinnych jest ciągle w początkowym etapie rozwoju. W instalacji półtechnicznej Instytutu Nawozów Sztucznych z użyciem tej techniki uzyskano wysoką wydajność procesu i bardzo obiecujący skład oraz właściwości ekstraktów olejowych z czarnej porzeczki, truskawek, malin, aronii, a także innych nasion. Ważnym celem badań i uzasadnieniem ich zakresu jest poszerzenie oferty rynkowej standaryzowanych kosmetycznych olejów z nasion tych owoców i zaproponowanie prozdrowotnych artykułów żywnościowych zarówno suplementów diety jak i żywności powszechnego spożycia wzbogaconej przetworami i ekstraktami uzyskanymi z pozostałości poekstrakcyjnej odpowiednio: porzeczek, malin i truskawek. Badania własne wykazały także, że pozostałości poekstrakcyjne nasion czarnej porzeczki z procesu SFE w skali doświadczalnej, poza znaczną zawartością składników odżywczych, zawierają łatwe do fermentacji frakcje błonnika i charakteryzują się potencjalnym efektem prebiotycznym. Wstępne badania wskazują także na występowanie efektu obniżania wskaźników peroksydacji lipidów i zwiększanie aktywności glikolitycznej mikroflory jelitowej. Terapeutyczne i prozdrowotne właściwości ekstraktów z malin są znane od dawna i są przypisywane pochodnym kwasu elagowego i antocyjanom. W ostatnim dwudziestoleciu nasiliły się badania nad wyjaśnianiem mechanizmów ich prozdrowotnego działania. Materiały poekstrakcyjne truskawek i malin, otrzymane z użyciem techniki SFE są mniej poznane, lecz są podstawy aby przypuszczać, że zawierają hydrolizowane elagotaniny, których właściwości i sposób izolowania wymagają dalszych kompleksowych badań.

Tytoń

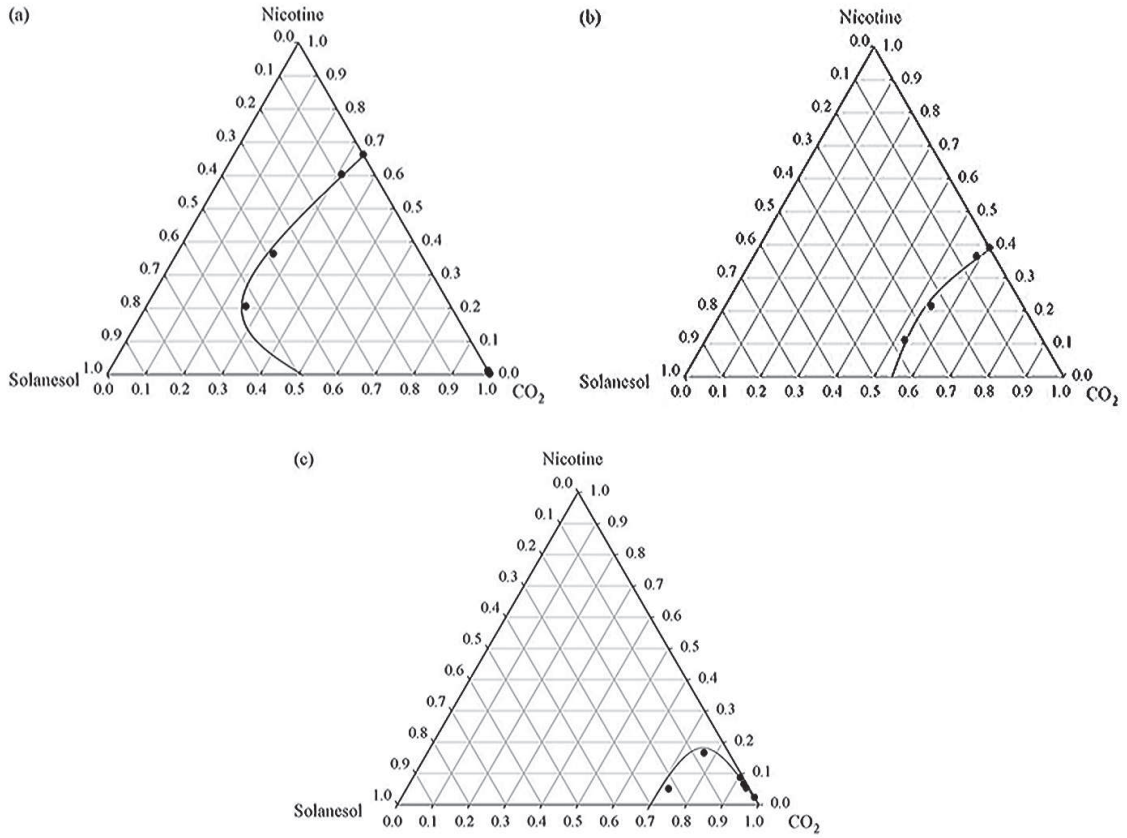
Tytoń (*Nicotiana* L.) – rodzaj roślin zielnych z rodziny psiankowatych [16]. Gatunkiem typowym jest *Nicotiana tabacum* L. Występują jako rośliny jednoroczne, dwuletnie, byliny lub krzewy. Głównym psychoaktywnym składnikiem tytoniu jest nikotyna - bezbarwna, bezwonna, oleista substancja, która pod wpływem światła lub tlenu zmienia kolor na brązowy. Tytoń zawiera również wiele innych substancji, np.: solanesol, nornikotynę, anabazynę i in.

Rys. 3. Tytoń.

Rynek tytoniowy ma bardzo duże znaczenie dla gospodarki państwa. Produkcja tego surowca w Polsce stanowi 0,5% produkcji światowej oraz około 11% produkcji UE (Boss Gospodarka 5/2004). Zmniejszanie powierzchni zasiewów spowodowane jest ograniczaniem kontraktacji tytoniu przez krajowe zakłady tytoniowe i nadmiernymi zapasami, które wynikają ze spadku produkcji i wzrostu importu tytoniu nieprzetworzonego. Ostatnio krajowi plantatorzy zostali zmuszeni do zmiany struktury upraw, a mianowicie przekształcenia produkcji tytoni ciemnych (kentucky, market) na korzyść tytoni jasnych (virginia, burley), których udział przekracza obecnie 90% produkcji krajowej (Boss Gospodarka 5/2004). Producenci wyrobów tytoniowych, głównie w wyniku nacisków opinii publicznej, poszukują innych zastosowań dla

przetwarzanego przez siebie surowca. Trwają badania nad możliwościami pozyskiwania z liści tytoniu cennych surowców dla przemysłu farmaceutycznego lub kosmetycznego. Ostatnio przedmiotem zainteresowania jest solanesol, którego sumaryczny wzór chemiczny cząsteczki jest $C_{45}H_{74}O$, a jego masa molowa wynosi 631,07.

Zawartość solanesolu w liściach tytoniu waha się w przedziale 1-3 % wag. w zależności od odmiany tytoniu. Solanesol w tytoniu znajduje się głównie w liściach, chociaż niewielkie ilości znajdują się także w łodygach. Solanesol jest prekursorem koenzymu Q10 oraz witaminy K2. Koenzym Q10 bierze udział w dostarczaniu komórkom koniecznej do życia energii wytwarzanej w trakcie procesów utleniania biologicznego. Jest ponadto jednym z ważniejszych antyoksydantów lipidowych, który zapobiega generowaniu się wolnych rodników. Powoduje on także regenerację witaminy E (tokoferolu).



Rys. 4. Wykres fazowy dla układu potrójnego CO_2–nikotyna-solanesol przy ciśnieniach: (a) 60 bar, (b) 80 bar, (c) 150 bar [18].

Największe stężenie koenzymu Q10 występuje u człowieka w sercu, wątrobie i nerkach. Natomiast w skórze człowieka zawartość koenzymu Q10 jest stosunkowo niewielka. Do 30. roku życia jest on syntetyzowany przez organizm w wystarczających ilościach, natomiast wraz z wiekiem jego stężenie we krwi i tkankach ulega systematycznemu zmniejszeniu. Na obniżenie jego zawartości mają również wpływ różne czynniki zewnętrzne, np. nieodpowiednia dieta, promieniowanie UV, przebyte choroby, nadmierne spożywanie alkoholu, itp. Szczególnie duże zmiany pojawiają się w wyglądzie skóry, co skutkuje pojawieniem się zmarszczek. Badania naukowe prowadzone zwłaszcza w światowych ośrodkach badawczych potwierdziły skuteczność koenzymu Q10 w zapobieganiu procesu starzenia się.

W USA w latach 2001-2005 w stanie Maryland uruchomiono projekt wykupu zdolności produkcyjnych gruntów przeznaczonych do produkcji tytoniu oraz wstrzymano jego produkcję dla przemysłu tytoniowego (produkcja papierosów) przez 10 lat. Jednocześnie podjęto próby opra-

cowania i wprowadzenia nowych odmian tytoniu o podwyższonej zawartości solanesolu w celu powrotu do upraw tytoniu i podwyższenia opłacalności jego produkcji, jednakże z przeznaczeniem głównie dla innych dziedzin przemysłu niż tytoniowy, w tym spożywczego (nutraceutyków) i kosmetycznego [17].

Krajowe zakłady tytoniowe są również zainteresowane przetwarzaniem tytoniu pod kątem produkcji związków chemicznych o dużej wartości dodanej, w tym czystego solanesolu. Możliwe jest, że ten nowy kierunek przerobu tytoniu poprawi opłacalność produkcji tytoniu oraz strukturę polskiego rolnictwa, a także przyczyni się do utworzenia nowych miejsc pracy.

Wstępne badania wskazują, że wysuszone i odpowiednio przygotowane liście tytoniu można poddawać ekstrakcji z użyciem CO_2 w warunkach nadkrytycznych. Niestety razem z solanesolem ekstrakcji podlega także nikotyna, która jest niepożądanym składnikiem ekstrakcji. Ponieważ skład ekstraktu można kontrolować poprzez zmiany parametrów procesowych, więc do określonego poziomu można dokonać rozdziału tych związków już na etapie produkcji. Na rysunkach a), b), c) pokazano wykresy fazowe dla układu potrójnego CO_2-nikotyna-solanesol przy ciśnieniach: a) 60 bar, b) 80 bar, c) 150 bar [18]. Na podstawie tych wykresów można dobrać optymalny zestaw parametrów do prowadzenia procesu ekstrakcji w taki sposób, aby uzyskać maksymalny stosunek zawartości solanesolu do nikotyny. Nie eliminuje to jednak w całości zawartości nikotyny w końcowym produkcie po ekstrakcji nadkrytycznym ditlenkiem węgla. Istnieją techniki, które umożliwiają wydzielenie określonego związku z mieszaniny ekstraktów, ale ich zastosowanie w sposób oczywisty wpłynie na wzrost kosztu finalnego produktu.

Glony

Do glonów zalicza się organizmy jedno – lub wielokomórkowe, samożywne, o wymiarach mikroskopijnych lub większe w postaci rozłożystych struktur zwanych plechami. Glony są w większości organizmami samożywnymi, wyposażonymi w barwnik fotosyntetyczny w postaci chlorofilu a [19].

W krajach azjatyckich glony oraz wodorosty należą do cenionych produktów spożywczych. Znajdują zastosowanie także w medycynie naturalnej i kosmetyce.

W krajach zachodnich, także w Polsce, również coraz bardziej docenia się znaczenie ekstraktów z wodorostów i glonów. Ostatnio pojawia się coraz więcej doniesień literaturowych na temat wyników badań nad pozyskiwaniem cennych związków z tych organizmów. Powstają także nowe firmy, których działalność oparta jest o produkty uzyskane w wyniku przetwórstwa tych surowców.

Morszczyn (*Fucus*) – rodzaj wodnych glonów należących do brunatnic. Można go spotkać w strefie przybrzeżnej Bałtyku. Jest stosowany jako składnik mieszanek ziołowych, kosmetyków oraz produktów spożywczych.

Ostatnio coraz częściej dostępne są surowce pozyskane z glonów. Jest to wynikiem coraz szerszej wiedzy na temat ich zastosowania oraz produkcji. Morszczyn był zawsze popularnym surowcem ziołowym w polskiej fitoterapii i większość autorów publikacji z zakresu medycyny naturalnej poświęca jemu sporo miejsca. Morszczyn jako surowiec może wystąpić w postaci o podwyższonej zawartości jodu lub polisacharydów. Surowiec o podwyższonej zawartości jodu zawiera w swoim składzie znaczne ilości związków jodu, mających zdolność oddziaływania na przemianę materii poprzez układ hormonalny oraz na czynności układu oddechowego.

Morszczyn, dla przykładu, posiada zdolność obniżania poziomu cholesterolu we krwi. Pobudza przemianę materii, przyśpiesza regenerację tkanek.

Surowce o podwyższonej zawartości jodu stosowane były także w terapii gruźlicy (także gruźlicy kości), chorób wenerycznych, chorób skóry, chorób uczuleniowych, otyłości, nadciśnienia, chorób związanych z nadmierną krzepliwością krwi. Współczesne badania dowiodły sens stosowania tych środków w leczeniu wspomnianych chorób.

Morszczyn pęcherzykowaty (*Fucus vesiculosus)* i **morszczyn piłkowany** (*Fucus serratus)* dostarczają cennego surowca – plechę morszczynową **-** *Thallus Fuci*.

Do składników czynnych morszczynu zaliczamy: związki jodu 0,04-3,5%, zależnie od pochodzenia, kwas alginowy – do 19%, fukoidyna – do 7%, laminaryna - ok. 2%, mannitol – do 10%. Morszczyn zawiera także brom i arsen, sporo wapnia. Wapń występuje w postaci soli wapniowej kwasu alginowego, węglanu, fosforanu i chlorku. Aktywne są również związki barwnikowe: chlorofil, wiolaksantyna, fukoksantyna i zeaksantyna. Chromatofory morszczynu zawierają chlorofil a i c oraz β-karoten. Zawarte w nim białko jest łatwo przyswajalne, podobnie jak witaminy z grupy B i C oraz sole mineralne.

Morszczyn pobudza czynności tarczycy, zwiększa przemianę materii, rozszerza naczynia krwionośne, obniża ciśnienie krwi, działa antyseptycznie, moczopędnie, żółciopędnie. Likwiduje obrzęki, wykazuje wpływ regenerujący, wzmacniający i przeciwmiażdżycowy.

Haematoccocus pluvialis jest mikroalgą zamieszkującą kraje strefy umiarkowanej. W niesprzyjających warunkach środowiska jest ona w stanie wytworzyć niezwykle odporną formę zdolną do przetrwania nawet w skrajnie trudnym środowisku. Jej ściany komórkowe ulegają pogrubieniu, w obrębie komórki akumulują się tłuszcze oraz wytwarzana jest astaksantyna. Astaksantyna chroni jądro komórkowe i inne organelle oraz składniki odżywcze przed utlenieniem oraz wpływem promieniowania UV. Dzięki niej alga jest w stanie przetrwać długie okresy suszy i surowe warunki klimatyczne.

Astaksantyna nadaje czerwonawe zabarwienie m.in. łososiom, pstrągom, homarom, krewetkom i krabom. Jest ona bardzo silnym antyoksydantem. W przeciwieństwie do innych antyoksydantów, jej struktura pozwala na umiejscowienie jej w dwuwarstwowej błonie komórkowej, przez co chroni błonę komórkową, białka oraz DNA przed szkodliwym działaniem wolnych rodników.

Astaksantyna chroni składniki lipidowe komórki przed wolnymi rodnikami. Poprawia funkcjonalność i wydłuża żywotność tkanek. Wykazuje silne działanie przeciwzapalne. Wpływa pozytywnie na szereg funkcji i zapobiega wielu poważnym schorzeniom:

- zapobiega starzeniu skóry,
- poprawia elastyczność i nawilżenie skóry,
- podwyższa poziom cholesterolu HDL,
- obniża poziom trójglicerydów we krwi,
- reguluje ciśnienie krwi,
- chroni komórki beta trzustki,
- ogranicza powikłania w cukrzycy.

Glony i wodorosty można poddawać ekstrakcji z wykorzystaniem CO_2 w warunkach nadkrytycznych. Możliwe jest uzyskanie efektywności odzysku na poziomie 95%. Proces powinien przebiegać pod ciśnieniem co najmniej 600 bar, aby uzyskać pożądaną wydajność procesu.

Rozpuszczalność ekstrahowanych substancji w nadkrytycznym ditlenku węgla

Ditlenek węgla jest coraz częściej stosowanym rozpuszczalnikiem do ekstrakcji i rozdziału ekstraktów roślinnych, zwłaszcza frakcji olejowych zawierających labilne nienasycone kwasy tłuszczowe. Znajomość rozpuszczalności ekstrahowanych substancji w ditlenku węgla w zależności od parametrów rozpuszczalnika jest niezwykle istotna zarówno na etapie projektowania rozwiązań przemysłowych lub półtechnicznych, jak również na etapie prowadzenia badań podstawowych. Ekstrakty roślinne składają się najczęściej z wielu składników o różnej budowie oraz różnych własnościach fizyko-chemicznych. Są więc mieszaninami o różnych składach

w zależności od pochodzenia. Dlatego też prowadzone są również badania nad określeniem rozpuszczalności zarówno czystych substancji olejowych, jak również ich mieszanin. W wyniku tych prac opracowane zostały modele eksperymentalne, które wymagają identyfikacji niektórych współczynników w zależności od rodzaju surowca użytego do ekstrakcji oraz parametrów procesu. Na ogół modele eksperymentalne budowane są w oparciu o znany model Chrastila [8] i stanowią jego modyfikacje. Postać ogólna modelu Chrastila jest następująca (1):
gdzie: c – rozpuszczalność (kg/m^3), d – gęstość czystego CO_2 w określonych warunkach (kg/m^3), T – temperatura, K, a i b - współczynniki obliczane na podstawie danych doświadczalnych.

$$c = d^k \exp(\frac{a}{T} + b) \qquad (1)$$

Model Chrastila zakłada, że rozpuszczalność ekstraktów roślinnych w ditlenku węgla zależy od jego gęstości oraz temperatury, co znajduje potwierdzenie w wynikach badań eksperymentalnych prowadzonych w wielu ośrodkach badawczych. Należy zwrócić uwagę na fakt, że ekstrahowane oleje roślinne stanowią mieszaniny trójglicerydów, wolnych kwasów tłuszczowych, monoglicerydów oraz diglicerydów kwasów tłuszczowych. Poszczególne związki wykazują różne rozpuszczalności w zależności od parametrów ciśnienia i temperatury. Rozpuszczalność mieszaniny można obliczyć na podstawie zależności (2):
gdzie: oznacza stężenie substancji odniesione do gęstości rozpuszczalnika w warunkach ekstrakcji, czyli rozpuszczalność danej substancji w odniesieniu do rozpuszczalnika oraz

$$s_m = \sum_{i=1}^{k} x_i s_i \qquad (2)$$

x_i - udział masowy określonej frakcji w fazie płynu,
s_m – oznacza rozpuszczalność mieszaniny.

Ze względu na różną rozpuszczalność poszczególnych związków zawartych w ekstraktach możliwa jest ich częściowa separacja. Efektem tego procesu jest lub może być uzyskiwanie wzbogaconych lub zubożonych frakcji olejowych w niektóre składniki już na etapie produkcji. Aby to było możliwe, należy kontrolować skład ekstraktów na etapie produkcji. Można to wykonać z użyciem aparatury analitycznej do kontroli procesu na bieżąco, co powinno umożliwić precyzyjną kontrolę składu mieszaniny olejowej na wszystkich etapach produkcji. Możliwe jest także prowadzenie kontroli przebiegu procesu w oparciu o model matematyczny, który jednakże wymaga okresowej weryfikacji ze względu na znaną zmienność składu surowców roślinnych.

Przygotowanie surowców do ekstrakcji

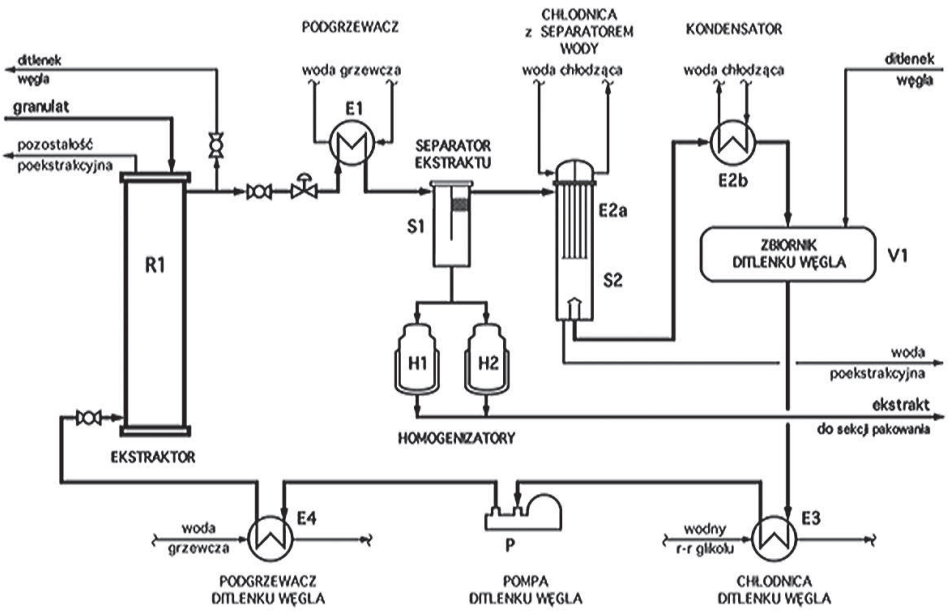
Ekstrakcji mogą być poddawane różne części roślin, np. kwiaty, liście, nasiona, łodygi, kłącza, korzenie. Wszystkie te części muszą być poddane obróbce, zanim zostaną włożone do ekstraktora. Celem obróbki jest takie przygotowanie wsadu do ekstrakcji, aby rozpuszczalnik miał ułatwiony dostęp do tzw. matrycy zawierającej ekstrakt. Obróbka polega na mieleniu, krojeniu, zgniataniu, płatkowaniu oraz czasem odsiewaniu i separacji poszczególnych frakcji, a czasem granulowaniu. Dla każdego surowca poddawanego ekstrakcji nadkrytycznej należy wybrać optymalną metodę obróbki, charakterystyczną dla tego surowca, pozwalającą uzyskać możliwie najlepsze efekty, np. maksymalną wydajność ekstraktu lub jego określony skład chemiczny. W dziedzinie przygotowania surowców do ekstrakcji wykonano wiele badań w laboratoriach wielu krajów. Wyniki badań pozwoliły określić optymalne rozmiary cząstek przeznaczonych do ekstrakcji w zależności od rodzaju surowca oraz określić efektywność procesu ekstrakcji

przy określonym sposobie jego przygotowania. W przypadku ekstrakcji olejków opracowano metody docierania do struktur, w których skumulowane są olejki poprzez umieszczenie surowca w komorze ciśnieniowej, podniesienie ciśnienia do ok. 60-80 bar oraz szybką ekspansję, co powoduje niszczenie osłon oraz ułatwia dostęp rozpuszczalnika do produktu [20,21].

Opis procesu ekstrakcji nadkrytycznej

Do pozyskiwania ekstraktów z materiałów roślinnych coraz szerzej stosowana jest ekstrakcja płynem nadkrytycznym (SFE) z użyciem ditlenku węgla [16,19]. Ditlenek węgla jest gazem całkowicie niepalnym i nietoksycznym i jest chętnie wykorzystywany do ekstrakcji cennych związków roślinnych. Istnieje łatwość kontrolowania jego zdolności do rozpuszczania różnych substancji poprzez zmianę parametrów procesu. Możliwości tej nie oferują tradycyjne metody ekstrakcji w układzie ciało stałe – ciecz. Ditlenek węgla nie rozpuszcza niektórych związków, jak np. fenoli, alkaloidów czy glikozydów ze względu na ich polarny charakter. Niewielki dodatek rozpuszczalników organicznych, np. metanolu, etanolu, acetonu, acetonitrylu, eteru etylowego, dichlorometanu lub dodatku wody pozwala na zwiększenie wydajności procesu ekstrakcji związków polarnych.

Proces ekstrakcji jest prowadzony w aparaturze wysokociśnieniowej. Instalacja do ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych zbudowana jest następujących podstawowych elementów: ekstraktora R1, wymienników ciepła E1, E2a, E2b, E3, E4, pompy cyrkulacyjnej P1A, systemu chłodniczego, separatorów S1 i S2, zaworów ekspansyjnych. Proces ekstrakcji ma charakter szarżowy. Każdy cykl produkcyjny rozpoczyna się od załadowaniu materiału do ekstraktora, po czym następuje zamknięcie aparatu przy pomocy specjalnego zamka zwanego szybkozamkiem. Kolejną operacją jest powolne podnoszenie ciśnienia w ekstraktorze do wartości ciśnienia roboczego. Szybkość podnoszenia ciśnienia limitowana jest wartością temperatury wewnątrz ekstraktora oraz wydajnością pompy. Dopuszczalną wysokość temperatury ustala się pod kątem wymagań technologicznych określonych dla przetwarzanego materiału oraz ze względu na dopuszczalne parametry pracy ekstraktora - temperatura wewnątrz ekstraktora nie powinna przekraczać określonego poziomu podanego przez producenta ekstraktora. Po osiągnięciu określonego poziomu temperatury wewnątrz aparatu podczas procesu ekstrakcji należy spowolnić proces napełniania ekstraktora lub chwilowo nawet go zatrzymać. Proces napełniania można kontynuować dopiero po obniżeniu się temperatury do bezpiecznego poziomu. Po osiągnięciu ciśnienia roboczego w ekstraktorze następuje uruchomienie cyrkulacji ditlenku węgla. Jest to początek właściwego procesu ekstrakcji. Do pompy cyrkulacyjnej podaje się ciekły ditlenek węgla schłodzony do odpowiedniej temperatury, aby zapobiec kawitacji oraz uszkodzeniu zaworów lub nurów pompy. Poziom schłodzenia ditlenku węgla zależy od ciśnienia, do jakiego sprężany jest ditlenek węgla. Ditlenek węgla po redukcji ciśnienia może być schładzany przy pomocy odpowiedniego agregatu chłodniczego lub przy pomocy innego systemu chłodniczego (np. chłodzenie wodne). Schemat obiegu ditlenku węgla pokazano na Rys. 5. Proces ekstrakcji trwa przez określony czas, charakterystyczny dla danego surowca, aż do wyczerpania się złoża. Po wyczerpaniu się złoża następuje zatrzymanie ekstraktora i po zredukowaniu ciśnienia panującego wewnątrz ekstraktora do poziomu ciśnienia otoczenia i otwarciu ekstraktora, następuje wyładunek złoża. Wymienniki ciepła służą zarówno do dostarczenia ciepła niezbędnego do przeprowadzenia ditlenku węgla w stan nadkrytyczny, E4 oraz do schłodzenia strumienia ditlenku węgla, E3 podawanego do pompy wysokociśnieniowej celem zapobieżenia kawitacji. Inne wymienniki służą do dostarczania ciepła do płaszczy ekstraktorów lub rur, a także separatorów i homogenizatorów celem zapobieżenia osadzaniu się ekstraktu na ściankach aparatów lub rur. Zawory ekspansyjne służą do redukcji ciśnienia do określonego poziomu oraz decydują o stabilności pracy instalacji.



Rys. 5. Schemat technologiczny instalacji do ekstrakcji surowców roślinnych użyciem CO_2 w warunkach nadkrytycznych.

Polskie instalacje przemysłowe do ekstrakcji surowców roślinnych w warunkach nadkrytycznych

Instalacja do ekstrakcji chmielu

Nowoczesne wytwórnie piwa używają głównie ekstraktów chmielowych, które są skoncentrowanymi wyciągami żywic i olejków aromatycznych z szyszek chmielowych. Chociaż w szyszkach chmielowych jest wiele związków, to do najważniejszych należą α-kwasy i β-kwasy. Przedmiotem handlu są tylko α-kwasy i ich ilość decyduje o opłacalności produkcji i przetwórstwa chmielu. Dlatego też większym zainteresowaniem cieszą się te odmiany chmielu, które zawierają większe zawartości α-kwasów. Odmiany chmielu o niskiej zawartości α-kwasów, nawet jeżeli są cenione przez producentów piwa ze względu na zawartość olejków aromatycznych, ulegają powolnej eliminacji z plantacji jako mniej opłacalne. α-kwasy ulegają w procesie produkcji piwa procesowi izomeryzacji przechodząc w izo-α-kwasy, które są źródłem charakterystycznej goryczki. Izo-α-kwasy mogą ulegać dalszym niekorzystnym przemianom pod wpływem światła podczas przechowywania piwa i dlatego do przechowywania piwa z zawartością izo-α-kwasów używane są ciemne butelki lub metalowe puszki.

W Instytucie Nawozów Sztucznych w Puławach opracowano technologię ekstraktów chmielowych oraz wybudowano i uruchomiono instalację do przerobu szyszek chmielowych według tej technologii. Instalacja do ekstrakcji chmielu składa się z czterech ekstraktorów, każdy o pojemności ok. 2,6 m^3. W charakterze rozpuszczalnika używany jest ditlenek węgla w warunkach nadkrytycznych. Instalacja może pracować pod ciśnieniem 250–300 bar oraz przy temperaturze ok. 35–90°C. Proces ekstrakcji chmielu jest procesem periodycznym ze względu na konieczność wymiany złoża w każdym ekstraktorze po jego wyczerpaniu. Zastosowanie czterech ekstraktorów umożliwia prowadzenie procesu ekstrakcji w sposób ciągły, nawet przy krótkotrwałym cyklu ekstrakcji, poprzez utrzymywanie trzech ekstraktorów w ruchu oraz poprzez przygotowanie czwartego ekstraktora do pracy (wyładunek wyekstrahowanego chmielu i załadunek świeżego surowca). Ze względu na konieczność częstego otwierania ekstraktorów w procesie produkcji ekstraktów stosuje się specjalne rozwiązania zamknięć, tzw. szybkozamki, które po-

zwalają otworzyć i zamknąć każdy ekstraktor w czasie rzędu kilkunastu sekund. Ekstraktory wyposażone są układy filtracyjne zabezpieczające przed unoszeniem stałych cząstek chmielu. Ekstraktory połączone są ze sobą poprzez system rur oraz zaworów, które umożliwiają pracę w układzie szeregowym, równoległym lub mieszanym. Jest to niezbędne przy pracy z kilkoma ekstraktorami jednocześnie, gdy wprowadza się do ruchu kolejny ekstraktor ze świeżym chmielem oraz wyłącza z ruchu ekstraktor, w którym zakończony został proces ekstrakcji. Załadunek ekstraktorów odbywa się przy pomocy odpowiedniego systemu zasypu złożonego z wciągnika tzw. big-bagów. Wyładunek wyekstrahowanego chmielu odbywa się przy pomocy transportu pneumatycznego.

Rys. 6. Widok na ekstraktory do ekstrakcji chmielu.

Uniwersalna instalacja badawczo-produkcyjna do ekstrakcji surowców roślinnych

Uniwersalna instalacja badawczo-produkcyjna do ekstrakcji surowców roślinnych złożona jest z dwóch ekstraktorów o objętości roboczej ok. 2,2 m^3 oraz średnicy 1 m. Surowiec będzie mógł być wprowadzany do ekstraktorów na dwa sposoby: z użyciem specjalnych koszy lub wsypywany bezpośrednio do aparatu. W zależności od przyjętego sposobu zasypu złoża ekstraktor zostanie odpowiednio przygotowany do pracy.

Rys. 7. Widok na ekstraktory instalacji badawczo-produkcyjnej.

Przy pracy z użyciem koszy filtry zainstalowane są na koszach i nie stosuje się innej filtracji płynu po ekstrakcji. W przypadku pracy bez koszy w ekstraktorach montowane są ruszty wykonane ze spieków oraz filtry w części wylotowej z ekstraktorów. Instalacja może pracować

w zakresie wartości ciśnień od 200 do 530 bar przy temperaturze do 100°C. Posiada ona dwa stopnie separacji: stopień separacji wysokociśnieniowej do 300 bar oraz stopień separacji niskociśnieniowej przy ciśnieniu ok. 60 bar. Ponadto posiada niskociśnieniowy stopień separacji wody pracujący pod ciśnieniem ok. 60 bar. Instalacja przeznaczona jest do ekstrakcji surowców roślinnych, a w szczególności papryki, nasion owoców jagodowych, kiełków ryżowych i zbożowych oraz wielu innych surowców zawierających w szczególności oleje nienasycone. Nie przewiduje się wykorzystania tej instalacji do ekstrakcji chmielu. Instalacja jest wyposażona w agregaty chłodnicze do schładzania ditlenku węgla na ssaniu pompy oraz do schładzania CO_2 i jego kondensacji oraz do separacji wody. Dzięki temu instalacja będzie niezależna od warunków otoczenia i będzie mogła być wykorzystywana przez cały rok.

Podsumowanie

Polska jest krajem o liczącej się produkcji rolniczej w Europie. Sprzyjający klimat pozwala na produkcję wysokiej jakości owoców, warzyw, ziół, a także innych surowców roślinnych. Dlatego polskie produkty pochodzenia roślinnego, zarówno nieprzetworzone jak również przetworzone, są chętnie nabywane przez klientów krajowych i zagranicznych. Polska jest także liczącym się w świecie producentem przetworzonych produktów pochodzenia roślinnego, np. soków, przecierów, dżemów i innych wyrobów przemysłu rolno-spożywczego. Zarówno surowce roślinne (zioła) jak również pozostałości po przerobie owoców (np. nasiona i skórki miąższu) i warzyw mogą być dalej przetwarzane z użyciem ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych. W latach 1997-2000 Instytut Nawozów Sztucznych w Puławach przeprowadził badania ekstrakcji chmielu oraz opracował technologię ekstraktów chmielowych, następnie wybudował i na przełomie roku 2000/2001 uruchomił pierwszą w krajach Europy Środkowo-Wschodniej instalację do wytwarzania ekstraktów chmielowych. Instytut prowadzi także od kilku lat intensywne badania nad wykorzystaniem innych surowców roślinnych do pozyskiwania cennych produktów dla różnych dziedzin przemysłu. Przeprowadzone w INS próby ekstrakcji nasion owoców jagodowych w warunkach nadkrytycznych potwierdziły obecność wysokiej jakości olejów wielonienasyconych oraz flawonoidów. Uzyskane oleje i barwniki naturalne można wykorzystywać w wielu dziedzinach przemysłu, np. w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, kosmetycznym i paszowym. Ekstrakcja surowców roślinnych w warunkach nadkrytycznych z wykorzystaniem CO_2 jest dalej w Instytucie Nawozów Sztucznych intensywnie rozwijana. W ramach tego rozwoju opracowano technologię oraz wybudowano uniwersalną instalację badawczo-produkcyjną do przerobu surowców roślinnych, w tym surowców z zawartością ekstraktów olejowych oraz oleożywic z papryki, którą uruchomiono w połowie 2011 roku. Polska ma szansę być w czołówce producentów wysokiej jakości komponentów kosmetyków, żywności oraz leków, jeżeli dotrzyma kroku najlepszym światowym ośrodkom oraz będzie kontynuować prace nad poszerzeniem swojej oferty opartej na produktach ekstrakcji nadkrytycznej.

Polska jest także aktualnie jedynym producentem ekstraktu chmielowego w Środkowo-Wschodniej Europie na skalę przemysłową z wykorzystaniem procesu ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych z użyciem ditlenku węgla. Technologia ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych z użyciem CO_2 należy do zaawansowanych technologii, nie zanieczyszcza środowiska, nie generuje szkodliwych pozostałości. Produkty ekstrakcji oraz pozostałości poekstrakcyjne są sterylnie czyste bez żadnych szkodliwych dodatków. Ekstrakty mogą być przez długi czas przechowywane bez widocznej utraty cennych właściwości. Pozostałości poekstrakcyjne można przeznaczyć do dalszego wykorzystania np. w przemyśle spożywczym lub paszowym. Istnieje możliwość wykorzystanie technologii ekstrakcji do wytwarzania ekstraktów z wielu krajowych

surowców pochodzenia naturalnego, w tym roślinnego. Ekstraktami naturalnymi są zainteresowane firmy należące do przemysłu spożywczego, kosmetycznego, farmaceutycznego i paszowego [4].

Literatura

[1] E. Janiszewska, D. Wittrowa-Rajchert, Ekstrakcja nadkrytyczna w przemyśle spożywczym, żywności, *Nauka. Technologia. Jakość*, **4** (45) (2005) 5–16.

[2] J. Jambor, Uprawa ziół i przetwórstwo zielarskie w Polsce - stan obecny i perspektywy rozwoju, 12th International Congress of Polish Herbal Committee, Vol. **53**, No. 2, 2007, s. 22–24.

[3] E. Rój, A. Dobrzyńska-Inger, D. Kostrzewa, K. Kołodziejczyk, M. Sójka, B. Król, A. Miszczak, J. Markowski, Otrzymywanie ekstraktów olejowych z nasion owoców jagodowych z wykorzystaniem CO_2 w warunkach nadkrytycznych, *Przem. Chem*., **88** (2009) 1325–1330.

[4] M. Szumacher-Strabel, P. Zmora, E. Rój, A. Stochmal, E. Pers-Kamczyc, A. Urbańczyk, W. Oleszek, D. Lechniak, A. Cieślak, The potential of the wild dog rose (Rosa canina) to mitigate in vitro rumen methane production, *J. Anim. Feed Sci*., **20** (2011) 285-299.

[5] C. Cagniard de la Tour, Expose de quelques resultats obtenus par l'action combinee de la chaleur et de la compression sur certains liquides, tells que l'aeu, l'alcool, l'ether sulfurique et l'essence de petrole rectifiee, *Annales de Chimie Physique*, **21** (1822) 127-132.

[6] B. Widom, Equation of state in neighborhood of critical point, *J. Chem. Phys*., **43** (1965) 3898-3905.

[7] K.G. Wilson, Renormalization group and critical phenomena. Renormalization group and Kadanoff scaling picture, *Phys. Rev. B*, **4** (1971) 3174-3183.

[8] J. Chrastil, Solubility of solids and liquids in supercritical gases, *J. Phys. Chem*., **86** (1982) 3016.

[9] B. Skowroński, Process of hop extraction with CO_2 in supercritical conditions, *Pol. J. Chem. Technol*., **7** (4) (2005) 29–32.

[10] B. Skowroński, Z. Mordecka, Polska instalacja ekstrakcji nadkrytycznej chmielu, *Przem. Chem*., **80** (2001) 521–523.

[11] E. Rój, Przetwórstwo chmielu w Polsce z wykorzystaniem ekstrakcji nadkrytycznej, *Chemik*, **62** (2009) 122–125.

[12] E. Rój, B. Skowroński, Optymalizacja kosztów wytwarzania ekstraktów chmielowych, *Przem. Chem*., **85** (2006) 655–657.

[13] E. Rój, B. Skowroński, Modelowanie procesu ekstrakcji chmielu w warunkach nadkrytycznych, *Przem. Chem*., **85** (2006) 1140–1141.

[14] U. Skorek, Z. Hubicki, E. Rój, Intensyfikacja wykorzystania ekstraktu chmielowego do produkcji piwa, *Chemik*, **65** (2011) 160–163.

[15] Zgłoszenie patentowe Nr P 382 347, 2007.

[16] http://pl.wikipedia.org/wiki/Tytoń,

[17] P. Machado, Feasibility of extracting solanesol from tobacco biomass as a byproduct following protein recovery, Faculty of the Graduate School of the University of Maryland, College Park, Master of Science, 2008.

[18] A. Ruiz-Rodriguez, V. Najdanovic-Visak, Z.P. Visak, M. do Rosário Bronze, C. Antunes, M. Nunes da Ponte, High-pressure phase behaviour of binary (CO_2 + nicotine) and ternary (CO_2 + nicotine + solanesol) mixtures, *Fluid Phase Equilibria*, 282 (2009) 58–64.

[19] http://pl.wikipedia.org/wiki/glony.

[20] F. Gaspar, R. Santos, M.B. King, Disruption of glandular trichomes with compressed CO_2: alternative matrix pre-treatment for CO_2 extraction of essential oils, *J. Supercrit. Fluids*, **21** (2001) 11–22.

[21] F. Gaspar, G.A. Leeke, B. Al-Duri, R. Santos, Modelling the disruption of essential oils glandular trichomes with compressed CO_2, *J. Supercrit. Fluids*, **25** (2003) 233-245.

BEATA STASIŃSKA

Zakład Technologii Chemicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Pl. M. Curie-Skłodowskiej, 20-031 Lublin
stasinska@poczta.umcs.lublin.pl

Rozdział 23

KATALIZATORY UTLENIANIA METANU, JAKO PRZYKŁAD ZIELONEJ TECHNOLOGII

1. Wprowadzenie

Pojęciem „zielona technologia" określamy technologie obejmujące: energetykę przyjazną środowisku, magazynowanie energii, modernizację energetyki, efektywniejsze korzystanie z surowców, recykling, zrównoważoną gospodarkę wodą oraz zrównoważony transport [1].

Kryterium, które określa czy dana technologia jest uznana za zieloną to jej status usankcjonowany przepisami prawa gospodarczego obowiązującego w danym kraju i możliwość uzyskania dopłaty rządowej z tego tytułu.

Oznacza to, że zieloną technologią niekoniecznie są - jak niektórzy uważają np. siłownie wiatrowe, panele słoneczne będące energetyką odnawialną. W chwili obecnej subwencje rządowe dla zielonych technologii są jasnym kryterium powszechnie uznanego statusu technologii. Dopłaty rządowe są niezbędne do zaistnienia najbardziej innowacyjnych technologii na rynku, bez nich nigdy by nie zostałyby zaakceptowane przez rynek, a bez upowszechnienia produktów - nie byłoby szansy na obniżkę ich cen i rozwój. Miliardowe wydatki publiczne wydają się być uzasadnione, ponieważ pomagają w realizacji celów nadrzędnych - zapobieganiu zmianom klimatycznym i malejącym zasobom. Dopłaty powinny być natomiast wstrzymane wtedy, gdy dana technologia zacznie przynosić dochody, czyli zostanie urynkowiona.

Przykładami takich technologii są technologie utleniania katalitycznego i termicznego metanu zawartego w tak ubogich stężeniach, które uniemożliwia spalanie płomieniowe w mieszaninach z powietrzem jak np. powietrze wentylacyjne kopalń. Mechanizmem politycznego wsparcia zielonych technologii jest między innymi handel emisjami CO_2.

Handel emisjami CO_2

Handel emisjami (*emissions trading*) jest jednym z instrumentów polityki ekologicznej państwa, który najczęściej służy do ograniczania emisji zanieczyszczeń. Jego wdrożenie stanowi realizację postanowień protokołu z Kioto (od czasu ratyfikacji przez Rosję, protokół stał się obowiązującym prawem międzynarodowym) oraz zobowiązań wynikających z naszego członkostwa w Unii Europejskiej. Jednocześnie jest on powszechnie uważany za jeden z najbardziej rynkowo zorientowanych instrumentów w dziedzinie ochrony środowiska [2,3].

Pomysł handlu emisjami nie jest wcale nowy i istnieje już od wielu lat. Historia globalnego handlu emisjami to przede wszystkim:

- 1968 r. - powstanie koncepcji rynku „praw do zanieczyszczenia" John'a Dales'a - zastąpienie standardów emisji przez uprawnienia do emisji,
- 1992 - powołanie w Rio de Janeiro przez ONZ Ramowej Konwencji Narodów Zjednoczonych w sprawie Zmian Klimatu, którą podpisało ponad 150 krajów, w tym Polska; zobowiązanie się stron Konwencji do stabilizacji i ograniczenia emisji gazów cieplarnianych do 2012 r. na poziomie roku bazowego 1990 (dla Polski jest to rok 1988 r.),
- 1997 – Kioto – podpisanie w Kioto Protokołu do Konwencji Narodów Zjednoczonych w sprawie Zmian Klimatu, zobowiązującego sygnatariuszy do zwiększenia wysiłków na rzecz redukcji emisji gazów cieplarnianych i zarazem stwarzającego szansę na częściowe zrekompensowanie kosztów za pośrednictwem nowych mechanizmów polegających na możliwości kupna i sprzedaży praw do zakumulowanej nadwyżki redukcji emisji,
- 13 grudnia 2002 - ratyfikowanie przez Polskę Protokółu z Kioto, zobowiązujące do redukcji emisji gazów cieplarnianych w okresie 2008-2012 o 6% w porównaniu z poziomem z 1988 r.,
- 13 października 2003 - zapisanie w prawodawstwie unijnym ustaleń z Kioto w postaci Dyrektywy 2003/87/WE, której celem jest promowanie zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych w sposób ekonomicznie efektywny; działania ukierunkowane nie tylko na ograniczenie emisji gazów cieplarnianych, ale także - poprawienie konkurencyjności europejskich przedsiębiorstw,
- 1 maja 2004 – wstąpienie Polski do Unii Europejskiej, nakładające na Polskę między innymi obowiązek uczestnictwa w europejskim rynku handlu emisjami dwutlenku węgla,
- 22 grudnia 2004 – uchwalenie przez Polski Sejm ustawy o handlu uprawnieniami do emisji do powietrza gazów cieplarnianych i innych substancji (Dz.U. z 2004r. Nr 281, poz. 2784.),
- 17 lipca 2009 – uchwalenie przez Polski Sejm ustawy o systemie zarządzania emisjami gazów cieplarnianych i innych substancji (Dz.U. z 2009r. Nr 130, poz. 1070.) [4].

Najważniejsze międzynarodowe porozumienie w dziedzinie ochrony światowego systemu klimatycznego to protokół z Kioto. Zgodnie z tą umową kraje wysoko rozwinięte przyjęły zobowiązanie, by w latach 2008-2012 ograniczyć emisję CO_2 i innych gazów szklarniowych o około 5% w porównaniu z początkiem lat 90. Unia Europejska, jako strona protokołu z Kioto, podjęła się nieco większej redukcji emisji - 8% w stosunku do 1990r. [5]. Polska w protokole z Kioto zobowiązała się zredukować emisje gazów cieplarnianych do 2012 roku o 6% w stosunku do roku bazowego (1988). Warte podkreślenia jest to, że już w 2001 roku Polska zredukowała emisję gazów cieplarnianych o około 32%, wypełniając zobowiązania z Kioto z nadwyżką [6].

Oprócz systemu handlu emisjami protokół z Kioto wprowadził dodatkowe dwa mechanizmy rynkowe, które zgodnie z założeniami mają służyć zwiększaniu efektywności ekonomicznej polityki klimatycznej. Te mechanizmy to:

- Mechanizm Czystego Rozwoju (Clean Development Mechanism - CDM)
- Wspólne Wdrożenia (Joint Implementation - JI).

Koncepcja tych projektów zakłada, że państwa rozwinięte mogą realizować i finansować projekty inwestycyjne służące ograniczaniu emisji GHGs (greenhouse gases, czyli gazów cieplarnianych) poza swymi granicami, traktując uzyskane tą drogą jednostki jako element realizacji własnych zobowiązań wynikających z protokołu (tzw. credits). W ten sposób państwa, w których koszt ograniczania emisji gazów cieplarnianych jest wysoki, mogą ograniczyć swe koszty przez zachęcanie własnych przedsiębiorstw do transferu technologii do innych krajów, gdzie są niższe koszty realizacji danej inwestycji. Redukcja emisji gazów cieplarnianych przynosi w ten sposób korzyści, niezależnie od tego, w którym zakątku kuli ziemskiej została dokonana [7].

Pierwszym krajem, który wprowadził handel emisjami do polityki ochrony atmosfery były Stany Zjednoczone. W połowie lat 70. zainicjowano tam tzw. „Politykę Handlu Emisjami", która łączyła istniejące regulacje bezpośrednie z rynkowymi instrumentami ekonomicznymi. Od tego czasu handel emisjami zastosowano z powodzeniem w ograniczaniu emisji SO_2 i NO_X. W celu ograniczenia emisji dwutlenku węgla handel emisjami po raz pierwszy w Europie został zastosowany w Danii i Wielkiej Brytanii [5].

Na grunt polski handel emisjami przeniosła „Ustawa z 22 grudnia 2004 r. o handlu uprawnieniami do emisji do powietrza gazów cieplarnianych i innych substancji" [8]. Ustawa ta określa zasady funkcjonowania systemu ograniczenia emisji w sposób opłacalny i ekonomicznie efektywny. Najważniejsze uregulowanie prawne ustawy to:

- przeliczenie ilości wyemitowanych gazów cieplarnianych innych niż dwutlenek węgla na tzw. ekwiwalenty za pomocą współczynników ocieplenia,
- odmienne zasady funkcjonowania Krajowego systemu handlu uprawnieniami do emisji w stosunku do systemu Wspólnotowego, dopuszczające w ten sposób handel uprawnieniami do emisji substancji innych niż gazy cieplarniane,
- nałożenia kar zgodnych z dyrektywą UE obok przewidzianych ustawą opłat za pierwszy wpis do Krajowego Rejestru Uprawnień do Emisji oraz opłat za przyznanie uprawnienia do emisji,
- możliwość przenoszenia uprawnień między instalacjami w tym samym zakładzie lub między zakładami, w tym zakładami należącymi do różnych przedsiębiorstw, które zdecydowały się stworzyć grupę w celu otrzymania i wykorzystania wspólnego limitu uprawnień,
- ustalenie, iż raporty roczne podlegać będą weryfikacji przez uprawnionych audytorów lub WIOŚ [9].

Obecnie na świecie oprócz Wspólnotowego Systemu Handlu Emisjami funkcjonują jeszcze dodatkowo obszary handlowe uprawnieniami do emisji dwutlenku węgla: Brytyjski System Handlu Emisjami, System Wymiany Klimatycznej Chicago, System Obniżania Gazów Cieplarnianych Nowej Południowej Walii. W fazie tworzenia są nadal systemy handlu na obszarze Kanady oraz Norwegii. Dodatkowo na obszarze Stanów Zjednoczonych funkcjonuje system handlu emisjami dwutlenku siarki [10].

Zasady działania systemu w obszarze Unii Europejskiej

System handlu uprawnieniami do emisji gazów cieplarnianych do powietrza został wprowadzony w życie na obszarze Unii Europejskiej od 1 stycznia 2005 roku [11]. System zmusił zarządy przedsiębiorstw do wzięcia pod uwagę kosztów emisji, ukierunkowując w ten sposób pomysłowość i kreatywność przedsiębiorców na wynajdowanie innowacyjnych i mniej kosztownych sposobów walki ze zmianami klimatu. Dał początek dużej liczbie związanych z nim nowych sektorów usługowych, jak np. handel pozwoleniami na emisję dwutlenku węgla, finansowanie operacji redukcji emisji, zarządzanie nimi oraz ich audyt. Jego zakres geograficzny wzrósł wraz z rozszerzeniem UE do 27 państw członkowskich, a od początku 2008 roku do systemu przystąpiły także sąsiadujące z UE Islandia, Liechtenstein i Norwegia. W sektorach przemysłowych Europejski System Handlu Emisjami (EU ETS) obejmuje obecnie około 11 tys. bardzo energochłonnych obiektów w branży produkcyjnej oraz wytwarzania energii. Od 2012 roku rozszerzony system będzie obowiązywał również dla emisji lotniczych wytwarzanych podczas lotów do i z lotnisk europejskich [12].

System, ustanowiony aktami prawnymi zaproponowanymi przez Komisję Europejską i zatwierdzonymi przez państwa członkowskie UE oraz Parlament Europejski, opiera się na czterech fundamentalnych zasadach:

1. System typu „ograniczenie-handel";

2. Uczestnictwo przedsiębiorstw w sektorach objętych systemem jest obowiązkowe;
3. Silne mechanizmy gwarantujące przestrzeganie ustaleń;
4. System obejmuje rynek Unii Europejskiej, ale wykorzystuje także redukcje emisji w innych częściach świata dzięki akceptacji kredytów z projektów ograniczania emisji realizowanych zgodnie z mechanizmem czystego rozwoju i instrumentem wspólnych wdrożeń, określonymi w Protokole z Kioto.

EU ETS jest również otwarty na ustanowienie formalnych powiązań z odpowiednimi obowiązkowymi systemami typu „ograniczenie-handel" w krajach trzecich, które ratyfikowały Protokół z Kioto [13].

System wdrażany jest w kolejnych etapach, zwanych też „okresami handlowymi".

- **Etap 1**, od 1 stycznia 2005 r. do 31 grudnia 2007 r., stanowił trwającą trzy lata fazę pilotażową obejmującą „uczenie się w praktyce" i przygotowanie do decydującego etapu 2. Podczas tego etapu z powodzeniem ustalono cenę emisji dwutlenku węgla, zainicjowano wolny handel zezwoleniami do emisji na terenie UE oraz stworzono niezbędną infrastrukturę konieczną do monitorowania, zgłaszania i weryfikacji rzeczywistych emisji przedsiębiorstw objętych systemem. Zapoczątkowano generowanie corocznych zweryfikowanych danych na temat emisji, które wypełnia lukę informacyjną i stworzy solidną podstawę dla wyznaczania limitów krajowych zezwoleń na potrzeby etapu 2.
- **Etap 2**, od 1 stycznia 2008 r. do 31 grudnia 2012 r., zbiega się w czasie z „pierwszym okresem zobowiązań" w ramach protokołu z Kioto – jest to pięcioletni okres, podczas którego UE i państwa członkowskie muszą wywiązać się ze swoich celów w zakresie emisji określonych w protokole. Etap pilotażowy, realizowany w latach 2005-2007, był niezbędny dla zagwarantowania, że europejski system handlu emisjami w pełni przyczyni się do osiągnięcia tych celów dzięki efektywnemu funkcjonowaniu podczas etapu 2. Na podstawie zweryfikowanych emisji zgłoszonych podczas etapu 1 Komisja obniżyła wysokość przydziałów dozwolonych emisji podczas etapu 2 do pułapu 6.5 % poniżej poziomu z 2005 roku, gwarantując w ten sposób, że nastąpi rzeczywista redukcja emisji.
- Komisja Europejska proponuje, aby **Etap 3** objął osiem lat, od 1 stycznia 2013 r. do 31 grudnia 2020 r. Ten wydłużony okres handlowy zaowocuje lepszą przewidywalnością, co jest niezbędne, aby zachęcić do długoterminowych inwestycji w redukcje emisji. Komisja proponuje również, aby na potrzeby etapu 3 znacznie wzmocnić i rozszerzyć europejski system handlu emisjami, umożliwiając mu w ten sposób odegranie głównej roli w realizacji celów unijnych w zakresie zapobiegania zmianom klimatu i oszczędności energetycznej do roku 2020 [14].

Idea handlu emisjami polega na ustaleniu całkowitego limitu emisji dla grupy zakładów, a następnie rozdzieleniu uprawnień do emisji pomiędzy poszczególnych emitentów zanieczyszczeń. Zakłady będą mogły wykorzystać uprawnienia do własnych celów emisyjnych, sprzedać je lub zachować na przyszłe okresy rozliczeniowe. Dzięki temu przedsiębiorstwa o niskich kosztach będą mogły inwestować w dodatkowe ograniczenia emisji i sprzedawać nadmiar uprawnień podmiotom o wyższych kosztach redukcji [15]. Wykaz gazów cieplarnianych i innych substancji wprowadzanych do powietrza, objętych systemem zarządzania emisjami gazów cieplarnianych i innych substancji przedstawia tabela 1.

Przedsiębiorstwa posiadające uprawnienia do emisji dwutlenku węgla muszą spełnić wiele obowiązków, co w naturalny sposób spowoduje wzrost kosztów ich działalności. Obowiązki, jakie muszą spełnić podmioty uczestniczące w systemie handlu uprawnieniami, wynikają z wymagań formalnych i prawnych nałożonych na te przedsiębiorstwa. Firmy muszą np. w ściśle określony sposób dokonywać pomiarów emisji, które muszą być następnie zweryfikowane przez niezależnych audytorów. Przedsiębiorstwa muszą być podłączone do rejestru uprawnień, w któ-

rym będą monitorowane pozwolenia posiadane przez konkretne podmioty. Kluczowym wymogiem jest to, aby ilość wyemitowanego dwutlenku węgla nie przekroczyła wielkości określonych w posiadanych uprawnieniach. Oprócz tych ściśle technicznych wymagań uczestnictwo w systemie wiąże się ze zmianą warunków funkcjonowania przedsiębiorstw [17].

Tabela 1. Wykaz gazów cieplarnianych i innych substancji wprowadzanych do powietrza, objętych systemem zarządzania emisjami gazów cieplarnianych i innych substancji [16].

Lp.	Gazy cieplarniane	Nr CAS [1)]
1	Dwutlenek węgla (CO_2)	124-38-9
2	Metan (CH_4)	74-82-8
3	Podtlenek azotu (N_2O)	10024-97-2
4	Fluoroweglowodory (HFC)	-
5	Perfluorowęglowodory (PFC)	-
6	Sześciofluorek siarki (SF_6)	2551-64-4

[1)] Oznaczenie numeryczne substancji według Chemical Abstracts Service.

Przedsiębiorstwa zostały zobowiązane między innymi do:

- Przygotowania wniosku o zezwolenie na udział we wspólnotowym systemie handlu uprawnieniami do emisji gazów cieplarnianych wraz z propozycją procedury monitorowania emisji CO_2 dla uzyskania zezwolenia;
- Przechowywania raportów emisyjnych przez 10 lat;
- Prowadzenia monitoringu emisji w zakładzie i przesyłania danych o emisji gazów cieplarnianych;
- Przekazywania informacji o posiadanych zezwoleniach na emisję do krajowego rejestru.
- Wyboru zewnętrznego weryfikatora;
- Złożenia raportu emisyjnego do weryfikacji;
- Złożenia pozytywnie zweryfikowanego raportu do 31 marca następnego roku jednostce wydającej pozwolenie i Krajowemu Administratorowi.

Rozdział emisji i możliwości obrotu nimi

Przedsiębiorstwom uczestniczącym w systemie na podstawie Krajowych Planów Rozdziału Uprawnień do Emisji (*National Allocation Plan*) przydzielane są uprawnienia emisyjne. Jedno uprawnienie do emisji (*European Union Allowance* - EUA) daje prawo do wyemitowania jednej tony dwutlenku węgla. Instalacja posiadająca uprawnienia może z nich korzystać i wyemitować określoną w nich ilość zanieczyszczeń. Jeżeli zmniejszy ilość emisji, niewykorzystane uprawnienia może odsprzedać innym zakładom. Obecnie cena jednego uprawnienia na giełdach wynosi niemal 14 euro (stan na kwiecień 2009) [18]. Natomiast w przypadku wyemitowania większej ilości zanieczyszczeń, będzie musiała zapłacić karę. W pierwszym okresie kara za emisję tony gazu będącego odpowiednikiem dwutlenku węgla bez posiadania uprawnienia wynosi 40 EUR, natomiast w drugim okresie 100 EUR [19].

Jak mówi rozporządzenie „całkowita liczba uprawnień do emisji dwutlenku węgla dla Polski na okres rozliczeniowy 2008-2012 wynosi 1 042 576 975. Całkowita liczba uprawnień do emisji dwutlenku węgla na krajową rezerwę na okres rozliczeniowy 2008-2012 dla instalacji nowych, nie ujętych w planie lub dla których dokonano zmiany skutkującej zwiększeniem możliwości produkcyjnych wynosi 37 000 270 uprawnień" [20].

Mimo, że handel emisjami potencjalnie może objąć różne sektory gospodarki i wiele gazów cieplarnianych, EU ETS koncentruje się na tych emisjach, które można z dużą dokładnością zmierzyć, zgłosić i zweryfikować. Rodzaje instalacji objętych Wspólnotowym Systemem

Handlu Uprawnieniami do Emisji oraz całkowitą liczbę uprawnień do emisji dwutlenku węgla dla Polski na okres rozliczeniowy 2008-2012 przedstawia tabela 2 [21].

Począwszy od roku 2012 europejski system handlu emisjami obejmie także emisje dwutlenku węgla pochodzące z lotnictwa cywilnego. Oznacza to, że wszystkie linie lotnicze wykonujące loty do i z lotnisk europejskich będą zobowiązane do uzyskania zezwoleń na emisje wygenerowane podczas tych lotów. Proponuje się, by od 2013 r. europejski system handlu emisjami objął dodatkowo:

- obiekty zajmujące się wychwytywaniem, transportem i geologicznym składowaniem gazów cieplarnianych;
- emisje CO_2 generowane przez przemysł petrochemiczny, przy produkcji amoniaku i aluminium;
- emisje podtlenku azotu pochodzące z produkcji kwasów azotowego, adypinowego i formylokarboksylowego;
- emisje tetrafluorku węgla z produkcji aluminium. Jednocześnie stworzy się rządom możliwość wyłączenia z europejskiego systemu handlu emisjami niewielkich spalarni, jeżeli wdrożone zostaną rozwiązania fiskalne lub innego rodzaju, które spowodują porównywalną redukcję ich emisji [14].

Tabela 2. Rodzaje instalacji objętych Wspólnotowym Systemem Handlu Uprawnieniami do Emisji oraz całkowita liczba uprawnień do emisji dwutlenku węgla dla Polski na okres rozliczeniowy 2008-2012 [21].

Rodzaje działalności	Kod	Rodzaj instalacji	Przydział uprawnień
Działalność energetyczna	E1.1	Instalacje do spalania, z wyjątkiem instalacji spalania odpadów niebezpiecznych lub komunalnych	857 549 870
	E1.2	Instalacje spalania stosowane w integrowanych stalowniach, w tym instalacje do walcowania, powtórnego podgrzewania, hartowania, wytrawiania	
	E1.3	Instalacje spalania stosowane w produkcji propylenu i etylenu w procesie krakingu petrochemicznego	
	E2	Rafinerie ropy naftowej	15 375 805
	E3	Piece koksownicze	14 545 000
Hutnictwo żelaza i stali	F1	Instalacje prażenia lub spiekania rud metali, w tym rudy siarczkowej	7 045 045
	F2	Instalacje do produkcji surówki żelaza lub stali (pierwotnego lub wtórnego wytopu), w tym do ciągłego odlewania stali	26 029 115
Przemysł mineralny	M1.1	Instalacje do produkcji klinkieru cementowego w piecach obrotowych	54 509 555
	M1.2	Instalacje do produkcji wapna	11 023 180
	M2.1	Instalacje do produkcji szkła, w tym włókna szklanego	7 568 310
	M2.2	Instalacje do produkcji wełny skalnej	
	M3	Instalacje do produkcji wyrobów ceramicznych za pomocą wypalania	3 719 880
Inne	O1	Instalacje do produkcji masy włóknistej z drewna lub innych materiałów włóknistych	0
	O2	Instalacje do produkcji papieru lub tektury	7 460 440

Krajowe plany rozdzielania pozwoleń państw członkowskich muszą być oparte na obiektywnych i przejrzystych kryteriach, obejmujących także zestaw wspólnych zasad określonych w ramach prawnych ustanawiających europejski system handlu emisjami. Najważniejsze zasady, brane pod uwagę przy określaniu krajowych planów, przedstawiają się następująco:

- Plan rozdziału uprawnień musi odzwierciedlać cel dla danego państwa członkowskiego ustalony zgodnie z Protokołem w Kioto, a także faktyczne i planowane postępy w osiąganiu go. Kluczowa jest całkowita ilość przyznanych zezwoleń. Przyznanie zbyt wielu zezwoleń oznaczałoby, że należy podjąć większe wysiłki zmierzające do zredukowania emisji w sektorach gospodarczych nieobjętych europejskim systemem handlu emisjami, w potencjalnie mniej opłacalny sposób.
- Przy przyznawaniu zezwoleń każdemu obiektowi należy wziąć pod uwagę potencjalne możliwości tego obiektu w zakresie redukcji emisji w obrębie każdej z prowadzonych przezeń działalności i nie powinny one przewyższać prawdopodobnego poziomu zapotrzebowania danego zakładu.
- Jeżeli państwa członkowskie zamierzają wykorzystać kredyty CDM (mechanizm Czystego Rozwoju) i JI (Wspólne wdrożenia), wspomagając w ten sposób osiągnięcie krajowych celów w zakresie ograniczeń emisji, plany te muszą być uzasadnione np. zabezpieczeniami budżetowymi na zakup kredytów [14].

Plan Krajowego Planu Rozdziału Uprawnień tworzony jest na podstawie:
- całkowitej ilości praw emisji do rozdziału,
- liczby uprawnień do emisji w poszczególnych działach,
- wykazu instalacji wraz z przyznaną dla nich liczbą uprawnień,
- liczby krajowych uprawnień do emisji w ramach rezerwy dla nowych instalacji,
- liczby uprawnień stanowiącą pulę przeznaczoną na aukcje,
- procentowego udziału jednostek redukcji emisji [22].

W celu wyliczenia orientacyjnego limitu emisji wykorzystuje się następującą formułę [23].

Orientacyjny całkowity limit emisji	=	*zweryfikowane emisje z 2005 x (1+zmiana GDP) x*

gdzie: GDP (*Gross Domestic Product*) to globalne światowe PKB

Kiedy Komisja Europejska zatwierdzi plan krajowy, całkowita liczba zezwoleń nie może ulec zmianie; podobnie ilość zezwoleń przyznanych każdemu obiektowi nie może ulec zmianie, jeżeli dane państwo członkowskie zakończyło przydzielanie limitów.

Zgodnie z rynkową filozofią mechanizmu określającego cenę za emisje dwutlenku węgla, europejski system handlu emisjami zawiera silne mechanizmy gwarantujące przestrzeganie ustaleń, a jednocześnie przyznaje decydującą rolę bodźcom ekonomicznym. Po zakończeniu każdego roku kalendarzowego podmioty muszą złożyć ilość zezwoleń odpowiadającą ilości zweryfikowanych emisji dwutlenku węgla w danym roku. Zezwolenia te są następnie anulowane, aby nie mogły być już więcej wykorzystane. Te zakłady, którym zostały niewykorzystane zezwolenia, mogą je odsprzedać lub zachować do wykorzystania w przyszłości. Podmioty, które nie złożą odpowiedniej ilości zezwoleń pokrywających ich emisje w roku uprzednim, będą karane, poprzez obowiązek uzyskania dodatkowych zezwoleń, aby nadrobić powstały niedobór w następnym roku, podanie ich do publicznej wiadomości oraz nałożenie wysokiej grzywny za każdą tonę wyemitowanego dwutlenku węgla ponad limit [12].

Handel emisjami stosowany na świecie przyjmuje kilka form:
- *mechanizm klosza* (ang.: *Bubbles*): maksymalny poziom emisji zanieczyszczeń (pułap emi-

syjny) jest przydzielany grupie zakładów tak, iż mogą one łącznie dokonywać najbardziej efektywnych kosztowo redukcji emisji (zakłady te mogą działać w ramach jednego przedsiębiorstwa);
- *mechanizm kompensat* (ang.: *Offsets*): zakłady chcące rozszerzyć skalę swojej działalności, mogą dokonać inwestycji redukcyjnych w innych zakładach;
- *kredyty redukcji emisji* (ang.: *Emission Reduction Credits*): zakłady o emisjach poniżej określonego progu (standardu) mogą otrzymywać kredyty redukcji i następnie sprzedawać je zakładom o emisjach powyżej progu;
- *ograniczenie-handel* (ang.: *Cap-and-Trade*): całkowity limit emisji (tzw. czapka, czyli *cap*) ustalany jest dla grupy zakładów i/lub sektorów, a następnie uprawnienia do emisji odpowiadające całkowitemu limitowi rozdzielane są pomiędzy te zakłady. Zakłady mogą wykorzystać uprawnienia do wypełnienia swych celów redukcyjnych, sprzedać je lub zachować na przyszłe okresy rozliczeniowe [24].

Handel emisjami odbywa się na dwóch szczeblach: „*upstream*" i „*downstream*". „*Upstream*" zachodzi gdy handel występuje na poziomie producentów paliw, którzy sprzedają limity swoim klientom na żądanie i według potrzeb. Uczestnikami tego rynku są np. kopalnie, ropociągi i gazociągi, importerzy i dystrybutorzy paliw. „*Downstream*" natomiast występuje wtedy, kiedy handel wprowadzany jest bezpośrednio w miejscu emisji – uczestniczą w nim m.in. elektrownie, huty, cementownie, które handlują nadwyżkami emisyjnymi między sobą [25].

Uprawnienia można sprzedać w wieloraki sposób:
1. na giełdach towarowych,
2. poza rynkiem giełdowym za pośrednictwem różnego rodzaju platform transakcyjnych,
3. w transakcjach bezpośrednich (bilateralnych) zawieranych na podstawie umowy kupna-sprzedaży pomiędzy stroną sprzedającą i kupującą.

Z pośród powyższych możliwości jedynie zawieranie transakcji na licencjonowanych giełdach towarowych zapewnia całkowite bezpieczeństwo rozliczeń finansowych i pewność otrzymania środków pieniężnych za sprzedane uprawnienia. Na rynku polskim funkcjonuje tylko jedna giełda towarowa posiadająca licencję Komisji Papierów Wartościowych i Giełd – jest nią Towarowa Giełda Energii SA w Warszawie (TGE), która umożliwia sprzedaż posiadanych uprawnień na specjalnie do tego celu powstałym Rynku Uprawnień do Emisji (RUE) [26].

Uprawnień do emisji nie drukuje się, lecz są one księgowane w rejestrach elektronicznych prowadzonych przez państwa członkowskie. Za pomocą ustawodawstwa Komisja Europejska utworzyła znormalizowany i zabezpieczony system rejestrów, oparty o standardy wymiany danych ONZ, służący do śledzenia i odnajdywania danych na temat wydawania, posiadania, przekazywania i anulowania uprawnień. Uwzględniono również przepisy o śledzeniu danych na temat wykorzystywania jednostek pochodzących z projektów CDM (mechanizm Czystego Rozwoju) i JI (Wspólne Wdrożenia) w systemie unijnym. System rejestracyjny przypomina system bankowy, który odnotowuje wszelkie zmiany własności środków pieniężnych na rachunkach, natomiast nie interesuje się szczegółami przeprowadzanych transakcji. System rejestrów kontrolowany jest na szczeblu unijnym przez centralnego administratora, który za pomocą niezależnego rejestru transakcji sprawdza każdą transakcję pod kątem wszelkich nieprawidłowości. Wszelkie wykryte nieprawidłowości uniemożliwiają dokonanie transakcji do momentu ich usunięcia. Unijny system rejestrów jest powiązany z międzynarodowym systemem rejestracyjnym funkcjonującym zgodnie z postanowieniami protokołu z Kioto [12].

Korzyści wynikające z zagospodarowanie metanu z kopalń

Metan i ditlenek węgla to dwa gazy cieplarniane, które stanowią w Polsce 93% sumarycznej emisji gazów cieplarnianych wyrażonej w ekwiwalencie CO_2. Metan znacznie intensywniej niż

ditlenku węgla (21 razy) zwiększa niepożądany efekt cieplarniany, co oznacza, że zmniejszenie emisji metanu o 1 tonę ma taki sam efekt, jak uniknięcie 21 ton emisji ditlenku węgla. Efektywne zmniejszenie emisji, jeśli utlenimy metan do ditlenku węgla zamiast uwalniać go do atmosfery, w przeliczeniu na ditlenek węgla wynosi 18,25 t CO_2/t CH_4 [27]. Ograniczenie emisji metanu możne być zatem sposobem poprawy bilansu gazów cieplarnianych, co wpływa również na wypełnienie postanowień zawartych w Protokole z Kioto i potencjalnych finansowych korzyści z zagospodarowania metanu z gazów kopalnianych.

Przy realizacji projektów zmniejszających emisję takich gazów inwestor otrzymuje tzw. ERU, czyli jednostki redukcji emisji, równoznaczne z uprawnieniami do emisji CO_2. Może je sprzedać tym, których uprawnienia emisyjne są niewystarczające. Kraj kupujący jednostki zalicza je jako własną redukcję emisji. Pozyskane w ten sposób uprawnienia emisyjne są tańsze od tych, które otrzymują w ramach swoich przydziałów bezpośredni emitenci CO_2. To około 4-8 euro za tonę, wobec 14 euro za tonę uprawnień do emisji CO_2 w zwykłym handlu emisjami.

Pierwszą spółką, która skorzystała na takim rozwiązaniu jest Jastrzębska Spółka Węglowa (JSW), która pozyskała ok. 1 mln zł w 2007 r. na sprzedaży uprawnień do emisji dwutlenku węgla, japońskiej firmie Chugoku Electric Power z Hiroszimy, która ze względu na wysoki poziom technologii w swoim kraju, ma wielkie problemy z obniżeniem emisji gazów [27]. Obecnie w jej ślady poszła Kompania Węglowa, która rozpoczęła wykorzystywanie metanu do produkcji prądu na początku roku 2009, uruchamiając służące do tego instalacje w kopalniach Szczygłowice i Sośnica-Makoszowy. Dzięki stacjom agregatów zasilanych metanem kopalnie zagospodarowały część tego gazu i zmniejszyły wydatki na energię, uzyskując przy tym jednostki ERU, które zgodnie z podpisaną we wrześniu umową , sprzedadzą japońskiej firmie Chugoku Electric Power z Hiroszimy po cenie 8,5 euro za sztukę [28].

Spółki węglowe chcą inwestować w zagospodarowanie metanu, ale narzekają na brak rozwiązań, które uczyniłyby to bardziej opłacalnym. Chodzi o to, że metan z odmetanowania kopalń, jako paliwo kopalne, nie jest zaliczony do odnawialnych źródeł energii, a tym samym nie jest objęty przywilejami, jakie niosą tzw. certyfikaty źródła pochodzenia.

W przyjętym przez rząd wiosną 2009 projekcienowelizacji ustawy – Prawo energetyczne, kopalniany metan, choć formalnie nie spełnia kryteriów OZE – potraktowany został podobnie jak paliwa odnawialne. Poczynając od 2010 r., energia z metanu dostała czerwony certyfikat uruchamiający wsparcie podobne do tego, jakim premiowana jest tzw. energia zielona czy energia ze źródeł wysokosprawnej kogeneracji, czyli łączonej produkcji prądu i ciepła [30].

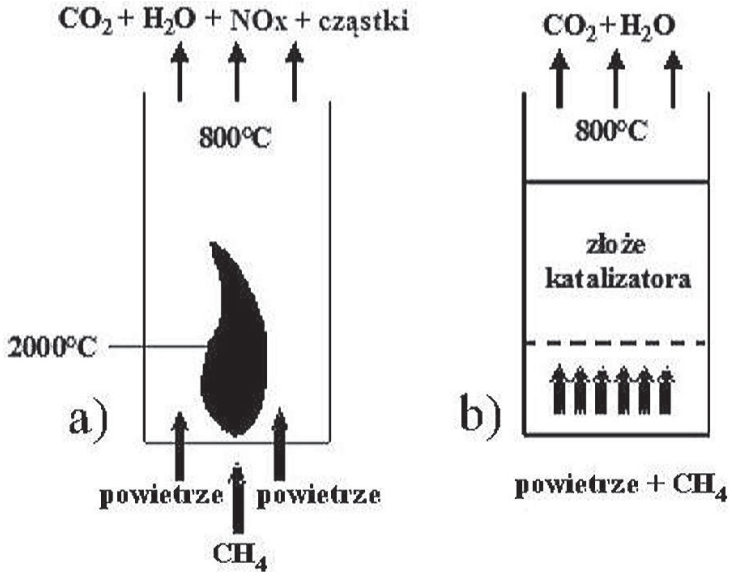
Nowelizowane w 2012r. prawo energetyczne przewiduje, że kopalniany metan oraz biometan z biogazowni rolniczych będzie objęty systemem wparcia w ramach promocji wysokosprawnej kogeneracji. Dla technologii pozyskania energii z powietrza wentylacyjnego negocjowany jest biały certyfikat. Wsparcie opierać się ma na świadectwach pochodzenia (certyfikatach) przyznawanych przez Urząd Regulacji Energetyki (URE), które objęte są obowiązkiem zakupu przez dystrybutorów energii po wynegocjowanej cenie, albo wniesieniu na konto Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej (NFOŚiGW) sztywnej opłaty zastępczej ustalanej przez URE. Wysokość tej opłaty może wynieść 30–120 proc. średniej ceny sprzedaży prądu na konkurencyjnym rynku. Jeśli wziąć pod uwagę cenę energii elektrycznej z początku 2009 r. (128,3 zł/MWh) i prognozowany koszt produkcji energii elektrycznej z metanu kopalnianego, to maksymalna dopłata do każdej MWh, jaką otrzyma producent energii, powinna zmieścić się w przedziale 38,6–154,6 zł, co odpowiada jednostkowym kosztom produkcji. I to jest skala wsparcia metanowej energii, konkretna zachęta do inwestowania w jej rozwój [30].

Wsparcie rządowe sprawia, iż od lat dziewięćdziesiątych ubiegłego stulecia trwają prace nad zielonymi technologiami pozwalającymi rozwiązać emisję metanu z powietrzem wentylacyj-

nym kopalń węglowych na całym świecie. Największe jak dotąd doświadczenia praktyczne w zagospodarowaniu metanu z wentylacji posiada Australia. Opracowywane technologie i urządzenia możliwe do półtechnicznego i przemysłowego wykorzystania metanu z powietrza wentylacyjnego to: cieplny przepływowy reaktor rewersyjny (TFRR – Vocsidizer), katalityczny przepływowy reaktor rewersyjny (CFRR), adsorpcyjne koncentratory metanu, turbiny gazowe CGT, turbiny z katalitycznym spalaniem (CCGT), mikroturbiny z katalitycznym spalaniem [31]. Wiele tych rozwiązań opiera się na użyciu katalizatora dla przeprowadzenia procesu utleniania metanu.

Katalityczne utlenianie CH_4

Proces katalitycznego utleniania znany jest od końca XX w. jako metoda bezemisyjnego pozyskiwania energii z gazu ziemnego [32]. Zastosowanie katalizatora pozwala obniżyć temperaturę utleniania, zastąpić spalanie płomieniowe bezpłomieniowym, utlenić metan zawarty w mieszaninie z powietrzem w niewielkich stężeniach (nawet poniżej 5%), a tym samym stworzyć warunki procesu uniemożliwiające powstawanie termicznych tlenków azotu. Porównanie utleniania katalitycznego i spalania płomieniowego przedstawiają rysunki 1 a i b. Przy zastosowaniu czystego paliwa (z usuniętymi znanymi metodami zanieczyszczeniami związkami siarki) metoda ta jest znana jako technologia przyjaznego dla środowiska pozyskiwania energii z gazu ziemnego. O emisji termicznych tlenków azotu poniżej znanych metod usuwania ich z gazów spalinowych. W tej koncepcji nie znajduje szerszego zastosowania ze względu na koszty i powszechność spalania płomieniowego.

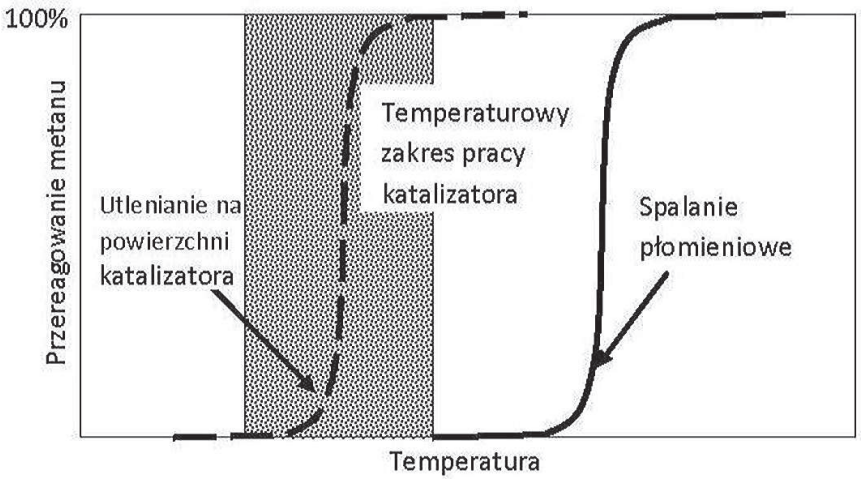


Rys. 1. Porównanie katalitycznego utleniania i spalania płomieniowego metanu.

Katalityczne utlenianie metanu może być sposobem na zagospodarowanie gazów ubogich w metan, które można wykorzystać jako źródło energii przyjazne środowisku, przyczyniając się np. do wykorzystania metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń.

Możliwość utylizacji ubogich w metan mieszanin, jakim jest powietrze wentylacyjne kopalń, zależy od rozwiązania technologicznego, zastosowanego katalizatora i stężenia metanu w mieszaninie z powietrzem. Proces utleniania metanu w obecności katalizatora przebiega w temperaturach niższych niż utlenianie płomieniowe, ale wymaga ogrzania katalizatora i gazów do temperatur odpowiadających zakresowi jego pracy. Temperaturowy zakres pracy katalizatora jest cechą charakterystyczną dla układu katalitycznego i obejmuje temperatury pozwalające na

rozpoczęcie utleniania oraz całkowite utlenienie metanu do dwutlenku węgla (rys. 2). Całkowite utlenienie metanu do CO_2 następuje po osiągnięciu przez układ katalityczny i utleniane gazy temperatury wymaganej do tego procesu. Jest to reakcja egzotermiczna i gazy reakcyjne oraz katalizator po jej zapoczątkowaniu będą ogrzewane ciepłem wydzielanym podczas procesu.



Rys. 2. Temperatury przebiegu utleniania katalitycznego i spalania płomieniowego.

Jeśli efekt energetyczny strefy utylizacji wynikający z równowagi ogrzania układu ciepłem reakcji utleniania metanu i ochładzania przez dopływ zimniejszych gazów, zapewni utrzymanie w układzie zakresu temperatury pracy katalizatora, proces utleniania metanu będzie przebiegać bez konieczności dostarczania energii z zewnątrz (tzw. praca w warunkach autotermicznych).

W przypadku, gdy strefa utylizacji nie zapewni ogrzania katalizatora i chłodnych gazów do temperatury pracy katalizatora, aby proces utleniania metanu był kontynuowany niezbędne jest dostarczanie energii do układu utylizacji gazów. Podgrzewanie dużych ilości powietrza wentylacyjnego do temperatury pracy katalizatora wydaje się być kosztownym rozwiązaniem posiadającym jedynie walory ekologiczne.

Jeśli natomiast efekt energetyczny katalitycznego utleniania metanu zapewni znaczne ogrzanie utylizowanych gazów, gorące gazy reakcyjne mogą być wykorzystane do wytwarzania energii elektrycznej i cieplnej (tzw. praca w warunkach ponadautotermicznych). Taki przypadek dopalania metanu z powietrza wentylacyjnego jest możliwy, gdy gazy wentylacyjne zostaną wzbogacone w dodatkowe ilości metanu, ujętego np. podczas odmetanowania kopalń [33,34].

Prowadzone w kraju od wielu lat badania pozwoliły na opracowanie wielu aktywnych układów w reakcji utleniania metanu, zarówno tlenkowych i metalicznych, na nośnikach ceramicznych (prace zespołu Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej) oraz monolitów metalicznych (prace zespołu pracowników Politechniki Wrocławskiej). Do unieszkodliwiania gazów, zawierających niewielkie stężenia metanu ekonomicznie uzasadnione wydaje się zastosowanie układów katalitycznych niskotemperaturowego utleniania na nośnikach ceramicznych.

Obecnie w kraju rozwijane są jednocześnie dwie technologie. PAN w Gliwicach proponuje bezkatalityczny cieplny reaktor rewersyjny. Badania tej technologii przeprowadzono w skali wielkolaboratoryjnej z całkowitym przepływem gazów 400m^3/godz. Drugą technologię proponuje naukowe „Konsorcjum Utylizacji Metanu z Pokładów Węgla Podziemnych Kopalń", utworzone przez Akademię Górniczo-Hutniczą, Politechnikę Wrocławską i Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Rozpoczęty w 2009 r. projekt „Proekologiczna technologia utylizacji metanu z kopalń" finansowany ze środków Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka (oś priorytetowa: 1. Badania i rozwój nowoczesnych technologii, działanie: 1.3. Wsparcie projektów B+R na rzecz przedsiębiorców realizowanych przez jednostki naukowe,

poddziałanie: 1.3.1. Projekty rozwojowe.), pozwolił w 2012r. na wybudowanie pilotażowej instalacji pracującej na gazach rzeczywistych o całkowitym przepływie do 4000m^3/godz. Zakończone z sukcesem próby uruchomienia instalacji pokazały iż na prostym układzie wymiennik-reaktor przepływowy można uzyskać ponadautotermiczną pracę układu (bez konieczności dostarczania energii z zewnątrz do podtrzymania pracy reaktora) z odzyskiem części wydzielanej energii już przy stężeniach poniżej granicznej (wprowadzonej normą 0,75%) zawartości metanu w powietrzu wentylacyjnym.

Czynnikiem warunkującym wprowadzenie na rynek i zastosowanie tej technologii jest ocena ekonomiczna, na którą wpływają: handel emisją dwutlenku węgla i czerwony certyfikat (lub biały ostatnio rozważany przez energetyczną komisję sejmową) dla energii z gazów kopalnianych.

Możliwość zagospodarowania metanu z powietrza wentylacyjnego wpłynie na koszty wentylacji, nie tylko w wyniku uniknięcia opłat za emisję metanu, ale również poprzez uzyskanie dodatkowych jednostek redukcji emisji, równoznacznych z uprawnieniami do emisji CO_2, które kopalnia może sprzedać na rynku wtórnym, dopłatą z tytułu certyfikatu i uwolnieniem części gazów bogatych w metan wykorzystywanych dziś do ochładzania powietrza w kopalni.

Na tym przykładzie możemy zobaczyć jak tylko niektóre technologie opracowywane w laboratoriach, znajdują warunki rozwoju i zaistnienia rynku, jak droga z laboratorium do przemysłu bywa długa i uwarunkowana nie tylko jakoscią myśli naukowej.

Literatura

[1] P. Stefaniak, *Zielone" technologie - boom czy bańka?* Artykuł wnp.pl 15-05-2010
[2] http://www.cire.pl/handelemisjamiCO2/
[3] Agata Ostrowska, Praca magisterska, UMCS, Lublin, 2011.
[4] Strona internetowa firmy Ecofys http://www.ecofys.pl/pl/o_ecofys/profil.htm
[5] M. Sobolewski, *Europejski System Handlu Emisjami*, Kancelaria Sejmu, Biuro Studiów i Ekspertyz, Wydział Analiz Ekonomicznych i Społecznych, Grudzień 2005
[6] http://www.mos.gov.pl/she/prace_nad_kpru/kpru/KPRU_II_projekt_2007_18052007.pdf
[7] R. Zajdler, A. Janowska, *Korzyści i zobowiązania dla polskich przedsiębiorstw wynikające z działań na rzecz ochrony klimaty - wspólnotowy system handlu emisjami (cz.V)*, Prawo i Podatki Unii Europejskiej. Ochrona Środowiska. Nr 9/2005.
[8] http://www.ure.gov.pl/portal/pl/333/2191/Handel_uprawnieniami_do_emisji_jako_instrument_ochrony_srodowiska.html
[9] M. Podwojski, SAP Polska *Zarządzanie i Handel Emisjami - podstawowe wymagania biznesowe i przewidywany rozwój rynku handlu emisjami* Konferencja - Zmieniamy Polski Przemysł. 26 stycznia 2005
[10] mgr inż. Z. Chrzanowski, mgr D. Masłowski, „Handel uprawnieniami do emisji CO_2 a gospodarka UPS-ami", Przedsiębiorstwo Produkcyjno-Usługowe „EKO-ZEC"
[11] http://www.biomasa.org/index.php?d=artykul&kat=20&art=12
[12] http://www.emisje-co2.eu/pl/ handel_emisjami/europejski_system_handlu_emisjami/podstawowe_zasady/
[13] Dyrektywa 2003/87/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 października 2003 r. ustanawiająca system handlu przydziałami emisji gazów cieplarnianych we Wspólnocie oraz zmieniająca dyrektywę Rady 96/61/WET
[14] Publikacja Komisji Europejskiej, *Działania UE przeciw zmianom klimatu. Europejski System Handlu Emisjami* 2008
[15] http://www.wrota.podkarpackie.pl/pl/srodowisko/handel
[16] Ustawa z dnia 17 lipca 2009 r. o systemie zarządzania emisjami gazów cieplarnianych i innych substancji (Dz.U. z 2009 r. Nr 130, poz. 1070)
[17] http://www.pgi.gov.pl/index.php?option=com_content&task=view&id=1040&Itemid=478
[18] M. Kozmana, 15 kwietnia 2009, Rzeczpospolita, Artykuł *Prawa do emisji CO_2 będą w cenie*

[19] http://www.mos.gov.pl/dgikg/koncesje_geologiczne/obszary_koncesyjne_wegiel_metan/index.shtml
[20] Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 1 lipca 2008 r. w sprawie przyjęcia Krajowego Planu Rozdziału Uprawnień do misji dwutlenku węgla na lata 2008 - 2012 dla wspólnotowego systemu handlu uprawnieniami do emisji
[21] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 lipca 2009 r. w prawie rodzajów instalacji objętych wspólnotowym systemem handlu uprawnieniami do emisji
[22] M. Litniewski, P. Miśkiewicz, *Rynkowe systemy ograniczania emisji na przykładzie Europejskiego Systemu Handlu Emisjami CO_2*, Szkoła Główna Handlowa w Warszawie, Katedra Zarządzania w Gospodarce, Materiały do zajęć
[23] www.wug.gov.pl/index.php?download/74071a673307ca7459bcf75fbd024e09
[24] http://www.ccap.org/pdf/2003-July—Business_Guide_to_GHG_Trading—Polish.pdf
[25] http://www.ekoinfo.pl/art.php?action=more&id=122&idg=5
[26] http://bossa.pl/oferta/tge/co2.html
[27] B. Stasińska, S. Napieraj, *Zagospodarowanie metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń węglowych*
[28] Ekologia, Nr 9-10 (wrzesień, październik 2005), M. Borkiewicz, *Problem szczególnego znaczenia. Protokół z Kioto a metan kopalniany*
[29]http://www.money.pl/archiwum/wiadomosci_agencyjne/pap/artykul/kw;zarobi;8;mln;euro;na;sprzedazy;uprawnien;do;emisji;co2,246,0,533238.html
[30] Dziennik, Gazeta Prawna, 24 czerwca 2009, B. Mikołajczyk, *Z metanu powstanie więcej energii*
[31] S. Nawrat, Z. Kuczera, R. Łuczak, P. Życzkowski, S. Napieraj, K. Gatnar, *Utylizacja metanu z pokładów węgla w polskich kopalniach podziemnych* Uczelnianie Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków 2009
[32] B. Stasińska, A. Machocki, Catalysts for the utilization of methane from the coal mine ventilation air, *Pol. J. Chem. Technol*., **9** (2007) 29-32
[33] B. Stasińska: *Ograniczenie emisji metanu z kopalń węglowych poprzez katalityczne oczyszczanie powietrza wentylacyjnego* „Polityka Energetyczna" t. 12 (2/1)/2009.
[34] Napieraj S., Napieraj A., Sukiennik M.: *Handel emisjami – możliwości wykorzystania dla kopalń węgla kamiennego*. VI PhD Students Scientific Conference: Szklarska Poręba, 23-25 marca 2006 r. Oficyna Wydawnicza PW.

BOŻENA CZECH

Zakład Chemii Środowiskowej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin,
e-mail: bczech@hektor.umcs.lublin.pl

Rozdział 24

USUWANIE FARMACEUTYKÓW Z WÓD I ŚCIEKÓW Z WYKORZYSTANIEM METOD ADSORPCYJNYCH I FOTOKATALITYCZNYCH

Streszczenie

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie losem farmaceutyków i ich metabolitów w środowisku. Liczne badania wskazują, że niektóre z tych związków, ze względu na swoje właściwości tj. aktywność biologiczna i niska podatność na rozkład biologiczny, nie są usuwane w klasycznej oczyszczalni ścieków i mogą być łatwo transportowane w środowisku wraz z oczyszczonymi ściekami odprowadzanymi do wód i do ziemi czy skompostowanym osadem czynnym. Wynika to z faktu, że konwencjonalne oczyszczalnie ścieków nie są zaprojektowane do usuwania farmaceutyków, wysoce polarnych zanieczyszczeń występujących w śladowych ilościach. Farmaceutyki i ich metabolity mogą wpływać na zdrowie ludzi i zwierząt, zaburzając działanie hormonów. Stąd też wiele uwagi poświęca się poszukiwaniu nowszych, bardziej wydajnych technik oczyszczania, szczególnie ścieków. Dużą skutecznością charakteryzują się metody bazujące na wykorzystaniu różnych adsorbentów i katalizatorów, głównie TiO_2. Jako typowe adsorbenty stosuje się węgiel aktywny w różnej postaci, bardzo często dodatkowo modyfikowany, ale także gliny i materiały syntetyczne. Metody fotokatalityczne badane są ze względu na naturalnie występującą w środowisku fotodegradację zanieczyszczeń. Wspomniane techniki pozwalają na znaczne zmniejszenie zawartości badanych związków w wodach i ściekach, przy czym stosowanie adsorbentów wymaga ich regeneracji i nie stanowi kompleksowego rozwiązania problemu, gdyż przenosi zanieczyszczenia do innej fazy. Pomimo wysokiej skuteczności metod fotokatalitycznych, nie zawsze uzyskiwane jest jednak całkowite rozłożenie zanieczyszczeń. Dobór metody oczyszczania uwarunkowany jest zatem zarówno wymaganiami, jakie ma spełniać oczyszczony ściek, jak i czasem oczyszczania, dostępnością odczynników i ceną.

1. Wprowadzenie

W ostatnich latach znacząco wzrosła konsumpcja leków i ich produkcja [1,2]. Zgodnie z diagnozą opracowaną przez Główny Urząd Statystyczny RP, a dotyczącą stanu zdrowia ludności Polski w 2009r., spożycie leków i innych środków wpływających na zdrowie bę-

dzie się jeszcze zwiększać. Często stosowanym w anglojęzycznej literaturze terminem obejmującym szeroką gamę związków wykazujących aktywność biologiczną jest *Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs*. PPCPs obejmują liczną grupę bioaktywnych związków chemicznych stosowanych w lecznictwie weterynaryjnym, gospodarstwach hodowlanych oraz w medycynie. Do tej grupy środków zaliczane są zarówno leki używane przez ludzi, jak i zwierzęta, środki pomocnicze stosowane w medycynie i farmaceutyce (np. obojętne składniki i nośniki leków), suplementy i odżywki spożywcze (tzw. nutraceutyki), czy wreszcie wszelkiego rodzaju kosmetyki, takie jak mydła, szampony, wody toaletowe, repelenty, antyseptyki i blokery UV (Tabela 1) [3].

Tabela 1. Główne PPCPs i ich zastosowanie [4].

grupa/klasa związków	Związek
farmaceutyki	
antybiotyki stosowane u zwierząt i ludzi	trimetoprim, erytromycyna, linkomycyna,sulfametaksol, chloramfenikol, amoksycylina
leki przeciwzapalne i przeciwbólowe	ibuprofen, diklofenak, fenoprofen, acetaminofen, naproksen, kwas acetylosalicylowy, fluoksetyna, ketoprofen, indometacyna, paracetamol
leki psychotropowe	diazepam, karbamazepin, primidon, salbutamol
regulatory gospodarki tłuszczowej	kwas klofibrowy, bezafibrat, fenofibrat, etofibrat, gemfibrozil
β-blokery	metoprolol, propranolol, timolol, sotalol, atenolol
kontrasty promieniowania X	iopromid, iopamidol, diatrizoate
sterydy i hormony	estradiol, estron, estriol, dietylostilbestrol (DES)
środki ochrony osobistej	
środki zapachowe	nitrowane, policykliczne i makrocykliczne piżmo; ftalany
blokery UV	benzofenon, kamfora metylobenzylidenowa
repelenty	N,N-dietylotoluamid
antyseptyki	triklosan, chlorofen

Wiele z tych związków wykorzystywanych jest w ilościach przekraczających 1 t/rok, np. karmazepina i diklofenak, których roczna produkcja sięga ok. 1000t/rok (odpowiednio 1014 i 940 ton [4-6]). PPCPs charakteryzują się aktywnością biologiczną bezpośrednio lub w trakcie ich metabolizmu, większość ma budowę polarną, a część z nich wykazuje aktywność optyczną.

2. Leki w środowisku

Wiele związków PPCPs nie jest nowych, to jednak dopiero w ciągu ostatnich lat, wraz z rozwojem technik analitycznych, zaczęto badać ich losy w oczyszczalni ścieków i w środowisku. Zanotowano występowanie tych związków nawet w wodzie przeznaczonej do spożycia.

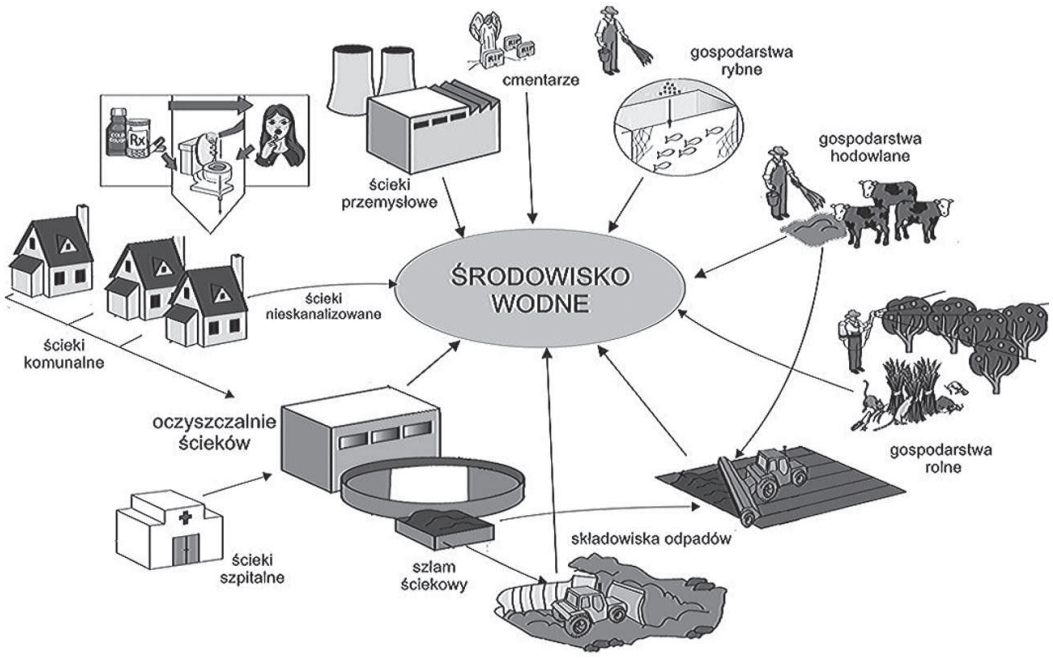
W 1976r., w Stanach Zjednoczonych, po raz pierwszy doniesiono o obecności kwasu klofibrowego na poziomie 0,8–2 μg/L w ściekach oczyszczonych [7]. Lawinowy wzrost zainteresowania tematem zaobserwowano w 1998r. [8] po pracy, w której przedstawiono wyniki badań monitoringu stanu rzek i strumieni oraz ścieków w Niemczech. W kolejnych latach wykazano obecność farmaceutyków w wodach i ściekach na całym świecie [9-13]. W Polsce pierwsze prognozy dotyczące występowania farmaceutyków w środowisku na podstawie danych o spożyciu leków ukazały się w 2001r. [14].

PPCPs w środowisku tj. w wodach naturalnych, ściekach, szlamach i osadach ściekowych występują w bardzo niskich stężeniach rzędu ng/L - µg/L (Tabela 2) [15,16]. Farmaceutyki przedostają się do środowiska z wielu źródeł (Rysunek 1), głównie w wyniku spożywania leków przez ludzi i zwierzęta. Związki te są wydalane z organizmu w postaci macierzystej lub metabolitów I lub fazy II metabolizmu [17]. W zależności od fazy metabolizmu i procesów w niej zachodzących (reakcje utleniania, redukcji i hydrolizy w fazie I lub synteza z kwasem glukuronowym, siarczanami i aminokwasami w fazie II) zachodzi dezaktywacja leku (Faza II) lub produkty tych reakcji są często bardziej aktywne i toksyczne niż forma pierwotna leku (Faza I). Produkty przemian tych związków posiadają właściwości inne niż wyjściowy terapeutyk, najczęściej mają właściwości polarne, wykazują większą rozpuszczalność w wodzie, ale też zaobserwowano, że formy sprzężone mogą ulec w środowisku hydrolizie i wrócić do formy macierzystej leku [18].

Tabela 2. Występowanie wybranych farmaceutyków w środowisku wodnym [7].

Grupa terapeutyczna	Lek	Występowanie	Stężenie (µg/l)	Państwo	Literatura
Przeciwbólowe/ przeciwzapalne	Diklofenak	wody powierzchniowe	0,3–0,5	Polska	[19]
		wody powierzchniowe	0,001–0,033	Francja	[12]
		woda pitna	<0,0025	Francja	[12]
	Kwas salicylowy	wody powierzchniowe	0,007–0,2	Włochy	[20]
	Ibuprofen	wody powierzchniowe	0,05–0,1	Polska	[19]
		wody powierzchniowe	<0,0045	Francja	[12]
		woda pitna	<0,0006	Francja	[12]
		woda pitna	0,003	Niemcy	[21]
	Paracetamol	wody powierzchniowe	0,01–0,072	Francja	[12]
		wody powierzchniowe	0,22–1,0	Wlk. Bryt.	[22]
		wody powierzchniowe	0,011–0,058	Polska	[22]
		woda pitna	<0,21	Francja	[12]
β-blokery	Metoprolol	wody powierzchniowe	0,05–0,15	Polska	[22]
	Propanolol	wody powierzchniowe	0,005–0,007	Wlk. Bryt.	[22]
Regulatory tłuszczów	Bezafibrat	woda pitna	0,027	Niemcy	[21]
	Kwas klofibrowy	wody powierzchniowe	<0,45	Niemcy	[23]
		woda pitna	0,07–0,27	Niemcy	[21]
Leki psychotropowe	Karbamazepina	wody powierzchniowe	0,001–0,009	Wlk. Bryt.	[22]
		wody powierzchniowe	0,025–1,07	Niemcy	[23]
		woda pitna	0,258	USA	[24]
Antybiotyki	Erytromycyna- H_2O	wody powierzchniowe	0,007–0,022	Wlk. Bryt.	[22]
	Sulfametaksozol	wody powierzchniowe	0,026–0,06	Polska	[22]
Hormony	Estradiol	wody powierzchniowe	0,0006	Niemcy	[25]
		wody powierzchniowe	0,0021	Japonia	[25]
		woda pitna	0,0003	Niemcy	[25]
	Estron	wody powierzchniowe	0,0007	Niemcy	[25]
		woda pitna	0,0004	Niemcy	[25]

Związane z leczeniem i podstawową higieną człowieka związki przedostają się do systemu kanalizacji. Do kanalizacji, pomimo zakazów, trafiają również pozostałości leków czy przeterminowane preparaty. W przypadku szamb przydomowych możliwe jest przesiąkanie do gleb i wód podziemnych. Ogromne źródło stanowią składowiska odpadów, stosowanie szeregu związków w hodowli zwierząt, spływ z pól nawożonych obornikiem i okresowa wymiana wód w stawach hodowlanych. Głównie jednak podstawowym źródłem tych związków w środowisku są ścieki opuszczające oczyszczalnie ścieków.



Rys. 1. Źródła farmaceutyków w środowisku [7].

Zgodnie z opracowanym przez EPA Cyklem Życia Leku [26], mineralizacja zanieczyszczeń następuje jedynie w wyniku spalania, bądź odpadów komunalnych, bądź medycznych. Na każdym z pozostałych poziomów, zanieczyszczenia te ulegają transformacji bądź degradacji.

Do wód powierzchniowych z oczyszczalni ścieków wprowadzane są dużo większe ilości leków niż obserwowane w środowisku, od kilku μg/L dla aspiryny, diklofenaku, paracetamolu, karbamazepiny, do kilkudziesięciu μg/L w przypadku ibuprofenu, ketoprofenu, naproksenu, propranololu lub nawet kilkuset μg/L w przypadku kwasu salicylowego [27]. Trafiające do oczyszczalni farmaceutyki mogą zostać zmineralizowane do CO_2 i wody na drodze biodegradacji lub zostać zatrzymane na osadzie ściekowym (substancje lipofilne i trudno rozkładalne). W zależności od charakteru związku zaobserwowano, że kwasowe farmaceutyki tj. kwas acetylosalicylowy, ibuprofen, ketoprofen, diklofenak, naproksen obecne w postaci jonowej w środowisku obojętnym praktycznie nie ulegają procesom sorpcji w osadzie ściekowym i w większości pozostają w fazie ciekłej. Dla zasadowych, hydrofobowych farmaceutyków np. antybiotyków procesy sorpcji na cząstkach stałych zachodzą w większym stopniu [4,28].

Farmaceutyki w oczyszczalni mogą być uwalniane do wód w niezmienionej postaci lub w formie hydrofilnych metabolitów. Biodegradacja zachodzi w warunkach oczyszczania za pomocą osadu czynnego oraz podczas beztlenowej fermentacji osadu ściekowego i stopień biodegradacji zanieczyszczeń rośnie w miarę wzrostu czasu retencji ścieków i wieku osadu czynnego. Stąd też stopień usunięcia farmaceutyków jest bardzo różny. Ze względu na fakt,

że największy ładunek PPCPs do środowiska wodnego trafia poprzez oczyszczalnie ścieków, zaczęto badać pozostałości farmaceutyków w ściekach (Tabela 3).

Tabela 3. Stężenia wybranych farmaceutyków na wejściu i wyjściu z oczyszczalni ścieków oraz sprawność oczyszczania [7].

Grupa Terapeutyczna	Lek	Stężenie w ściekach (µg/L)		Stopień oczyszczenia (%)	Literatura
		surowych	oczyszcz.		
Przeciwbólowe/ przeciwzapalne	Kwas acetylosalicylowy	3,2	0,6	81	[8]
	Diklofenak	3,0	2,5	17	[23]
		1,0	0,29	71	[29]
		2,8	1,9	23–30	[30]
	Ibuprofen	9,5–14,7	0,01–0,02	99	[31]
		2,0–3,0	0,6–0,8	53–79	[32]
		5,7	0,18	97	[30]
		28,0	3,0	98	[29]
	Paracetamol	6,9	0	100	[29]
	Ketoprofen	0,41–0,52	0,008–0,02	98	[31]
		0,25–0,43	0,15–0,24	8–53	[32]
B-blokery	Metoprolol	-	-	83	[8]
	Propanolol	-	-	96	[8]
Regulatory tłuszczów	Bezafibrat	-	-	83	[8]
		2,6	0,24	91	[30]
	Kwas klofibrowy	-	-	51	[8]
		0,34	-	91	[29]
		0,15–0,25	0,15–0,25	0	[32]
Leki psychotropowe	Karbamazepina	-	-	7–8	[8]
		1,78	1,63	8	[23]
Antybiotyki	Erytromycyna-H2O	3,9	1,1	72	[33]
	Sulfametaksozol	0,31	0,27	13	[33]
Hormony	Etynyloestradiol	0,003	0,0004	85	[34]
	Estron	0,0024	0,0044	0	[35]

Rozkład leków następuje w wyniku procesów biodegradacji, fotolizy oraz hydrolizy, choć biodegradacja wielu związków jest znikoma. Głównym procesem przemian PPCPs w środowisku jest fotodegradacja, gdyż wiele związków odpornych jest na proces hydrolizy.

2.1 Zagrożenia spowodowane obecnością PPCPs w środowisku

PPCPs i ich metabolity obecne w wodach mogą wpływać na organizmy żywe działając na układ hormonalny organizmu jako tzw. *Endocrine Disrupting Compounds*, *EDC* [4], które naśladują, zwiększają bądź też hamują działanie hormonów. PPCPs wpływają nie tylko na organizmy wodne, ale oddziałują też z cząstkami stałymi występującymi naturalnie tj. glina, osady, koloidy glebowe, mikroorganizmy czy też substancje dodawane w czasie oczyszczania tj. węgiel aktywny, osad czynny, wymieniacze jonowe, koagulanty. Zaadsorbowane PPCPs łatwiej są usuwane z wody czy ścieku, przy czym konieczna jest regeneracja adsorbentu a zanieczyszczenia są przenoszone jedynie do innej fazy. Zwiększona

mobilność PPCPs w środowisku obserwowana jest w wyniku oddziaływania z rozpuszczonymi związkami organicznymi [36]. Pod wpływem PPCPs w organizmach bakterii powstają mutacje genetyczne skutkujące np. rozwojem bakterii lekoopornych czy zmienionym metabolizmem mikroorganizmów osadu czynnego w oczyszczalni ścieków [37].

Stąd też podjęto próby oceny możliwości bioakumulacji pozostałości farmaceutyków w organizmach wodnych [38]. Stwierdzono, że współczynnik biokoncentracji diklofenaku w organizmie pstrąga tęczowego, badany w warunkach laboratoryjnych (czas ekspozycji 28 dni) wyniósł 10–2700 w wątrobie i 5–1000 w nerkach [39].

W 2004r. [40] w oczyszczonych ściekach komunalnych zidentyfikowano 2986 PPCPs. Ze względu na fakt, że zanieczyszczenie środowiska farmaceutykami wynika z odprowadzania do wód i do ziemi niedoczyszczonych ścieków, stąd należy podjąć działania zmierzające do wyeliminowania podstawowego źródła zanieczyszczeń, czyli opracowanie bardziej wydajnych technik oczyszczania. Dyrektywa Unii Europejskiej 2000/60/EC, która wskazuje 33 substancje priorytetowe w środowisku wodnym do oznaczania przez następne 20 lat została w związku z tym poszerzona o PPCPs tj. diklofenak, ibuprofen, triklosan i kwas klofibrowy.

3. Usuwanie farmaceutyków z wód i ścieków

W ostatnich latach przebadano liczne metody usuwania PPCPs z wód i ścieków: metody biologiczne, procesy membranowe z wykorzystaniem bioreaktorów, zastosowanie węgla aktywnego [41], UV [42], chlorowania [43], czy ozonowania [4,44]. Wysoką sprawnością oczyszczania wybranych leków charakteryzują się zaawansowane technologie oczyszczania tj. procesy utleniania: ozonowanie, chlorowanie, fotoliza UV, filtracja membranowa i filtracja na węglu aktywnym.

Przeprowadzone w 2008r. w Waszyngtonie badania skuteczności usuwania wytypowanych 172 związków wykazały [2], że jedynie ok. 1/5 analitów została usunięta w klasycznej dwustopniowej oczyszczalni do poziomów poniżej limitów detekcji. Nieznacznie lepsze efekty zaobserwowano stosując bardziej wydajne techniki oczyszczania (usunięcie ok. 32% PPCPs). Dodatkowym utrudnieniem dla klasycznych metod oczyszczania było zatrzymanie ok. 20% badanych związków na powierzchni szlamu czy przekompostowanego osadu czynnego.

W badaniach losów ścieków w komunalnej oczyszczalni ścieków w Galicia, NW w Hiszpanii [45] w procesach biologicznych zaobserwowano, że składniki kosmetyków (galaksolid, tonalid) zostały usunięte w 70–90%, w 40–65% zmniejszyła się ilość leków przeciwzapalnych (diklofenak, ibuprofen, naproksen), w 65% 17b-estradiolu i o 60% sulfametoksazolu. Stwierdzono również, że wstępne oczyszczanie skutkowało zwiększonym usuwaniem wraz z tłuszczami związków liofilowych (kosmetyki i 17 b-estradiol). Badania nad przebiegiem fotodegradcji zanieczyszczeń farmaceutycznych i wielkością dawki promieniowania, niezbędnej do rozłożenia leku wykazały, że degradacja poprzez fotoutlenianie zachodzi szybciej niż bezpośrednia fotodegradacja, a zastosowanie jedynie promieniowania UV jest mało skuteczne [46-48].

3.1 Metody adsorpcyjne stosowane w usuwaniu PPCPs

Metody adsorpcyjne są często stosowane i charakteryzują się wysoką skutecznością usuwania farmaceutyków. Ibuprofen adsorbowano na węglu aktywnym uzyskanym z odpadów z korka. Stwierdzono, że węgiel aktywny aktywowany chemicznie parą wodną i K_2CO_3 charakteryzował się większą szybkością adsorpcji i większą pojemnością adsorpcyjną niż materiał aktywowany tylko K_2CO_3, co wynikać mogło z bardziej rozwiniętej struktury mikroporowatej. Przewagą stosowanego materiału był szeroki zakres pracy - pH 2-11 i łatwy odzysk, sięgający nawet 100% [49]. Z kolei wysoką skutecznością usuwania naproksenu

cechował się materiał wykonany z odpadów z moreli, aktywowany chemicznie za pomocą $ZnCl_2$ [50].

Zastosowanie sproszkowanego węgla aktywnego (*Powdered Activated Carbon, PAC*) w ilości 1 g/L w bioreaktorze membranowym do adsorbowania PPCPs i nutrientów ze ścieków miejskich umożliwiło zredukowanie wartości parametru ChZT o 95%, azotu amonowego w 70-80%, a fosforu o ok. 80% [51]. Efekt oczyszczania uzależniony był od rodzaju farmaceutyku: przy braku dodatku PAC usuwane były naproksen i erytromycyna (42-64%), a ibuprofen, roksitromycyna i fluoksetyna w 71-97%. Przy dodatku PAC zaobserwowano 85% zmniejszenie zawartości karbamazepiny, diazepamu, diklofenaku i trimetoprimu.

Z kolei filtrowanie na piasku przez 150 dni, poza usuwaniem estronu i etynyloestradiolu, było nieefektywne. Zastosowanie ziarnistego węgla aktywnego (*Granular Activated Carbon, GAC*) okazało się skuteczne, jednak wydajność procesu malała ze względu na konkurowanie z innymi związkami organicznymi obecnymi w ścieku [52]. Materiał ten jednak, zgodnie z badaniami [53] 19 związków nie był skuteczny w usuwaniu takich zanieczyszczeń jak primidon, DEET i kofeina. Związki te nie adsorbowały się na GAC niemal zupełnie.

Yu i in. [54] podczas usuwania naproksenu, karbamazepiny i nonylfenolu (*EDC*) występujących w bardzo niskich stężeniach (10–800 ng/L) na węglach aktywnych uzyskali rezultaty przeciwne do oczekiwań wynikających z hydrofobowości i badań wysoce stężonych roztworów. Najmniejszą ilość zaadsorbowanego PPCPs zanotowano w przypadku nonylfenolu ($logK_{ow}$ 5,8), największą zaś, karbamazepiny ($logK_{ow}$ 2,45). PAC, pomimo wysokiej skuteczności w usuwaniu bisfenolu A, okazał się gorszym adsorbentem niż mezoporowaty węgiel, przygotowany z użyciem heksagonalnej mezoporowatej krzemionki SBA-15 [55] czy nanorurki węglowe [56].

Kolejną grupą często stosowanych adsorbentów PPCPs są gliny tj. montmorylonit, bentonity z czwartorzędowymi kationami alkiloamoniowymi [57] czy [58] materiały mikroporowate tj. *pillared clays*. Modyfikowanie za pomocą Co^{2+}, Cu^{2+}, lub Ni^{2+} (w celu zaindukowania oddziaływań podobnych do kompleksowania) okazało się skuteczne w usuwaniu kwasu salicylowego, kwasu klofibrowego, karmabazepiny i kofeiny. Dodatek Ni^{2+} wzmacniał adsorpcję kwasu salicylowego i klofibrowego, a Co^{2+} kofeiny. Wyniki tych badań wskazują, że inkorporowanie Cu^{2+}, Co^{2+}, lub Ni^{2+} zwiększa zdolność adsorpcyjną w kwaśnym i obojętnym pH, szczególnie podczas adsorbowania zanieczyszczeń występujących w zakresie stężeń na poziomie ppm. Mechanizm adsorpcji obejmuje oddziaływania elektrostatyczne i kompleksowanie przez metale przejściowe.

Adsorpcja wielu PPCPs na minerałach glebowych, np. naproksenu i trimetoprimu przebiega wydajnie. Ze względu na słabą adsorpcję diklofenaku, ibuprofenu i sulfametoksazolu istnieje ryzyko wymywania tych związków z gleb [59]. Stąd autorzy opracowania [60] dotyczącego wymywania PPCPs z osadu czynnego z oczyszczalni ścieków przygotowanego do wykorzystania rolniczego proponują wstępne przemycie wodą w celu usunięcia słabiej zaadsorbowanych PPCPs. Za degradację PPCPs w glebie odpowiadają w głównej mierze mikroorganizmy glebowe i ich brak skutkuje zahamowaniem degradacji [61].

Przetestowano też [62] alifatyczne poliamidy jako skuteczne adsorbenty etynyloestradiolu (EE2), syntetycznego hormonu o wysokim potencjale estrogennym, a uzyskane wyniki były zbliżone do stosowania komercyjnie dostępnego materiału AMBERLT E XAD4, pomimo nieporowatej struktury i znacznie mniejszej wielkości powierzchni. Zastosowanie złoża 24,1 L zawierającego 1,0 g PA612 i kontaktowanie z EE2 przez 0,8-1,0 min, umożliwiło usunięcie 30 mg/L EE2 do poziomów poniżej limitu detekcji HPLC.

Inną grupę stosowanych adsorbentów stanowi krzemionka. Mezoporowate krzemiany typu MCM-41 [63] zawierające Ni charakteryzują się wysoką skutecznością selektywnego usuwania naproksenu z wody.

3.2 Zastosowanie metod fotokatalitycznych w usuwaniu PPCPs

Fotokataliza heterogeniczna z wykorzystaniem półprzewodników stanowi atrakcyjną metodę oczyszczania wód, ścieków, gleby i powietrza, gdyż prowadzi do całkowitej mineralizacji bez generowania produktów ubocznych. Badania fotokatalitycznej degradacji farmaceutyków dotyczą stosowania głównie TiO_2 jako fotokatalizatora w usuwaniu różnych PPCPs tj. metoprolol, propranolol [64], atenolol, ofloksacyna [15], amoksycylina [65], karbamazepina, diklofenak [48]. Rezultaty fotokatalitycznego utleniania zależą od wielu parametrów tj. rodzaj ścieku, jego pochodzenie, ilość fotokatalizatora, czas naświetlania i obecność innych związków.

Oczyszczanie ścieku zawierającego atenolol i propranolol (5–30 mg/L) wraz z dodatkiem TiO_2 po 120 min. naświetlania światłem słonecznym skutkowało 80% konwersją [64]. Na proces miało wpływ początkowe stężenie PPCPs, pH i obecność innych związków w ścieku. Również ofloksacyna (5–20 mg/L) usuwana była wydajnie za pomocą UV/TiO_2, (TiO_2 5–30 mg/L) w różnych zakresach pH (3–10). Dodatek H_2O_2 (0,07–1,4 mM) nieznacznie zwiększył skuteczności oczyszczania [15].

W badaniach β-blokerów tj. atenolol, metoprolol i propranolol, po 240 min. fotokatalitycznego utleniania w obecności TiO_2 nastąpiła całkowita mineralizacja do CO_2 i wody. Azot występował głównie w postaci NH_4^+; zaobserwowano też nieznaczne ilości NO_3^- [65]. Proces przebiegał na powierzchni TiO_2 z udziałem $^{\bullet}OH$ i obejmował rozerwanie bocznego łańcucha i addycję grup hydroksylowych. Z kolei acetaminofen (100 μmol/L) uległ fotokatalitycznej degradacji w 95% po 100 min. naświetlania w obecności 1,0 g/L TiO_2 [66]. Hombikat UV-100 i TiO_2 w postaci anatazu wykazały dużą skuteczność w usuwaniu norfloksacyny (100 μM) w obecności kwasów humusowych (0–50 mg/L) [67], których dodatek znacząco zmniejszał adsorpcję.

Proces fotokatalitycznego utleniania karbamazepiny (5 mg/L) przeprowadzono z zastosowaniem różnych materiałów fotokatalitycznych bazujących na TiO_2: w postaci nanowłókien tytanowych (*titanate nanofiber catalyst,* TNC) i TiO_2–K. 70% redukcji ChZT ścieku uzyskano już w pierwszym cyklu oczyszczania podczas stosowania TNC [68]. Fotokatalityczna degradacji diklofenaku [69] z wykorzystaniem TiO_2 (Degussa P25) i nanorurek węglowych najbardziej skutecznie przebiegła na modyfikowanych anatazem nanorurek węglowych (0,5 g/L) podczas naświetlania UV w obecności 50% O_2 (obj).

Fotokatalityczne ozonowanie, a zatem połączenie 2 metod: fotokatalizy i ozonowania, którego celem jest wyłapywanie e- przez O_3 do usuwania metoprololu z użyciem TiFeC o właściwościach magnetycznych, cechowało się również wysoką skutecznością. Całkowite usunięcie 50 mg/L tego związku i ponad 60% redukcji CWO uzyskano już po 3 godz. oczyszczania. Choć wynik utleniania był gorszy niż dla Degussa P25, jednak badany fotokatalizator łatwiej było usunąć [70]. Także podczas ozonowania kwasu klofibrowego [71] dodatek TiO_2 zwiększał mineralizację i wpływał pozytywnie na pierwszy etap reakcji.

Ze względu na problem z oddzieleniem sproszkowanego katalizatora TiO_2 po procesie zbadano skuteczność magnetycznego TiO_2/Fe_3O_4 i $TiO_2/SiO_2/Fe_3O_4$ do degradacji acetaminofenu, antypiryny, kofeiny, metoprololu i bisfenolu A. Choć uzyskano nieznacznie gorsze wyniki niż Degussa P25 to na korzyść nowego materiału przemawiał łatwy odzysk fotokatalizatora, szczególnie $TiO_2/SiO_2/Fe_3O_4$ [72].

Podsumowanie

Ze względu na nieznaną toksyczność chronicznego narażenia na farmaceutyki obecne w wodzie i oczyszczonych ściekach odprowadzonych do wód i ziemi, istnieje konieczność opracowania nowych wydajnych technik oczyszczania. Największa trudność w usuwaniu

PPCPs związana jest z ich dużym rozcieńczeniem i aktywnością biologiczną oraz brakiem podatności na rozkład biologiczny. Dużym potencjałem oczyszczającym charakteryzują się metody adsorpcyjne. W wielu przypadkach zastosowanie węgla aktywnego pozwala na niemal całkowite usunięcie PPCPs ze ścieków. Problemem pozostaje sposób utylizacji adsorbentu wraz z zaadsorbowanym PPCPs. Przydatność metody zatem uwarunkowana jest zarówno rodzajem adsorbentu, jego optymalną ilością, ale też charakterem usuwanego PPCPs, gdyż nie wszystkie związki sa usuwane stosując węgiel aktywny.

Pomimo potencjalnie wysokiej skuteczności także metody fotokatalityczne nie są skuteczne w przypadku wszystkich PPCPs. Proces fotodegradacji w obecności fotokatalizatora, głównie TiO_2 zależy od rodzaju materiału, ilości zanieczyszczeń, warunków oczyszczania i obecności związków interferujących. Przewagą procesów fotokatalitycznych jest usuwanie farmaceutyków na drodze mineralizacji i transformacja zanieczyszczeń do związków o większej biodegradowalności.

Literatura

[1] Główny Urząd Statystyczny, Stan zdrowia ludności Polski w 2009r. http://www. stat.gov.pl/cps/rde/xbcr/gus/PUBL_ZO_stan_zdrowia_2009.pdf
[2] B. Lubliner, M. Redding, D. Ragsdale, Pharmaceuticals and Personal Care Products in Municipal Wastewater and Their Removal by Nutrient Treatment Technologies. Washington State Department of Ecology, Olympia, WA. Publication Number 10-03-004, 2010. www.ecy.wa.gov/biblio/1003004.html
[3] C.G. Daughton, T.A. Ternes, *Environ. Health Perspect*., **107** (1999) 907
[4] J.B. Ellis, *Environ. Poll.,* **144** (2006) 184
[5] Y. Zhang, S.-U. Geißen, C. Gal, *Chemosphere,* **73** (2008) 1151
[6] J. Dębska, A. Kot-Wasik, J. Namieśnik, in *Fate and Analysis of Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment*, Taylor & Francis, 2004, p. 51
[7] K. Sosnowska, K. Styszko-Grochowiak, J. Gołaś, Leki w środowisku – źródła, przemiany, zagrożenia, Krakowska Konferencja Młodych Uczonych 2009, p. 395
[8] T.A. Ternes, *Water Res.*, **32** (1998) 3245
[9] D. Ashton, M. Hilton, K.V. Thomas*, Sci. Total Environ*., **333** (2004) 167
[10] M. la Farré, S. Pérez, L. Kantiani, D. Barceló, *Trends Anal. Chem.,* **27** (2008) 991
[11] S. Öllers., H.P. Singer, P. Fässler, S.R. Müller, *J. Chromatography* A, **911** (2001) 225
[12] A. Togola, H. Budzinski*, J. Chromatography* A, **1177** (2008) 150
[13] S. Weigel, U. Berger, E. Jensen, R. Kallenborn, H. Thoresen, H. Hühnerfuss, *Chemosphere*, **56** (2004) 583
[14] U. Rychta, E. Woźniak, K. Miksch, *Obecność farmaceutyków w środowisku.* VII Ogólnopolskie Sympozjum Naukowo-Techniczne „Biotechnologia Środowiska", Wisła Jarzębata, **4-7** (2001) 12
[15] E. Hapeshi, A. Achilleos, M.I. Vasquez, C. Michael, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, D. Kassinos, *Water Res.,* **44** (2010) 1737
[16] D. Bendz, N.A. Paxeus, T.R. Ginn, F.J. Loge*, J. Hazard. Mater*., **122** (2005) 195
[17] C.G. Daughton, T.A. Ternes, *Environ. Health Perspect*., **107** (1999) 907
[18] B. Halling-Sorensen, N.S. Nielsen, S.F. Lanzky, F. Ingerslev, *Chemosphere*, **36** (1998) 357
[19] J. Dębska, A. Kot–Wasik, J. Namieśnik, *J. Separat. Sci*. **28** (2005) 2419
[20] S. Marchese, D. Perret, A. Gentili, R. Curini, F. Pastori, *Chromatographia*, **58** (2003) 263
[21] O.A. Jones, J.N. Lester, N. Voulvoulis, *Trends in Biotechnology*, **23** (2005) 163
[22] B. Kasprzyk-Hordern, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy, *J. Chromatography* A, **1161** (2007) 132
[23] T. Heberer, *Toxicol. Lett*., **131** (2002) 5
[24] P.E. Stackelberg, E.T. Furlong, M.T. Meyer, S.D. Zaugg, A.K. Henderson, D.B. Reissman, *Sci. Total Environ.,* **329** (2004) 99
[25] N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T., Matsuura, *Desalination*, **239** (2009) 229
[26] http://www.epa.gov/perlesd1/bios/daughton/drug-lifecycle.pdf
[27] A. Nikolaou, S. Meric, D. Fatta, *Anal. Bioanal. Chem*. **387** (2007) 1225
[28] D. Fatta, A. Nikolaou, A. Achilleos, S. Meric, *Trends Anal. Chem*. **26** (2007) 515

[29] P.H. Roberts, K.V. Thomas, *Sci. Total Environ*., **356** (2006) 143
[30] J.B. Quintana, S. Weiss, T. Reemtsma, *Water Res*., **39** (2005) 2654
[31] P.M. Thomas, G.D., Foster, J. *Environ. Sci. Health, A,* **39** (2004) 1969
[32] A. Tauxe-Wuersch, L.F.D. Alencastro, D. Grandjean, J. Tarradellas, *Water Res*., **39** (2005) 1761
[33] K.G. Karthikeyan, M.T. Meyer, *Sci. Total Environ*., **361** (2006) 196
[34] C. Baronti, R. Curini, G. D'Ascenzo, A. Di Corcia, A. Gentili, R. Samperi, (2000) 5059
[35] M. Carballa, F. Omil, J.M. Lema, M. Llompart, C. García-Jares, I. Rodríguez, M. Gómez, T. Ternes, *Water Res.,* **38** (2004) 2918
[36] M. Carballa, F. Omil, J.M. Lema, Electron. *J. Environ. Agric. Food Chem*. **2** (2003) 309
[37] A. Al-Ahmad, F.D. Daschner, K. Kummerer, *Arch. Environ. Contam. Toxicol*. **37** (1999) 158
[38] B.W. Brooks, C.K. Chambliss, J.K. Stanley, A. Ramirez, *Environ. Toxicol. Chem.,* **24** (2005) 464
[39] J. Schwaiger, H. Ferling, U Mallow., H. Wintermayr, R.D. Negele, *Aquatic Toxicol*., **68** (2004) 141
[40] H. Sanderson, D.J. Johnson, T. Reitsma, R.A. Brain, C.J. Wilson, K.R. Solomon, *Reg. Toxic. Pharmacol*. **39** (2004) 158
[41] Ch. Wang, H. Shi, C.D. Adams, T. Timmons, Y. Ma, *Global J. Anal. Chem*. **2** (2011) 142
[42] A. Lopez, A. Bozzi, G. Mascolo, J. Kiwi, *J. Photochem. Photobiol. A Chem*. **156** (2003) 121
[43] M.M. Huber, T.A. Ternes, *Water Res.,* **39** (2005) 3607
[44] T.A. Ternes, J. Stuber, N. Herrmann, D. McDowell, A. Ried, M. Kampmann, B. Teiser, *Water Res*., **37** (2003) 1976
[45] M. Carballa, F. Omil, J.M. Lema, M. Llompart, C. Garcia-Jares, I. Rodrıguez, M. Gomez, T. Ternes, *Water Res*., **38** (2004) 2918
[46] A. Jelic, M. Gros, A. Ginebreda, R. Cespedes-Sánchez, F. Ventura, M. Petrovic, D. Barcelo, *Water Res.,* **45** (2010) 1145
[47] B. Kasprzyk-Hordern, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy, *Water Res.,* **43** (2009) 363
[48] I. Kim , N. Yamashita, H. Tanaka, *Chemosphere,* **77** (2009) 518
[49] A.S. Mestre, J. Pires, J.M.F. Nogueira, A.P. Carvalho, *Carbon,* **45** (2007) 1979
[50] Y. Önal, C. Akmil-Basar, C. Sarici-Özdemir, *J. Hazard. Mat.,* **148** (2007) 727
[51] D. Serrano, S. Suarez, J.M. Lema, F. Omil, *Water Res.,* **45** (2001) 5323
[52] L. Ho, C. Grasset, D.l Hoefel, M. B. Dixon, F.D.L. Leusch, G. Newcombe, C.P. Saint, J.D. Brookes, *Water Res.*, **45** (2011) 3461
[53] X. Yang, R.C. Flowers, H.S. Weinberg, P.C. Singer, *Water Res.,* **45** (2011) 5218
[54] Z. Yu, S. Peldszus, P.M. Huck, *Water Res.,* **42** (2008) 2873
[55] Q. Sui, J. Huang, Y. Liu, X. Chang, G. Ji, S. Deng, T. Xie, G. Yu, *J. Environ. Sci.,* **23** (2011) 177
[56] L. Joseph, J. Heo, Y.-G. Park, J.R.V. Flora, Y. Yoon, *Desalination* **281** (2011) 68
[57] Y. Park, G.A. Ayoko, R.L. Frost, *J. Colloid Interface Sci.*, **354** (2011) 292
[58] W.A. Cabrera-Lafaurie, F.R. Román, A.J. Hernández-Maldonado, *J. Colloid Interface Sci.,* **386** (2012) 381
[59] K. Lin, J. Gan, *Chemosphere,* **83** (2011) 240
[60] E. Topp, S.C. Monteiro, A. Beck, B.B. Coelho, A.B.A. Boxall, P.W. Duenk, S. Kleywegt, D.R. Lapen, M. Payne, L. Sabourin, H. Li, C. D. Metcalfe, *Sci. Total Environ.,* **396** (2008) 52
[61] J. Xu, L. Wu, A.C. Chang, *Chemosphere*, **77** (2009) 1299
[62] J. Han, Wei Qiu, Suwan Meng, Wei Gao, *Water Res.,* **46** (2012) 5015
[63] S.M. Rivera-Jiménez, A.J. Hernández-Maldonado, *Micropor. Mesopor. Mat.,* **116** (2008) 246
[64] L.A. Ioannou, E. Hapeshi, M.I. Vasquez, D. Mantzavinos, D. Fatta-Kassinos, *Solar Energy,* **85** (2011) 1915
[65] H. Yang, T. An, G. Li, W. Song, W. J. Cooper, H. Luo, X. Guo, *J. Hazard. Mat.,* **179** (2010) 834
[66] X. Zhang, F.g Wu, X.W. Wu, P. Chen, N. Deng, *J. Hazard. Mat.,* **157** (2008) 300
[67] H. Peng, S. Feng, X. Zhang, Y. Li, X.e Zhang, *Sci. Total Environ.,* **438** (2012) 66
[68] M.N. Chong, B. Jin, G. Laera, C.P. Saint, *Chem. Eng. J.,* **174** (2011) 595
[69] A. Rey, D.H. Quinonesa, P.M. Álvareza, F.J. Beltrána, P.K. Plucinski, *Appl. Catal. B: Environ*., **100** (2011) 338
[70] C. Martínez, M. Canle L. , M.I. Fernández, J.A. Santaballa, J. Faria, *Appl. Catal. B: Environ.,* **107** (2011) 110
[71] R. Rosal, M.S. Gonzalo, A. Rodríguez, E. García-Calvo, *J. Hazard. Mat.,* **169** (2009) 411
[72] P.M. Álvarez, J. Jaramillo, F. López-Pi˜nero, P.K. Plucinski, *Appl. Catal. B: Environ.,* **100** (2010) 338

ADAM LESIUK[1], PATRYK OLESZCZUK[2],
MARCIN KUŚMIERZ[2]

[1]Zakład Technologii Chemicznej, [2]Zakład Chemii Środowiskowej, Wydział Chemii
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie,
Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin,
adam.lesiuk@umcs.lublin.p

Rozdział 25

ZASTOSOWANIE TECHNIKI LCA W EKOLOGICZNEJ OCENIE PRODUKTÓW, TECHNOLOGII I GOSPODARCE ODPADAMI

Streszczenie

Wśród wielu narzędzi zarządzania środowiskiem tj. EMAS, ISO 14001, Green Chemistry na uwagę zasługuje technika LCA (ang. *Life Cycle Assessment* - ocena cyklu życia). Jest ona rozwijana i popularyzowana od końca lat 90-ych XX wieku i odgrywa coraz większe znaczenie w ocenie ekologicznej technologii, produktów czy usług. Technika ta została wsparta określonymi procedurami opisanymi w normach ISO 14040 i 14044. Przy analizie LCA wykorzystuje się różne programy i modele komputerowe takie jak Sima Pro, GaBi, czy Umberto. Uważa się, że LCA jest jedną z najbardziej obiektywnych i dokładnych metod oceny środowiskowej z uwagi na jej wieloaspektowość oraz kompleksowość. Zastosowanie LCA w ocenie technologii produkcji czy systemach gospodarki odpadami jest niezbędne w celu określenia rzeczywistego wpływu różnych rozwiązań na środowisko i w konsekwencji wyboru najmniej uciążliwego dla środowiska.

1. Wprowadzenie

Wszystkie wytwarzane produkty lub realizowane usługi w mniejszym lub większym stopniu oddziałują na środowisko. Natężenie oddziaływania zależy od wielu czynników m.in. od długości użytkowania produktów, środków użytych przy produkcji (np. energia, woda) czy użytych materiałów (surowców). Obecnie pożądane jest dążenie do zminimalizowania oddziaływania produktu czy usługi na środowisko we wszystkich fazach jego „życia", a zwłaszcza w tych, w których to oddziaływanie jest największe. Takie podejście oprócz zysków środowiskowych może prowadzić także do redukcji kosztów wytwarzania, użytkowania i unieszkodliwiania produktów co może rzutować na poprawę konkurencyjności przedsiębiorstwa. Jedną z technik pozwalających na kompleksową ocenę wpływu na środowisko wytwarzanych produktów jest LCA (ang. *Life Cycle Assessment* - ocena cyklu życia). W polityce ekologicznej UE myślenie w kategoriach cyklu życia znajduje zastosowanie przy:

- promowaniu rozwoju rynku produktów i procesów przyjaznych dla środowiska (tzw. Zintegrowana Polityka Produktowa),

- zamówieniach publicznych,
- znakowaniu ekologicznym,
- ocenach technologii środowiskowych,
- gospodarce odpadami [1,2].

2. Historia techniki LCA

Jedną z pierwszych publikacji, która była typową oceną cyklu życia, w tym przypadku zużycia energii w systemach produkcyjnych, był raport zaprezentowany przez Harolda Smitha na Światowej Konferencji Energetycznej w 1963 roku [3]. W kolejnych latach rozpoczęto badania o zasięgu globalnym, które miały za zadanie prognozowanie zmian w podaży zasobów paliw kopalnych na kolejne lata poprzez oszacowanie zmian w popycie na surowce naturalne oraz energię. W Stanach Zjednoczonych rozwinięto model REPA (ang. *Resource and Environment Profile Analysis*), który umożliwiał dokonanie porównań zużytych ilości materiałów, energii i wytwarzanych odpadów na podstawie ich ilościowego zestawienia [4].

Właściwe początki prac nad LCA związane są z powołaniem pozarządowego stowarzyszenia pod nazwą SETAC (ang. *The Society of Environmental Toxicology and Chemistry*) w 1978 roku. W następnych latach wyodrębniły się dwie szkoły LCA, amerykańska i europejska, które miały ogromny wpływ na prowadzenie badań w tej tematyce przez wiele lat [5]. W 2004 roku utworzono odłam organizacji SETAC, działający w krajach Europy Środkowo – Wschodniej (SETAC CEE). Na dzień dzisiejszy jej członkami są głównie przedstawiciele nauki. Zadaniami SETAC CEE jest między innymi promowanie i popularyzowanie LCA.

Pierwszą, powszechnie akceptowaną strukturę techniczną (procedurę) LCA opublikowano w 1993 roku w dokumencie *„A Code of Practice”*. Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna ISO w połowie lat 90-tych podjęła pracę nad normalizacją obszaru LCA i w efekcie powstała grupa norm ISO serii 1404x [6,7]. Na ich podstawie zostały przygotowane polskie wersje językowe dokumentów. Obecnie w Polsce obowiązującymi są następujące normy:

- *PN-EN ISO 14040:2009, Zarządzanie środowiskowe – Ocena cyklu życia – Zasady i struktura,*
- *PN-EN ISO 14044:2009, Zarządzanie środowiskowe – Ocena cyklu życia – Wymagania i wytyczne.*

W normach tych opisano zasady i strukturę oceny cyklu życia (LCA) oraz podano wymagania i procedury niezbędne do oceny cyklu życia.

Badania nad oceną cyklu życia są również prowadzone w ramach UNEP (ang. *The United Nations Environment Programme*), jednak na największą uwagę zasługują prace określane mianem *Life Cycle Initiative* stanowiące wynik pracy obu organizacji SETAC i UNEP [8].

Wzorem państw Europy zachodniej również w Polsce powstaje coraz więcej ośrodków zaangażowanych w badania LCA np. Politechnika Poznańska, Politechnika Wrocławska, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN w Krakowie, Główny Instytut Górnictwa w Katowicach. Badania LCA coraz częściej wynikają ze współpracy z konkretnymi firmami i mają charakter typowo praktyczny.

3. Struktura LCA

LCA jest jedną z kilku technik zarządzania środowiskiem, która znajduje zastosowanie m.in. w badaniu aspektów środowiskowych i potencjalnych oddziaływań w całym okresie życia produktu czy procesu tj. *„od kołyski aż do grobu”*, począwszy od wydobycia surowców, poprzez wytworzenie, dystrybucję, użycie, ponowne wykorzystanie. Technika LCA umożliwia ocenę aspektów i wpływów środowiskowych, które wynikają z poszczególnych etapów życia wyrobu, obejmujących:

- wydobycie i przetwarzanie surowców mineralnych,
- wytwarzanie (proces produkcji),
- dystrybucję,
- transport,
- użytkowanie,
- powtórne użycie,
- recykling,
- ostateczne unieszkodliwianie odpadów.

Międzynarodowa Organizacja ds. Standaryzacji ISO (z ang. – *International Standard Organization*) definiuje LCA jako technikę oceny aspektów środowiskowych i potencjalnych wpływów związanych z wyrobem, która obejmuje cztery fazy:

- określenie celu i zakresu badań,
- inwentaryzację zbioru istotnych wejść i wyjść w systemie wyrobu,
- ocenę potencjalnych wpływów na środowisko związanych z wejściami i wyjściami systemu,
- interpretację rezultatów analizy zbioru oraz faz oceny wpływu w odniesieniu do celów badań [6,7].

Ocena cyklu życia może być traktowana jako narzędzie wspomagające przy podjęciu decyzji, która pomoże w wyborze najkorzystniejszej drogi projektowania nowych wyrobów czy technologii, jak i rozwoju już istniejących. Całość oceny cyklu życia odnosi się do modelowego systemu, który stanowią połączone ze sobą procesy jednostkowe spełniające jedną lub kilka określonych funkcji. Procesy te stanowią zbiór, w którym następują przepływy materiałowo–energetyczne między procesami jednostkowymi. Dlatego niezbędne jest gromadzenie danych o zużywanej energii czy surowcu na każdym etapie cyklu życia danego wyrobu [9].

LCA jest techniką, która obrazuje złożone interakcje jakie występują pomiędzy wyrobem a środowiskiem, przy czym główne kategorie wpływu na środowisko wymagają również rozważenia skutków dla zdrowia ludzkiego, wykorzystania zasobów naturalnych oraz wpływu na jakość ekosystemu. Do podstawowych zadań LCA należy:

- dokumentowanie potencjalnych wpływów wyrobu na środowisko podczas wszystkich etapów jego życia,
- analiza możliwości wystąpienia wzajemnie powiązanych wpływów środowiskowych, tak aby zastosowane środki zaradcze nie powodowały powstawania nowych problemów środowiskowych (np. transfer zanieczyszczeń),
- ustalenie priorytetów w doskonaleniu produkcji wyrobów,
- umożliwienie porównywania różnych rozwiązań takiego samego problemu lub różnych sposobów realizowania takiego samego procesu [9].

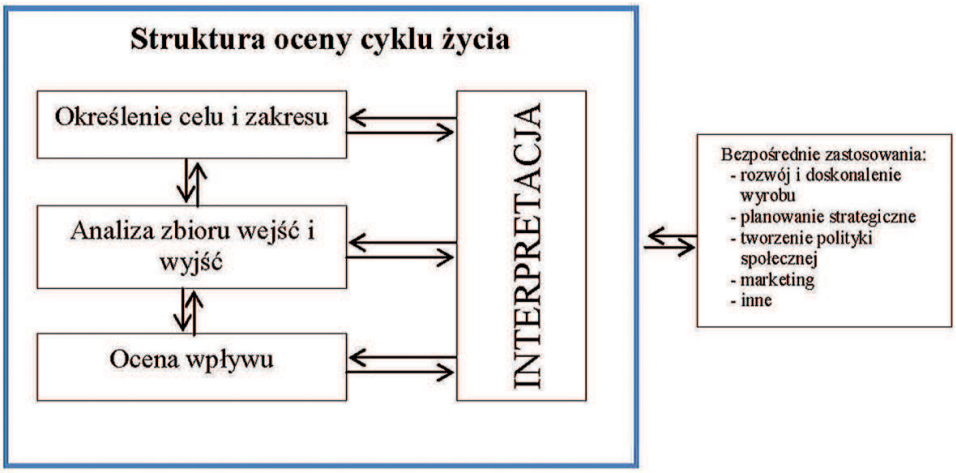
Dzięki wynikom zdobywanym na podstawie analiz LCA, możliwe jest określenie najbardziej przyjaznego systemu produkcji wyrobu, który jest najkorzystniejszy dla środowiska. Analizę wpływu wyrobu rozpoczyna się już od etapu projektowania wyrobu, co ma zagwarantować obiektywność i określenie wszystkich oddziaływań [9]. Etap ten stanowi punkt krytyczny dla każdego przedsięwzięcia czy produktu, ponieważ w tym momencie wybierane są rodzaje surowców i materiałów bazowych oraz sposób ich użycia, a więc czynniki określające stopień wykorzystania zasobów naturalnych. Na etapie projektowania określa się również czas życia produktu, łatwość jego naprawy, demontażu i ponownego użycia.

LCA dodatkowo może dobrze identyfikować w systemie produkcji tzw. transfer oddziaływania na środowisko czyli sposób przemieszczania się zanieczyszczeń z jednego komponentu środowiska do innego (np. eliminując emisję do powietrza, powoduje się wzrost ilości ścieków) lub z jednej fazy cyklu życia produktu na inną (np. z użycia i powtórnego użycia pro-

duktu na fazę pozyskania surowców do produkcji). W przypadku braku takiej analizy cyklu życia transfer oddziaływania na środowisko mógłby zostać pominięty co mogłoby wpłynąć na decyzję co do wyboru odpowiedniego systemu produkcji [9].

3. Etapy LCA – metodyka badań

W strukturze LCA wyróżnia się kilka ważnych etapów oceny. Poszczególne fazy techniki LCA przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Fazy oceny cyklu życia (LCA) wraz z obszarem zastosowań [6].

Etap pierwszy LCA, czyli określenie celu i zakresu, stanowi kluczowe stadium analizy, bowiem z jednej strony warunkuje wybór techniki, z drugiej zaś determinuje jej szczegółowość. Określenie granic badanego modelu i wybór parametrów jakościowo-ilościowych zależy od założonego celu oraz planowanego sposobu wykorzystania wyników. [6,7]. Istotnym elementem każdej analizy LCA jest określenie celu badania i grupy docelowej, której będą przedstawiane jej wyniki. Należy mieć zawsze na uwadze fakt iż LCA to narzędzie wspomagające decyzje, a w proces decyzyjny zaangażowane są tzw. zainteresowane strony. Norma ISO 14040 charakteryzuje je jako „*jednostki lub grupy związane z efektami działalności środowiskowej systemu wyrobu albo wynikami oceny cyklu życia lub nimi dotknięte*" [6]. Według normy *„cel powinien jednoznacznie ustalać zamierzone zastosowanie, powody prowadzenia badań i zamierzonego odbiorcę, tj. komu zamierza się komunikować wyniki badań"* [10].

Pierwszy etap analizy cyklu życia LCA obejmuje ustanowienie i uzasadnienie doboru celu, zamierzone użycie wyników LCA, jak również opis zleceniodawcy i wykonującego badania, docelowych odbiorców. Poza określeniem przyczyn podjęcia analizy metodą LCA, należy określić typ tej analizy, ponieważ można wykonywać analizę porównawczą oraz nieporównawczą. Obecnie cel i zastosowanie wyników stanowią główne determinanty struktury oceny cyklu życia, jednak, jak wcześniej wspomniano, być może w przyszłości będzie funkcjonowała pewna uniwersalna forma analizy LCA, oparta na wspólnej metodologii.

Zakres badań określany jest głównie poprzez scharakteryzowanie zakresu i typu gromadzonych danych oraz granic systemu. W tym momencie określa się, które etapy cyklu życia zostaną objęte badaniem (szerokość systemu) oraz poziom zaawansowania (głębokości) systemu. Podczas tego etapu określa się zakres geograficzny, czasowy i technologiczny badania LCA i należy również wskazać rodzaje wpływów środowiskowych jak również metodykę ich oszacowania, dzięki czemu uzyskujemy podstawy do klasyfikowania i charakteryzowania [11].

Podczas określania zakresu badań istotne jest scharakteryzowanie trzech bardzo ważnych, powiązanych ze sobą zagadnień:

1. system wyrobu stanowi zbiór „*materiałowo i energetycznie połączonych procesów jednostkowych, które spełniają jedną lub więcej określonych funkcji"* [6,7,12]. Procesy jednostkowe są ze sobą powiązane strumieniami wyrobów. Opis procesu jednostkowego określa:

- elementarne strumienie wejściowe (np. woda, ropa naftowa) i wyjściowe (np. emisje do powietrza), strumienie wyrobów pośrednich (surowców) oraz strumienie wyrobów (np. rury miedziowe, energia elektryczna),
- początek procesu jednostkowego, tzn. miejsce przyjęcia surowca lub wyrobu pośredniego,
- rodzaj przemian oraz operacji zachodzących w ramach rozpatrywanego procesu jednostkowego,
- koniec procesu jednostkowego, tzn. miejsce odbioru wyrobu lub wyrobu pośredniego.

2. wyznaczenie granicy systemu wyrobu czyli *„obszaru styku pomiędzy systemem wyrobu i środowiskiem lub systemami innych wyrobów"* [12]. Etap polega na wyznaczeniu przedziału czasowego, obszaru geograficznego i technologicznego. Określona zostaje również dokładność i kompletność danych. Określenie obszaru systemu i jego granic ma na celu ustalenie źródła surowców i energii stosowanej w poszczególnych fazach procesu. W celu ustalenia granicy systemu należy jednoznacznie określić procesy jednostkowe oraz rozważyć kilka jednostkowych etapów cyklu życia [12]. W tym celu bierze się pod uwagę m.in.

- wejścia i wyjścia w procesie wytwarzania lub przetwarzania,
- dystrybucję i transport,
- produkcję i wykorzystanie wszelkiego rodzaju paliw i energii,
- wykorzystanie i konserwację wyrobów,
- wykorzystanie odpadów technologicznych i surowców wtórnych,
- wytwarzanie materiałów pomocniczych,
- wytwarzanie, prawidłowe użytkowanie oraz likwidację wyposażenia podstawowego, niezbędnego do prawidłowego funkcjonowania maszyn i urządzeń wykorzystywanych w procesie wytwórstwa,
- aspekty związane z dodatkowymi urządzenia czy instalacjami tj. oświetlenie czy ogrzewanie,

3. zdefiniowanie jednostki funkcjonalnej czyli *„ilościowego efektu systemu wyrobu stosowanego jako jednostka odniesienia w badaniach LCA"*. Jednostka funkcjonalna odnosi się do całego systemu wyrobu i należy ją postrzegać przez pryzmat właściwości użytkowych wyrobu i spełnianych przez niego funkcji. Oceniając produkt należy odnieść się ilościowo do tej jednostki (parametru) np. 1 m^2 pomalowanej powierzchni (farba), 1 MW uzyskanej czy zużytej energii, itp.

4. Metody i narzędzia komputerowe w badaniach LCA

Istnieje kilka uznanych metod oceny wpływu cyklu życia, opracowanych w ośrodkach europejskich i odnoszących dane do warunków średnich w Europie np. EPS 2000, CML, *Eco-indicator 99, IMPACT 2002+, ReCiPe, MIPS*. Są one zaimplementowane do programów komputerowych wykorzystywanych przy technice LCA, np. SimaPro, GaBi, Umberto. W ocenie LCA systemów gospodarki odpadami wykorzystuje się następujące programy: IWM (*Integrated Solid Waste Management tool*), ORWARE (*Organic Waste Research*), LCA- IWM (*Life Cycle Assessment- Integrated Waste Management*), WISARD (*Waste-Integrated Systems for Assessment of Recovery and Disposal*).

Na podstawie wyników, które są efektem obliczeń komputerowych przy określonych założeniach jest możliwe oszacowanie wpływu na środowisko wybranych produktów lub pro-

cesów produkcyjnych. Poprzez porównanie uzyskanych rezultatów możliwe jest wskazanie produktu lub procesu produkcyjnego, który będzie miał najmniej negatywny wpływ na środowisko.

Stosując techniki komputerowe, powinno się uwzględniać uwarunkowania naukowo-techniczne związane z fizykochemicznym charakterem przebiegu procesów, a także zapewniać elastyczne zarządzanie bazą danych i możliwość rozszerzania modelowanych opcji interpretacyjnych. Problematykę LCA wspomaga obecnie ponad czterdzieści komercyjnych wersji programów. Poniżej przedstawiono opis wybranych metod i programów komputerowych wykorzystywanych w praktyce.

4.1. Eco-indicator 99

Metoda Eco-indicator 99, którą opracowano bazując na wcześniejszej metodzie Eco-indicator 95, stosuje podejście ukierunkowane na ocenę w punktach końcowych. Metoda ta polega na modelowaniu wpływu środowiskowego na poziomie punktów końcowych mechanizmu środowiskowego. Proces charakteryzowania prowadzony jest dla 11 kategorii wpływu, które są przypisane do trzech większych grup zwanych kategoriami szkody.

- szkód na **zdrowiu ludzkim**, wyrażanym jako liczba zgonów i lat życia w inwalidztwie (jednostką jest DALY – lata życia dotknięte niepełnosprawnością). Model szkód opracowano na podstawie kategorii wpływu: czynniki rakotwórcze, wpływ związków organicznych i nieorganicznych na układ oddechowy, zmiany klimatu oraz zubożenie warstwy ozonowej,
- szkód pogarszających **jakościowej ekosystemu**, wyrażanych jako zanikanie określonych gatunków na określonym terenie i w określonym czasie (jednostką jest PDF · m^2 · rok – część gatunków potencjalnie zagrożona). W modelu uwzględniono kategorie takie jak: ekotoksyczność, zakwaszanie/eutrofizacja, zagospodarowanie terenu (obejmujące zajęcie terenu jak również jego przekształcenie),
- szkód odniesionych do **zużycia zasobów** surowcowych, wyrażanych jako dodatkowa ilość energii niezbędna do przyszłego wydobycia surowców mineralnych i paliw stałych (jednostką jest nadwyżka energii wyrażona w MJ), a model opracowano na podstawie zużycia surowców mineralnych i paliw kopalnych.

Wyniki wskaźników kategorii szkody podlegają dalszej analizie w drodze normalizacji, ważenia i grupowania w końcowy ekowskaźnik.

4.2. Metoda CML

Metodyka jest typowym przykładem metody punktów pośrednich. Metoda CML 2 dzieli kategorie wpływu na trzy grupy [12]:

- obowiązkowe kategorie wpływu używane w większości analiz,
- dodatkowe kategorie wpływu mające określone parametry charakteryzowania, jednak często nie są uwzględniane w analizach LCA,
- inne kategorie wpływu, które nie mają opracowanych parametrów charakteryzowania niemożliwe jest więc włączenie ich do ilościowych analiz LCA.

Do wskaźników używanych w CML zaliczamy [12]:

- **Wskaźnik zubożenia zasobów abiotycznych ADP** (Abiotic Depletion Potential) – wskaźnik odnosi się do kategorii wpływu zubożenie zasobów abiotycznych związanej z ochroną poziomu życia, zdrowia ludzi i jakości ekosystemu. Parametr ten jest odnoszony do wydobycia surowców mineralnych i energetycznych wchodzących do systemu. ADP jest określany dla każdego rodzaju wydobycia kopalin i paliw stałych (kg równoważnika antymonu/kg metalu).
- **Potencjał globalnego ocieplenia GWP** (Global Warming Potential). Kategorią globalnego ocieplenia w metodzie CML są zmiany klimatu związane z emisją gazów cieplarnianych do atmosfery. Zmiany te wpływają na jakość ekosystemu, zdrowie ludzkie

i poziom dobrobytu. Potencjał globalnego ocieplenia GWP jest tutaj parametrem charakteryzowania, natomiast wskaźniki GWP100 są obliczane dla okresu stuletniego i wyrażane w kg równoważnika ditlenku węgla na kg emisji w skali naszego globu.

- **Wskaźnik zmniejszania zasobów ozonu stratosferycznego ODP** Parametrem charakteryzowania w ramach kategorii zubożenie warstwy ozonowej jest ODP (*Ozone Depletion Potential*). Ze względu na zmniejszanie się warstwy ozonu w stratosferze większe ilości promieniowania ultrafioletowego osiągają powierzchnię Ziemi co ma negatywny wpływ na zdrowie ludzi, zwierząt, ekosystemy lądowe i wodne, cykle biochemiczne i materiały.
- **Potencjał toksyczności dla gleb** (*Terrestial EcoToxicity Potential*). Parametr dotyczący wpływu substancji toksycznych na ekosystemy glebowe.
- **Wskaźnik zakwaszenia AP** (*Acidification Potential*).Substancje kwaśne wpływają w różny sposób na glebę, wody gruntowe i powierzchniowe, organizmy, ekosystemy i materiały (budowlane). Parametr charakteryzowania w ramach kategorii wpływu zakwaszenie jest potencjał zakwaszenia AP.
- **Potencjał eutrofizacji EP** (*Eutrophication Potential*).
- **Potencjał odczuwalności zapachów OTV** (*Odour Threshold Value*).

4.3. Metoda EPS 2000

Metoda EPS 2000 stosowana jest głównie w procesach rozwoju produktów wewnątrz firmy. Jest opracowana w ten sposób aby umożliwić porównanie wpływu na środowisko dwóch produktów. W metodzie EPS 2000 przyjęte dane oraz modele są ukierunkowane na zmniejszenie oddziaływania produktu na środowisko.

W metodzie EPS 2000 standard określono kategorie wpływu dla pięciu grup zagadnień [12]:

- zdrowie ludzkie,
- zdolność produkcyjna ekosystemu,
- zasoby surowców abiotycznych,
- bioróżnorodność,
- wartości społeczne i rekreacyjne.

Dla szkód dotyczących zdrowia ludzkiego stosowane są wskaźniki tj.

- oczekiwany czas życia ważony w utraconych latach życia (lata na osobę),
- poważne choroby i cierpienia (w latach na osobę), włącznie z głodem,
- choroby (w latach na osobę), jak przeziębienia czy grypa,
- poważne niedogodności (w latach na osobę), które zazwyczaj powodują reakcję mającą na celu ich uniknięcie,

Dla szkód dotyczących zdolności produkcyjnej ekosystemu stosowane są następujące wskaźniki [3,12]:

- zdolność produkcji zbóż,
- zdolność produkcji drewna,
- zdolność produkcji ryb i mięsa,
- zdolność produkcji podstawowych kationów,
- zdolność produkcji wody (nawadniającej),
- zdolność produkcji wody pitnej.

Wskaźniki zasobów abiotycznych związane są ze zmniejszaniem zasobów kopalin surowców mineralnych oraz paliw. Wskaźnikiem bioróżnorodności jest m.in. stopień zaniku gatunków.

4.4. Program Umberto

Program Umberto, zależnie od wersji, jest przeznaczony dla jednostek oferujących opracowanie LCA lub przeprowadzających LCA na wewnętrzne potrzeby organizacji. Omawiany pakiet oprogramowania umożliwia realizację szerokiego zakresu prac m.in.:

- analizę przepływu energii i materiałów w odniesieniu do firm, instalacji produkcyjnej lub obiektów,
- kalkulację kosztów operacyjnych i cyklu życia,
- optymalizację środowiskową przepływu energii i materiałów,
- wybór ekologicznie optymalnej wersji produkt,
- tworzenie i optymalizowanie raportów środowiskowych,
- opracowanie ilościowej bazy dla systemu zarządzania środowiskowego.

Aplikacje programu Umberto są możliwe dzięki wyposażeniu go w zestaw specjalistycznych narzędzi, do których należą:

- graficzna edycja sieci do modelowania przepływu materiału, m.in. w postaci wykresów Sankeya,
- administrowanie materiałem,
- inwentarz wejścia i wyjścia,
- inspekcja inwentarza w celu graficznego przedstawienia analizy danych,
- edytor systemu wartościowania dla tworzenia własnego systemu oceny,
- panel kontrolny – monitor wejścia, umożliwiający ocenę własnego scenariusza w przypadku prowadzenia badań modelowych,
- interfejs zewnętrznych baz danych i biblioteka do administrowania danymi [3,12].

4.5. Program SimaPro

W programie SimaPro wykorzystywana jest metoda ekowskaźnika (*eco-indicator*), jednak miejsce strat zajmują szkody wywoływane w środowisku przez niekorzystne oddziaływanie procesu lub wyrobu. Ocenę szkód przeprowadza się poprzez oszacowanie obciążeń przypisanym poszczególnym kategoriom oddziaływań. Ze względu na chęć zmniejszenia ilości oddziaływań, a także aby wykorzystać łatwe do interpretacji oddziaływania, zdefiniowano środowisko jako: zestaw biologicznych, fizycznych i chemicznych parametrów, stanowiących warunki funkcjonowania człowieka i przyrody, na które oddziałuje człowiek. Warunki te obejmują zdrowie ludzkie, jakość ekosystemu i zasoby surowców naturalnych [3,12].

W ramach kategorii zdrowie ludzkie występują takie czynniki, jak liczba i czas trwania chorób, przedwczesne zgony spowodowane oddziaływaniem środowiskowym, oraz efekty: zmiana klimatu, zubożenie warstwy ozonowej, działania kancerogenne, wpływ radiacji, utrudnione procesy oddechowe.

Kategoria jakość ekosystemu zawiera wpływ na różnorodność gatunków, zwłaszcza roślin naczyniowych i niższych, a także następujące efekty: ekotoksyczność, zakwaszenie, eutrofizację i eksploatację ziemi.

Kategoria zasoby surowców naturalnych obejmuje nadwyżkę energii, która stanowi energię potrzebną w przyszłości do wydobycia minerałów i surowców kopalnianych gorszej jakości, natomiast zubożenie surowców budowlanych, takich jak żwir i piasek, jest traktowane jako eksploatacja ziemi. Tak zdefiniowane kategorie w istotnym zakresie odpowiadają kategoriom oddziaływań stosowanym w ekobilansach, chociaż nie uwzględniają hałasu, jak również niektórych rodzajów wpływu metali ciężkich [3,12].

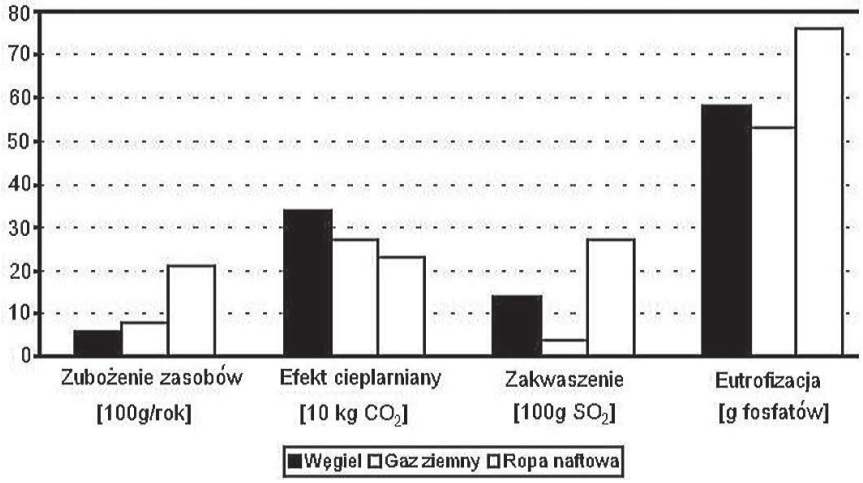
Standardowe ekowskaźniki opracowano dla materiałów, procesów produkcyjnych, transportowych, energetycznych i zagospodarowania odpadów. Obliczając ekowskaźniki dla poszczególnych procesów, uwzględniano wszystkie składowe. W odniesieniu do wytwarzanych materiałów brano pod uwagę cykl od wydobycia surowców do gotowego materiału. W przypadku procesów produkcyjnych uwzględnia się emisje z procesów wraz z emisjami powstałymi z wytwarzania energii [3,12].

5. Przykłady ocen środowiskowych techniką LCA dla procesów produkcyjnych oraz w gospodarce odpadami

5.1. LCA dla źródeł energii

Produkcja energii cieplnej i elektrycznej ze źródeł nieodnawialnych jest główną przyczyną zanieczyszczenia środowiska. W Polsce źródła energetyczne odpowiadają za ponad 50% emisji zanieczyszczeń do powietrza. Zatem uzasadnione jest prowadzenie badań LCA, które wskażą wpływ poszczególnych źródeł na takie niekorzystne efekty jak: efekt cieplarniany, zakwaszenie czy eutrofizacja.

Na rysunku 1 przedstawiono wyniki badań pełnej LCA źródeł energii cieplnej przy założeniu, że jednostką funkcjonalną czyli porównawczą jest wytworzenie 1 GJ energii [13].



Rys. 2. Wpływ poszczególnych źródeł energii na najważniejsze niekorzystne efekty środowiskowe [13].

Z danych przedstawionych na rysunku wynika, że w porównaniu z ropą naftową i gazem ziemnym, produkcja energii z węgla w stosunkowo niewielki sposób przyczynia się do zubożenia zasobów. Wynika to z faktu, że choć więcej węgla trzeba zużyć na uzyskanie 1 GJ energii to, w porównaniu z istniejącymi zasobami węgla, ilość ta jest relatywnie mała. Jednak pozyskiwanie energii z węgla wywiera największy wpływ na środowisko w ramach kategorii efektu cieplarnianego, jak również znacznie oddziałuje na eutrofizację.

Z tych trzech źródeł to ropa naftowa powoduje największy wpływ w kategorii eutrofizacji, zakwaszenia oraz zubożenia zasobów. Gaz ziemny w najmniejszym zakresie przyczynia się do zakwaszenia i eutrofizacji, natomiast większy wpływ jest wywierany w kategorii efektu cieplarnianego i zubożenia zasobów.

Na podstawie przeprowadzonych analiz można potwierdzić, że w porównaniu do pozostałych paliw kopalnych produkcja energii z gazu ziemnego jest najbardziej przyjazna środowisku.

Innym przykładem na badania LCA w sektorze energetycznym są analizy przeprowadzone w krajach europejskich, które dotyczyły wpływu wybranych procesów i operacji na środowisko, w których zużywa się energię z różnych źródeł tj.:

- transport (1 osoba/km),
- wytwarzanie energii cieplnej (1 GJ),
- wytwarzanie energia elektrycznej (1 GJ).

W badaniach porównano między innymi dwa rodzaje źródła energii cieplnej dostarczanej gospodarstwom domowym tj. oleju opałowego i gazu ziemnego. Analizę przeprowadzono pod

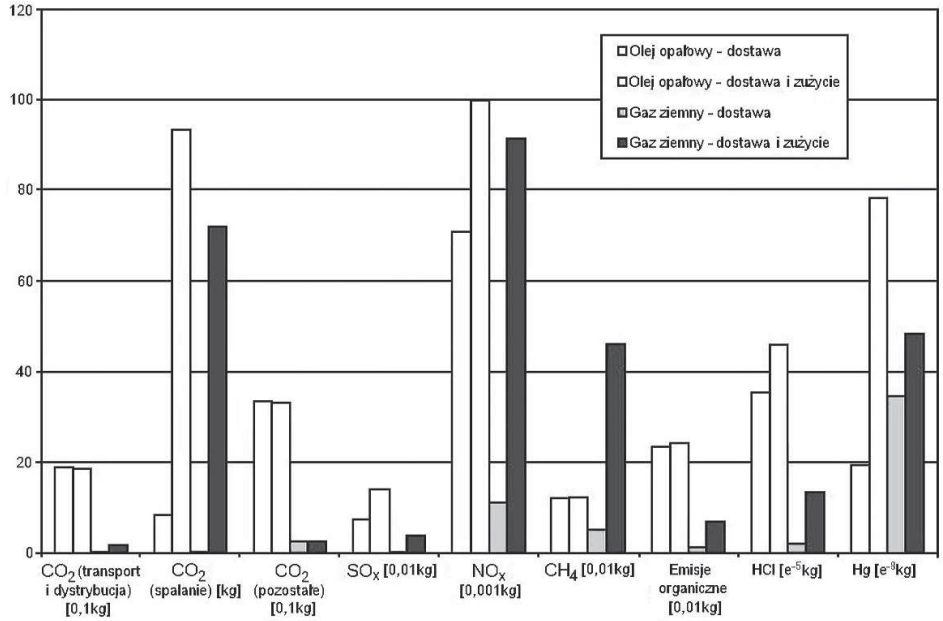
kątem najważniejszych kategorii wpływu czyli: zubożenie zasobów, efekt cieplarniany, zakwaszenie i eutrofizacja [3]. W tabeli 2 przedstawiono typ przypisanego wskaźnika do poszczególnych kategorii wpływu oraz zasięg geograficzny oraz efekt środowiskowy wpływu.

Efekty oddziaływania na środowisko były szacowane przy użyciu analizy metodą LCA zawierającej wszystkie fazy usługi jaką jest dostarczanie ciepła. Użyta jednostka funkcjonalna w analizie wpływu źródła energii cieplnej na obciążenie środowiska to dostarczenie 1 GJ energii cieplnej gospodarstwom domowym [3]. Analiza porównawcza dotyczyła zarówno etapu dostawy paliwa do odbiorcy oraz pełnej analizy cyklu życia (dostawa wraz z wykorzystaniem energii cieplnej).

Tabela 1. Kategorie wpływu na środowisko.

Kategoria wpływu	Zasięg geograficzny	Efekt środowiskowy	Przypisany wskaźnik
Zubożenie zasobów	Globalny	Zubożenie nieodnawialnych zasobów	1/statystyczny okres życia substancji (w latach)
Efekt cieplarniany	Globalny	Wpływ na globalny klimat	1 kg CO_2
Zakwaszenie	Regionalny	Niszczenie lasów, kwaśne deszcze	1 kg SO_2
Eutrofizacja	Globalny	Nadmierny wzrost alg w wodnych ekosystemach	1 kg PO_4

Na rysunku 3 przedstawiono wpływ na środowisko dostaw i zużycia gazu i oleju opałowego na wielkość emisji zanieczyszczeń (do powietrza i wody) i wytwarzanie odpadów.



Rys. 3. Dostawa i zużycie paliw – emisje do powietrza przypadające na wytworzenie 1 GJ energii cieplnej [3].

Obliczone emisje CO_2 przy dostawach oraz dostawach i zużyciu dla oleju opałowego są wyższe niż dla gazu. Ten sam efekt można zaobserwować dla SOx, związków organicznych, HCl oraz rtęci.

5.2. Zastosowanie LCA w ocenie ekologicznej paliw

Jednym z przykładów zastosowania LCA jest porównanie w całym cyklu życia nowych paliw silnikowych opartych na upłynnianiu biomasy (nazwa SunDiesel) z tradycyjnym olejem napę-

dowym. Analizy dokonała firma PEEurope GmbH na zlecenie Volkswagen i DailmlerChrysler zgodnie z normą EN ISO 14040. Studium wykazało, że SunDiesel może przyczynić się do znacznego ograniczenia emisji zanieczyszczeń przede wszystkim CO_2. W zakresie oddziaływań środowiskowych, zakwaszenia i eutrofizacji ustalono warunki transportu i dostaw surowców, które powodują mniejsze oddziaływania niż w przypadku konwencjonalnego oleju napędowego. W efekcie tych analiz wybudowano i uruchomiono linię pilotażową, a kolejnym etapem jest uruchomienie instalacji o wydajności 200 tys. ton na rok [2].

5.3. LCA w ocenie ekologicznej wodomierzy przemysłowych

W Polsce dobrym przykładem zastosowania techniki LCA jest analiza cyklu życia wodomierzy przemysłowych. Po zebraniu pełnych informacji na temat produkcji wodomierzy oraz przyjęciu pewnych założeń np. określenie transportu wodomierzy sporządzono tabele bilansowo, które są zestawieniem wielkości zużywanych surowców oraz emisji związanych z produkcja i użytkowaniem wodomierzy. Analizę przeprowadzono dla różnych typów wodomierzy wykorzystując metodę Eco-indicator 99. Na podstawie analiz LCA stwierdzono, że porównując wartości współczynników środowiskowych dla różnych typów wodomierzy oddziaływanie środowiskowe zmienia się w granicach ok. 25%. Na podstawie badań stwierdzono bardzo wysoki poziom oddziaływań związanych z chorobami układu oddechowego co jest związane z produkcją materiałów niezbędnych do wytwarzania wodomierzy (procesy hutnicze oraz spalanie węgla) [2].

5.4. LCA operacji suszenia

Innym przykładem jest zastosowanie LCA do analizy procesów inżynierii chemicznej na przykładzie procesu suszenia. Przy ocenie LCA zastosowano technikę MIPS (*ang - Material Input Service Unit*). MIPS jest to wskaźnik oparty na koncepcji tzw. bagażu ekologicznego poszczególnych materiałów, produktów i usług poprzez pryzmat ich zasobochłonności. Wynikiem analizy MIPS jest liczba agregująca wspomniane aspekty cyklu życia produktu, co umożliwia porównywanie kilku analizowanych produktów lub procesów w aspekcie środowiskowym.

W badaniach porównano dwa układy suszarnicze różniące się od siebie zarówno wydajnością jak i konstrukcją. Pierwszym analizowanym układem była suszarka laboratoryjna o wydajności 1 kg/h odparowanej wilgoci. Drugim układem była wysokowydajna (1 kg/s) wielkogabarytowa suszarka pracująca w jednym z zakładów przemysłowych. Przy założonych danych wejściowych i przyjętej jednostce funkcjonalnej ustalono, że system suszenia oparty na dużej suszarce jest ponad 30-krotnie mniej szkodliwym od systemów opartych na suszarkach laboratoryjnych [14].

5.5. LCA systemów gospodarki odpadami

Stosowanie LCA w gospodarce odpadami jest rekomendowane w wielu oficjalnych dokumentach UE m.in. w Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE (z dnia 19 listopada 2008 roku). Zapisano w niej, *że „... konieczne jest zaostrzenie przepisów dotyczących zapobiegania powstawania odpadów oraz wprowadzenie wymogu zobowiązującego państwa członkowskie do opracowywania programów zapobiegania powstawania odpadów, koncentrujących się na kluczowych elementach oddziaływania na środowisko oraz uwzględniających cały cykl życia produktów i materiałów”* [15].

Ciekawym przykładem zastosowania LCA w ocenie sytemu gospodarki odpadami jest wykonanie LCA dla rejonu Asti w północnych Włoszech. W obszarze tym ok. 50% odpadów zbieranych jest w sposób selektywny przy czym istotną część stanowią odpady organiczne. Badanie LCA miało na celu określenie kierunku zagospodarowania odpadów organicznych. Rezultat analiz LCA wykazał, że istniejący system gospodarki odpadami organicznymi, oparty na kompostowaniu jest bardziej prośrodowiskowy w porównaniu ze składowaniem [15,16].

Dobrym przykładem w Polsce stosowania LCA jest wykorzystanie tego narzędzia przy określeniu wpływu na środowisko systemu gospodarki odpadami dla woj. świętokrzyskiego w latach 2006-2008. Analizę systemu gospodarki odpadami metodą LCA przeprowadzono na podstawie wielu danych i informacji m.in.: liczby mieszkańców objętych odbiorem odpadów, ilości odpadów, składu morfologicznego odpadów, wyników selektywnej zbiórki odpadów, technologii odzysku i unieszkodliwiania odpadów. Jednostką funkcjonalną był cały system objęty granicami województwa.

Analiza LCA pozwoliła na określenie stopnia wpływu na środowisko systemu gospodarki odpadami w woj. Świętokrzyskim. Wyniki analizy wskazują na zmniejszenie się potencjalnego wpływu na środowisko w 2008 roku o 20% w porównaniu do 2006 roku [15].

5.6. LCA toreb wielokrotnego użytku

Interesującym przykładem oceny środowiskowej w obszarze opakowań jest analiza cyklu życia czterech rodzajów toreb wielokrotnego użycia:

- torba bawełniana z nadrukiem wyprodukowana w 2009 roku na zlecenie Ministerstwa Środowiska,
- torba z folii polietylenowej (PE-LD),
- torba z tkaniny polipropylenowej (PP),
- torba papierowa [17].

Przyjęto, że jednostką funkcjonalną służącą do efektywnego porównania różnych toreb będzie *„przeniesienie 5 kg zakupów na odległość 500 m*". Cykl życia wszystkich toreb został podzielony na etapy z uwzględnieniem elementów, z jakich były one wykonane. Założone zostały również sposoby postępowania z torbami po zużyciu biorąc pod uwagę źródła pochodzenia surowców do produkcji toreb, realia polskich warunków odzysku i unieszkodliwiania odpadów opakowaniowych. Analiza LCA została wykonana przy użyciu programu SimaPro, który obecnie jest jednym z najlepszych narzędzi do przeprowadzania analiz LCA [17].

Jak wynika z przeprowadzonej oceny największy wpływ na środowisko jest związany z cyklem życia torby papierowej. Wysoka wartość jest efektem małej ilości rotacji takiej torby i wpływu na środowisko dużych obszarów leśnych potrzebnych do uzyskania masy celulozowej przy uwzględnieniu czasu wzrostu drzew nadających się do przerobu. Wpływ ten można znacznie zmniejszyć przez działania konsumentów polegające na zwiększeniu liczby rotacji. Badania dowiodły, że czterokrotne użycie torby papierowej wywołuje podobny wpływ jak dla torby bawełnianej przy jej użyciu 76 razy [17]. Oceniana torba bawełniana (rotacja 152) z uwagi na znaczną masę (gruba tkanina, wzmocnienia, zamek błyskawiczny, nici) w ocenie nie wypadła najlepiej, chociaż jej wpływ jest znacznie mniejszy niż papierowej. Wynika to z dużego wpływu na środowisko samej uprawy bawełny, dużej ilości wody potrzebnej do uprawy oraz środków ochrony roślin itp.

Z analizy LCA wynika, że torba z tkaniny polipropylenowej wypadła bardzo dobrze. Ta ocena jest wynikiem przyjętej, dosyć wysokiej 66-krotnej średniej ilości rotacji, która to wartość została ustalona na podstawie badań ankietowych. Podobnie, jak w przypadku innych toreb ilość rotacji wpływa na ostateczny wynik badania techniką LCA [17].

6. Podsumowanie

Analiza cyklu życia stanowi bardzo wszechstronne narzędzie i posiada szeroki zakres zastosowań. Nie jest jednak idealne i posiada również pewne ograniczenia [9]. Do najważniejszych zalet badań z wykorzystaniem techniki LCA należą m.in.:

- elastyczność,
- interdyscyplinarność,
- kompleksowość.

Oprócz tych zalet istnieje również duża liczba niekorzystnych czynników, które mogą ograniczać stosowanie analiz LCA. Zaliczamy do nich m.in.:

- czasochłonność i kosztowność,
- brak zróżnicowania czasowo-przestrzennego – stanowi to wadę, gdy uznamy, że wyniki LCA generują zbyt ogólne i oderwane od rzeczywistości. Dlatego prowadzone są próby uszczegółowiania modeli LCA,
- złożoność analiz.

Mimo tych wad zastosowanie LCA do oceny wyrobów i procesów produkcyjnych nabiera bardzo dużego znaczenia. W niedalekiej przyszłości LCA prawdopodobnie będzie zintegrowane z innymi narzędziami (zarządzanie środowiskowe), które wspomagają proces podejmowania decyzji wszędzie, gdzie kwestie ochrony środowiska są istotne. Zakres informacji analizowanych metodą LCA oraz ich dostępność, stale się powiększa, dzięki czemu metoda LCA stale się poszerza na nowe produkty oraz obszary zastosowań. Wraz ze wzrostem dostępnych danych i informacji wzrasta również precyzja analizy metodą LCA. Należy jednak wspomnieć, że tylko w niewielu przypadkach analiza ta może być wykorzystywana jako jedyny czynnik wspierający proces podejmowania decyzji. Analiza z wykorzystaniem metody LCA powinna być częścią rozwijania się koncepcji *„rozszerzonej odpowiedzialności producenta”*.

Ze względu na fakt, iż energia i surowce stanowią podstawowy element w każdym aspekcie życia gospodarczego i społecznego, pojawia się zagadnienie efektywnego gospodarowania dostępnymi zasobami oraz minimalizowania wpływu na środowisko wywołanego przez konsumpcję tych zasobów. Ze względu na kompleksowość metody LCA możliwe jest zdefiniowanie najbardziej efektywnego gospodarowania zasobami zarówno pod względem ekologicznym, jak i ekonomicznym. Zatem LCA stanowi bardzo dobre narzędzie w opracowywaniu sposobów zmniejszenia konsumpcji surowców naturalnych i energii przy zachowaniu wystarczającej podaży dóbr i usług.

Literatura

[1] „*Strategia wdrażania w Polsce zintegrowanej polityki produktowej”*. Dokument przyjęty przez Komitet Europejski Rady Ministrów w dniu 25 lutego 2005 r., Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2005.

[2] J. Kulczycka i inni, *Opracowanie metodyki LCA dla oceny projektów infrastrukturalnych*, Kraków 2008.

[3] J. Kulczycka, M. Góralczyk, K. Koneczny, P. Przewrocki, A. Wąsik, *Ekologiczna ocena cyklu życia (LCA) nową techniką zarządzania środowiskowego*, IGSMiE PAN, Kraków 2001.

[4] G.A. Gaillard, *From input-output Tables to Modelling Environmental Issues* 16th Discussion Forum on LCA, Plenary Session: Abstracts. Gate to EHS: Life Cycle Management – Global LCA Village, April 9th, 2002.

[5] D.T. Allan et all, *Public Policy Applications of Life Cycle Assessment*, SETAC Report, Wintergreen 1995.

[6] PN-EN ISO 14040: *Zarządzanie środowiskowe. Ocena cyklu życia. Zasady i struktura*. PKN, Warszawa 2009.

[7] PN-EN ISO 14044: *Zarządzanie środowiskowe. Ocena cyklu życia.* Wymagania i wytyczne. PKN, Warszawa 2009.

[8] www.lcinitiative.unep.fr

[9] A. Lewandowska *„Środowiskowa Ocena Cyklu Życia Produktu na przykładzie wybranych typów pomp przemysłowych”,* Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej, Poznań 2006.

[10] *Zarządzanie środowiskowe*. *Komentarz do norm serii ISO 14000*, PKN, Warszawa 2005,

[11] W. Strykowski, A. Lewandowska, Z. Wawrzynkiewicz, A. Noskowiak, W. Cichy, *Środowiskowa ocena cyklu życia (LCA) wyrobów drzewnych*, Wydawnictwo Instytutu Technologii Drewna, Poznań 2006.
[12] Z. Kowalski, J. Kulczycka, M. Góralczyk, *Ekologiczna ocena cyklu życia procesów wytwórczych (LCA)*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.
[13] M. Góralczyk, *Ekologiczna ocena cyklu życia w sektorze paliw i energii* http://www.min-pan.krakow.pl/pbs/publikacje/LCA_w_sektorze_paliw.pdf ,
[14] K. Ciesielski, I. Zbiciński, *Zastosowanie oceny cyklu życia produktu (LCA) do analizy procesów inżynierii chemicznej na przykładzie procesów suszenia*, *Inż. Ap. Chem*., **49** (2010) 31-32.
[15] J. Kulczycka i inni, *Ewaluacja gospodarki odpadami komunalnymi w Polsce, Wydawnictwo IGSMiE PAN,* Kraków 2009.
[16] G.A. Blengini, *Using LCA to evaluate impacts and resources conservation potential of composting: A case study of the Asti District in Italy*, *Resources, Conservation and Recycling*, **52** (2008) 1373–1381.
[17] H. Żakowska i inni, *Przeprowadzenie ekologicznej oceny cyklu życia (LCA) toreb wielokrotnego użytku,* praca zlecona przez Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2010.

MAGDALENA GRELUK

Zakład Technologii Chemicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
Pl. M. Curie-Skłodowskiej, 20-031 Lublin
magdalena.greluk@gmail.com

Rozdział 26

ZASTOSOWANIE JONITÓW RÓŻNEGO TYPU W PROCESIE ODZYSKU JONÓW METALI SZLACHETNYCH

1. Wprowadzenie

Metale szlachetne to zwyczajowa nazwa metali odpornych chemicznie. Zaliczamy do nich platynowce, czyli: ruten, rod, pallad, osm, iryd i platynę oraz z innych metali: srebro i złoto. Metale szlachetne wykazują dużą odporność na korozję w atmosferze powietrza, nawet przy dużej wilgotności. Nie utleniają się i są odporne na działanie wszystkich kwasów z wyjątkiem wody królewskiej (srebro ulega również działaniu kwasu azotowego(V)).

Platyna, pallad, rod i inne metale szlachetne należą do najrzadziej występujących pierwiastków w skorupie ziemskiej (10^{-7}-10^{-6} %). Platynowce (ruten, rod, pallad, osm, iryd i platyna) stanowią zarazem zaledwie $2{,}5\times10^{-6}$ % skorupy ziemskiej. Nieco więcej niż połowa tej wartości przypada na pallad, najbardziej rozpowszechniony platynowiec. Rozpowszechnienie srebra i złota wynosi odpowiednio $7{,}5\times10^{-6}$ % oraz 4×10^{-7} % skorupy ziemskiej [1-4].

Kopalnictwo metali szlachetnych jest obecnie zajęciem dla dużych koncernów. W XXI w. kopalnie cennego kruszcu to nadal „złoty interes". Jednakże rezerwy zasobów przemysłowych metali szlachetnych po uwzględnieniu strat i prognoz gospodarczych oszacowano już jedynie na ok. 50 lat. Ograniczone zasoby metali szlachetnych, rzadkość występowania oraz systematyczny wzrost popytu na te metale, jak również wysoka ich cena rynkowa oraz dużą energochłonność ich wydobycia z surowców pierwotnych, np. z rud, wraz ze znaczną ilością generowanych przy tym bezużytecznych odpadów powodują, że coraz większą uwagę skupia się na odzysku tych metali z surowców wtórnych. Głównymi surowcami wtórnymi, z których odzyskuje się metale szlachetne są zużyte konwertory spalin samochodowych, katalizatory chemiczne, a ostatnio także katalizatory dopalania spalin w nowoczesnych i przyjaznych środowisku piecach instalacji domowych, półprodukty lub produkty uboczne uzyskiwane przy przetwarzaniu innych metali nieżelaznych, zwłaszcza szlamy anodowe pochodzące z produkcji miedzi i niklu, pozostałości procesów ługowania, ścieki rafineryjne, stopy stomatologiczne oraz złom elektroniczny i elektryczny [5-7].

Wykorzystanie metali ze źródeł wtórnych ciągle wzrasta i ich udział w ogólnym zaopatrzeniu rynku obecnie jest oceniany na 7% w skali globalnej. Największy udział surowców wtórnych jest w USA, ponieważ importują one dużą ilość tych surowców i przetwarzają je w licznych

wyspecjalizowanych zakładach. W Polsce metale szlachetne otrzymywane są podczas procesu elektrorafinacji miedzi w KGHM Polska Miedź SA jako produkt uboczny w postaci szlamu anodowego. Na wydziale metali szlachetnych produkuje się tam srebro rafinowane, złoto, szlam palladowo-platynowy oraz selen przy wykorzystaniu szwedzkiej technologii Boliden.

Ostatnimi laty różnicę między popytem a naturalnymi, bardzo ograniczonymi zasobami platynowców uzupełnia się także wykorzystując recykling zużytych materiałów zawierających te cenne metale. Recykling praktycznie wszystkich metali przynosi korzyści tak ekologiczne, jak i ekonomiczne. Wynikają one między innymi z ograniczenia ilości składowanych odpadów, oszczędności w wykorzystywaniu zasobów naturalnych czy też ograniczenia zużycia energii jak i emisji zanieczyszczeń w porównaniu z technologiami otrzymywania metali z surowców pierwotnych. Mennice w wielu państwach obecnie dobrze wpisują się w recyklingowy nurt. Dołączyła do nich także Mennica Polska, która odzyskuje metale szlachetne ze złomu, przemysłowych odpadów stałych i roztworów. Odzyskane metale są opatrzone atestem mennicy – Metale Szlachetne SA [5,7,8]. Recyklingowi poddawany jest między innymi wspomniany wcześniej złom elektryczny i elektroniczny, tzw. e-złom, a metale szlachetne to cenne komponenty, stanowiące o jego wartości. Branża elektroniczna wykorzystuje rocznie ok. 300 t złota (układy scalone, styki), co stanowi ok. 12% rocznej produkcji tego kruszcu. Zużyty sprzęt elektroniczny stanowi więc atrakcyjne źródło, z którego można odzyskać metale szlachetne. Przy stężeniu złota na poziomie sięgającym 300-350 g Au/t telefonów komórkowych lub 200-250 g Au/t podzespołów komputerowych, złom elektroniczny jest znacznie bogatszym nośnikiem metali szlachetnych w porównaniu ze źródłami pierwotnymi (ok. 5 g Au/t rudy). Firmy na całym świecie coraz więcej inwestują w nowoczesne linie technologiczne do recyklingu. Philips do 2012 r. zainwestuje w recyklingowe technologie ok.1 mld euro. Przedsiębiorstwo Norddeutsche Affinerie odzyskuje już rocznie ze zużytego sprzętu elektronicznego m.in. ponad 3,5 t złota, a belgijska grupa Umicore odzyskuje go jeszcze więcej, bo rocznie ok. 7 t. Dlatego też chociażby koncerny telekomunikacyjne w świecie prowadzą intensywną kampanię informacyjną. W Polsce T-Mobile, Play, Plus, Orange starają się dotrzeć do swoich klientów z informacją, w jaki sposób należy postępować ze zużytym sprzętem. W Niemczech zbieracz za jeden stary telefon komórkowy otrzymuje ok. 3 euro. Na razie w Polsce ta cena jest dużo niższa [5, 9, 10]. Interesującym wtórnym źródłem metali szlachetnych są także zużyte katalizatory samochodowe. Wystarczy wspomnieć, że obecnie ok. 20% światowego zapotrzebowania na platynę pokrywane jest z recyklingu, głównie z odzysku platyny ze zużytych konwertorów. Z 2 t starych katalizatorów można uzyskać ok. 1 kg platyny. Zużyte katalizatory przerabiają duże koncerny, np. Degussa AG (Włochy), Engelhard Corp. (Włochy), W.C. Heraeus (Niemcy), Matthey Products LTD (Wielka Brytania), Gemini Industries (USA), Societe Generale des Minerais (Francja), Tanaka Kikinzoku Kogo KK (Japonia), ale też wyspecjalizowane małe przedsiębiorstwa. Jeszcze kilka lat temu przerób zużytych katalizatorów samochodowych w Polsce praktycznie nie istniał, co wynikało głównie z braku wyspecjalizowanych przedsiębiorstw zajmujących się recyklingiem, a także złą organizacją systemu skupu i demontażu złomowanych samochodów, jak i zużytych ich podzespołów. Dzięki wprowadzonej w 2005 r. ustawie o recyklingu pojazdów wycofywanych z eksploatacji, metale zawarte w zużytych katalizatorach samochodowych odzyskiwane są w większym stopniu [8].

Obecnie odzysk metali szlachetnych z urządzeń elektronicznych jak i zużytych katalizatorów odbywa się tradycyjnymi metodami pirometalurgicznymi lub hydrometalurgicznymi. W technologiach tych mamy do czynienia z wieloma operacjami pośrednimi, zmierzającymi do wydzielenia czystego metalu. Operacje te można podzielić na cztery podstawowe etapy: ujednorodnianie , zagęszczanie, rozpuszczanie i separacja metali oraz ich oczyszczanie. Daleko idące podobieństwo chemiczne metali szlachetnych, zdolność do tworzenia mieszanin izomorficznych oraz silna tendencja do tworzenia związków kompleksowych na kilku różnych stopniach utlenienia sprawia, że

ich separacja jest najtrudniejszym problemem chemii pierwiastków szlachetnych. Stąd też dużego znaczenia nabierają fizykochemiczne metody ich odzysku ze źródeł wtórnych. Do powszechnie stosowanych metod zatężania i/lub odzysku jonów metali szlachetnych zalicza się metody strącania i współstrącania, wymianę jonową, ekstrakcję rozpuszczalnikową, procesy elektrochemiczne i/lub membranowe oraz adsorpcję. Spośród wymienionych metod wymiana jonowa ma już od dawna ugruntowane miejsce w technologii chemicznej wydzielania i rozdzielania jonów metali szlachetnych z roztworów o małych stężeniach [6,7,11].

2. Zastosowanie jonitów w procesie odzysku jonów metali szlachetnych

Rozwój technologii wytwarzania wymieniaczy jonowych przez wiele lat wynikła z potrzeby uzdatniania wody. Jednakże następnie zaczęto stosować wymieniacze jonowe również do oczyszczania ścieków przemysłowych, z których odzyskiwana jest nie tylko woda, ale także inne składniki, jak cenne metale – w tym szlachetne. Zastosowanie chromatografii jonowymiennej w procesie sorpcji i separacji jonów metali szlachetnych umożliwia przerób surowców platynonośnych ubogich w te metale oraz znacznie wpływa na poprawę szybkości ich rafinacji. Ponadto operacja sorpcji jest też ważnym i nieodzownym elementem technologii otrzymywania i separacji czystych metali szlachetnych w procesie wydzielenia resztek metali szlachetnych z roztworów odpadowych, jak i z roztworów otrzymanych w trakcie ługowania surowców ubogich w te pierwiastki [6,12].

Rozwój wymiany jonowej oraz olbrzymi zakres jej zastosowania stały się dostępne dopiero z chwilą wynalezienia nowoczesnych jonitów o odpowiednich właściwościach fizykochemicznych. Momentem zwrotnym był wynalazek dwóch Anglików-Adamsa i Holmsa, którzy w 1935 r. stwierdzili, że zdolność wymiany jonów posiadają niektóre syntetyczne tworzywa organiczne otrzymane metodą polikondensacji. Następnie znaczący postęp w produkcji jonitów datuje się od pracy D'Alelia opublikowanej w 1944 r., która dała początek przemysłowemu otrzymywaniu jonitów polimeryzacyjnych, które dzięki znacznie lepszym właściwościom (duża zdolność wymienna; dobra odporność chemiczna - ulegają zniszczeniu dopiero pod długotrwałym wpływem środków utleniających, stężonych kwasów i zasad; duża wytrzymałość mechaniczna - zadawalająca wytrzymałość na ścieranie oraz pękanie) niż jonity polikondensacyjne stanowią obecnie przeważającą część światowej produkcji przemysłowej [12-14].

Ponadto dzięki wprowadzeniu do produkcji przemysłowej w latach 50-tych XX wieku jonitów makroporowatych, o strukturze podobnej do gąbki o rzeczywistych wymiarach większych niż wymiary cząsteczkowe, udało się uzyskać poprawę zdolności kinetycznych stosowanych wymieniaczy jonowych. Wielkość makroporów może dochodzić nawet 1300 Å, co pozwala na zastosowanie jonitów makroporowatych do usuwania jonów o dużej masie cząsteczkowej. Natomiast w przypadku jonitów mających charakter żelu nie ma porów geometrycznych, a dyfuzja jonów jest możliwa dzięki wolnym przestrzeniom (tzw. mikropory) pomiędzy atomami nie związanymi bezpośrednio ze sobą. Wielkość tych przestrzeni jest zawarta w przedziale od kilku do kilkudziesięciu Å, a wiec jest porównywalna z wielkością hydratyzowanych jonów nieorganicznych, co ogranicza dyfuzję jonów o większych rozmiarach (tzw. efekt sitowy). W miarę rozwoju wymieniaczy jonowych udało się także uzyskać poprawę ich selektywności poprzez syntezę jonitów selektywnych/chelatujących [13-15].

2.1 Zastosowanie jonitów amfoterycznych w procesie odzysku jonów metali szlachetnych

Wśród szerokiej grupy wymieniaczy jonowych duże praktyczne zastosowanie w procesie odzysku jonów metali szlachetnych znalazły jonity amfoteryczne, które zależnie od pH roz-

tworu mają zdolność wymiany anionów lub kationów. Są one polikwasami i polizasadami, tzw. poliamfolity np. o grupach —COO^- i —$N^+(CH_3)_3$ [16]. Przykłady zastosowań jonitów amfoterycznych w procesie odzysku jonów metali szlachetnych omówiono poniżej.

Zbadano możliwość zastosowania jonitu amfoterycznego Duolite ES 346 z amidooksymowymi grupami funkcyjnymi w procesie wydzielania śladowych ilości jonów Pd(II), Pt(IV) i Au(III) m.in. z materiałów geologicznych [17-19]. Anionit odznaczał się wysoką selektywnością względem jonów metali szlachetnych, a pojemność sorpcyjna anionitu dla jonów Pd(II) wynosiła 1,099 mmol/g z 0,1 M r-ru HCl oraz 1,45 mmol/g z układu 0,1 M HCl – 0,9 M HNO_3. Dodatek makroskładnika (sole miedzi, glinu, niklu) wpłynęła na zmniejszenie odzysku jonów Pd(II) nawet o ok. 10%. Kompleksowanie jonów Pd(II) w środowisku kwaśnym zachodziło z udziałem formy II amidooksymowej grupy funkcyjnej.

Duolite ES 346 zastosowano także w procesie sorpcji i rozdzielania śladowych ilości Pd(II), Au(III) i Pt(IV) z roztworów amoniakalnych i roztworów wodno-niewodnych, wykazując wysoką selektywność jonitu dla w/w jonów metali szlachetnych [17,18]. Elucji jonów Pt(IV) dokonano za pomocą 2 M HCl. Skutecznym eluentem dla jonów Au(III) był 8 M NH_4OH-0,01 M NH_4Cl – CH_3OH (1:5), natomiast dla jonów Pd(II) - 0,3 M $CS(NH_2)_2$ w 2 M HNO_3.

Godne uwagi są wyniki procesu wydzielania śladowych ilości jonów metali szlachetnych z próbek geologicznych (certyfikowane materiały odniesienia SARM-7 oraz PTC-1) uzyskane dla jonitu amfoterycznego Chelex 100 z grupami iminodioctowymi prowadzonego w obecności innych jonów metali (Cs(I), Ba(II), La(III), Zn(II), Cd(II), Cu(II), Co(II) Fe(III), Ag(I), Cr(III)) [20]. Rozdziału metali szlachetnych od litowców, pierwiastków ziem rzadkich oraz metali przejściowych dokonano za pomocą 0,5 M HCl. Skutecznym eluentem separacji jonów Pd(II) i Pt(IV) od Au(III) był 8 M HCl, natomiast elucję jonów Au(III) przeprowadzono 1M NH_4OH – 0,1 M NH_4Cl.

Zastosowanie winylopirydynowych jonitów amfoterycznych VP-14 K, ANKF- 5 w procesie odzysku jonów Pd(II) ze zużytych katalizatorów spalin samochodowych poddanych procesowi ługowania (warunki ługowania: r-r NaCl (2-2,3 M) zakwaszony HCl (0,5-2 M), T=353K, czas=4 h) zbadała Kononova i in. [21]. Pojemność sorpcyjna anionitów dla jonów Pd(II) wynosiła 2,5 mmol/g oraz 1,4 mmol/g dla odpowiednio anionitów ANKF- 5 oraz VP-14K.

2.2 Zastosowanie anionitów o różnej zasadowości grup funkcyjnych w procesie odzysku jonów metali szlachetnych

Kolejną grupą jonitów, które znalazły zastosowanie w procesie odzysku jak i separacji jonów metali szlachetnych są anionity o różnej zasadowości grup funkcyjnych. Anionity słabo zasadowe zawierają jako grupy funkcyjne: pierwszorzędowe grupy aminowe (—NH_2), drugorzędowe grupy aminowe (—$NHCH_3$) i trzeciorzędowe grupy aminowe (—$N(CH_3)_2$) i nie są zdolne do wymiany jonowej w środowisku alkalicznym, w którym nie są zdysocjowane. Anionity silnie zasadowe posiadają czwartorzędowe grupy amoniowe (—$N^+R_1R_2R_3$) i w zależności od podstawnika R_3 wyróżnia się anionity silnie zasadowe typu I z grupami funkcyjnymi trimetyloamoniowymi (—$N^+(CH_3)_2$) oraz typu II z grupami funkcyjnymi dimetylohydroksyetyloamoniowymi (—$N^+(CH_3)_2C_2H_4OH$). Anionity silnie zasadowe występują w postaci zdysocjowanej w całym zakresie pH, dlatego mogą być stosowane bez względu na odczyn roztworu [12].

W literaturze można znaleźć liczne doniesienia o zastosowaniu anionitów słabo zasadowych w procesie sorpcji jonów metali szlachetnych [22-30] (tabela 1).

Tabela 1. Zastosowanie anionitów słabo zasadowych w procesie sorpcji i separacji jonów metali szlachetnych.

Nazwa i właściwości anionitu		Zastosowanie	Dodatkowe informacje	Lit.
Amberlite IRA-93	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty	-odzysk jonów Pd(II), Pt(II), Rh(III) ze zużytych katalizatorów spalin samochodowych	-odzysk jonów metali szlachetnych z 4 M r-ru HCl: 95%-Pd(II), 99%-Pt(II), 30%-Rh(III); -odzysk jonów metali szlachetnych z r-rów zawierających jony Al(III), Fe(II), Ce(II), Pb(II): 99% -Pd(II), 97%-Pt(II), 61%-Rh(III); -efektywna desorpcja za pomocą 6 M r-ru HCl-Rh(III), 1% r-ru amoniaku-Pd(II), 5% r-ru amoniaku-Pt(IV)	[22]
Amberlite IRA-68	-matryca polakrylowa; -żelowy	-odzysk jonów Pd(II), Pt(II), Rh(III) z 4 M r-ru HCl	-odzysk jonów metali szlachetnych: 74%-Pd(II), 83%-Pt(II), 45%-Rh(III)	
Amberlite CG-4B	-matryca fenylowo-formaldehydowa; -żelowy	-separacja śladowych ilości jonów Pd(II), Pt(IV) i Au(III) (1µg) od makroilości jonów Ag(I), Ag(III), Co(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II) Ni(II), Pb(II) i Zn(II)	-odzysk jonów metali za pomocą 0,1M tiomocznika: 82,3%-Au(III), 99,6%-Pd(II), 99,8%-Pt(IV)	[23]
Amberlite IRA-35	-matryca poliakrylowa; -żelowy		-odzysk jonów metali za pomocą 0,1M tiomocznika: 98,7%-Au(III), 97,6%-Pd(II), 100,5%-Pt(IV)	
Dowex WGR-2	-matryca epoksyaminowa; żelowy		-odzysk jonów metali za pomocą 0,1M tiomocznika: 101,5%-Au(III), 101,2%-Pd(II), 97,6%-Pt(IV)	
Diaion WA-30	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty		-odzysk jonów metali za pomocą 0,1M r-ru tiomocznika: 97,4%-Au(III), 100,3%-Pd(II), 99,2%-Pt(IV)	
Diaion WA-20	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty		-odzysk jonów metali za pomocą 0,1M tiomocznika: 101,5%-Au(III), 100,8%-Pd(II), 98,5%-Pt(IV)	
Amberlite IRA-92	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty	-wydzielanie jonów Pd(II) z r-rów chlorkowych i chlorkowo--azotanowych	- robocza zdolność wymienna: 0,0340 g/cm^3 (z r-ru 1 M NaCl) i 0,0180 g/cm^3 cm^3 (z r-ru 2 M NaCl)	[24]
Amberlite IRA-95	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty		-robocza zdolność wymienna: 0,0321 g/cm^3 (z r-ru 1 M NaCl) i 0,0162 g/cm^3 cm^3 (z r-ru 2 M NaCl)	
Amberlite IRA-96	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty		- robocza zdolność wymienna: 0,0251 g/cm^3 (z r-ru 1 M NaCl) i 0,0132 g/cm^3 cm^3 (z r-ru 2 M NaCl)	
Dovex 66	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty		-robocza zdolność wymienna: 0,0394 g/cm^3 (z r-ru 1 M NaCl) i 0,0237 g/cm^3 cm^3 (z r-ru 2 M NaCl)	
Lewatit MP-562	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty		-robocza zdolność wymienna: 0,0296 g/cm^3 (z r-ru 1 M NaCl) i 0,0175 g/cm^3 cm^3 (z r-ru 2 M NaCl)	
Varion ADAM	-matryca poliakrylowa; -makroporowaty		-pojemność sorpcyjna anionitu (metoda statyczna): 121,48 mg/g (z r-ru 0,1 M HCl); -robocza zdolność wymienna: 0,0490 g/cm^3 (z r-ru 1 M NaCl), 0,0290 g/cm^3 cm^3 (z r-ru 2 M NaCl), 0,0070 (z układu 0,1 M HCl-0,9 M HNO_3)	[24-26]

		-wydzielanie jonów Pd(II) z r-rów chlorkowych i chlorkowo--azotanowych	oraz 0,0930 (z r-ru 0,1 M HCl) -ilość zaadsorbowanych jonów Pd(II) maleje w obecności $AlCl_3$ oraz $ZnCl_2$	
Duolite A-6	-matryca fenylowo-formaldehydowa; -makroporowaty		-robocza zdolność wymienna: 0,0657 g/cm^3 (z r-ru 0,1 M HCl)	[27]
Duolite A-7	-matryca fenylowo-formaldehydowa; -makroporowaty		-robocza zdolność wymienna: 0,0670 g/cm^3 (z r-ru 0,1 M HCl)	
Purolite A-830	-matryca poliakrylowa; -makroporowaty		-pojemność sorpcyjna anionitu (metoda statyczna): 356 mg/g (z r-ru 0,1 M HCl); -ilość zaadsorbowanych jonów Pd(II) maleje w obecności $AlCl_3$	[28]
Amberlyst A-21	matryca polistyrenowa; -makroporowaty		-robocza zdolność wymienna: 0,0290 g/cm^3 (z układu 0,1 M HCl-1M NaCl);	[29]
Amberlyst A-23	-matryca fenylowo-formaldehydowa; -makroporowaty		-pojemność sorpcyjna anionitu (metoda statyczna): 173,4 mg/g (z r-ru 0,1 M HCl); -robocza zdolność wymienna: 0,0470 g/cm^3 (z r-ru 0,1 M HCl);	[30]
Amberlyst A-24	-matryca poliakrylowa; -żelowy		-robocza zdolność wymienna: 0,0480 g/cm^3 (z r-ru 0,1 M HCl)	
Dowex -WGR 2	-matryca epoksyami-nowa; żelowy		-robocza zdolność wymienna: 0,0770 g/cm^3 (z r-ru 0,1 M HCl)	

Praktyczne zastosowanie w chromatografii jonowymiennej metali szlachetnych znalazły również komercyjnie dostępne anionity silnie zasadowe.

Zadawalające rezultaty uzyskano w procesie sorpcji jonów Pd(II) i Pt(IV) z kurzu i pyłu zebranego z niemieckich ulic i dróg szybkiego ruchu na żelowym anionicie Dowex 1-X10 [31]. Jony Cd(II), Cu(II), Fe(II) obecne w matrycy nie sorbowały się na anionicie, natomiast jony Ni(II), Pb(II) oraz Zn(II) sorbowały się w 8-15%. Efektywną desorpcję jonów metali szlachetnych przeprowadzono za pomocą roztworu 0,1 M tiomocznika w 0,1 M HCl w temperaturze 333K.

Wysoką selektywnością do jonów Pd(II), Au(III) i Pt(IV) charakteryzował się anionit Bio-Rad AG1-8X, co potwierdziły wartości współczynników podziału: 10^6-Au(III), 10^4-Pt(IV) oraz 10^3-Pd(II) [32].

Silnie zasadowe anionity Amberlite IRA-900 (polistyrenowy, makroporowaty, typ 1) z powodzeniem zastosowano w procesie odzysku i wydzielania śladowych ilości jonów Pd(II), Pt(II), Ru(III), Rh(III), Au(III), Ir(IV) z roztworów chlorkowych i radioaktywnych ścieków azotanowych [33-35]. Selektywność anionitu względem jonów metali szlachetnych zmienia się w szeregu: Au(III) > Pt(II) > Pd(II) > Ru(III) > Ir (IV)> Rh (III). Stosując Amberlite IRA-900 dokonano również zadawalającej separacji jonów Pd(II) oraz Ni(II), Sr(II), Rh(III), Eu(III), Ce(III), Ru(III), U(VI), Fe(III), Cr(III), Al(III), Ca(II), Cs(I).

Godne uwagi są również badania nad zastosowaniem anionitów Dowex 1X8 i Amberlite IRN-78 w procesie wydzielania jonów Pd(II) z roztworów HNO_3 [36] oraz jonów Pd(II), Rh(III) i Ru(III) z radioaktywnych ścieków przemysłowych [37-39]. Anionit Dowex 1X8 wykazuje wyższą selektywność dla jonów Pd(II) i Ru(III) niż Amberlite IRN-78, o czym świadczą współczynniki podziału wynoszące dla anionitów odpowiednio 80 dm^3/kg Pd(II), 12 dm^3/kg-Rh(III) oraz 18 dm^3/kg-Pd(II) i 2 dm^3/kg-Rh(III). Jony Pd(II) zdesorbowano stosując roztwór

5 M tiomocznika i 0,1 M HNO_3, natomiast efektywnym eluentem jonów Ru(III) był 6 M HCl.

Separację i odzysk śladowych ilości Au(III), Pd(II) i Pt(IV) w obecności znacznych ilości jonów Ag(I), Al(III), Co(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) na na jonicie Amberlite CG 400 (polistyrenowy, żelowy) zbadali Valašánková i Somer [40] oraz zespół Matsubary [23]. Uzyskano ilościowy odzysk jonów metali szlachetnych, a efektywną desorpcję przeprowadzono za pomocą mieszaniny 0,1 M tiomocznik-5-proc. (v/v) alkohol etylowy.

Mocno zasadowy anionit Wofatit SZ-30 znalazł zastosowanie w procesie wydzielania jonów Pt(IV) z roztworów uzyskanych w wyniku odmiedziowania szlamu anodowego z elektrofinacji Ag [41]. Wydajność sorpcji jonów tego metalu na w/w anionicie wynosiła 99,79%.

Mocno zasadowy anionit PUFIX wykazał dużą przydatność w procesie wydzielania śladowych ilości jonów Pd(II) z roztworów jodkowych i tiocyjanianowych, jak i w procesie wydzielania jonów Pd(II) i Au(II) z wód [42]. Optymalne pH procesu sorpcji wynosiło 0,3-2 dla kompleksów $[PdI_4^{2-}]$ oraz 0,5-1,5 dla kompleksów $[Pd(SCN)_4]^{2-}$. Odzysk jonów Pd(II) z próbek wody wynosił 96-100%. Skuteczną separację jonów Pd(II) od Cu(II) i Au(III) przeprowadzono w 0,05 M roztworze KSCN. Efektywnym eluentem jonów Pd(II) był 1 M roztwór NaOH.

Przydatność dużej grupy anionitów mocno zasadowych w procesie wydzielanie jonów Pd(II) z r-rów chlorkowych i chlorkowo-azotanowych oraz jonów Pt(IV) z roztworów chlorkowych zbadał Hubicki i współpr. [25,26,29,43-47] (tabela 2).

Tabela 2. Zastosowanie anionitów mocno zasadowych w procesie sorpcji jonów metali szlachetnych.

Nazwa i właściwości anionitu		**Zastosowanie**	**Dodatkowe informacje**	**Lit.**
Purolite A-850	-matryca poliakrylowa; -żelowy	-wydzielanie jonów Pt(IV) z r-rów chlorkowych oraz jonów Pd(II) z r-rów chlorkowych i chlorkowo--azotanowych	-pojemność sorpcyjna anionitu dla jonów Pt(IV) (metoda dynamiczna): 366,2 mg/g (z r-ru 0,1 M HCl); - robocza zdolność wymienna dla jonów Pt(IV): 300,7 mg/g (z r-ru 1 M HCl) -pojemność sorpcyjna anionitu dla jonów Pd(II) (metoda dynamiczna): 0,005 g/cm^3 (z r-ru 0,1 M HCl); -ilość zaadsorbowanych jonów Pd(II) maleje w obecności $AlCl_3$ oraz $ZnCl_2$	[43, 44]
Amberlyst A-26	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty		-pojemność sorpcyjna anionitu dla jonów Pt(IV) (metoda dynamiczna): 396,8 mg/g (z r-ru 0,1 M HCl); - robocza zdolność wymienna dla jonów Pt(IV): 312 mg/g (z r-ru 1 M HCl)	[43, 46]
Lewatit MP 500 A	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty		-pojemność sorpcyjna anionitu dla jonów Pt(IV) (metoda dynamiczna): 402,3 mg/g (z r-ru 0,1 M HCl); -robocza zdolność wymienna dla jonów Pt(IV): 342,7 mg/g (z r-ru 1 M HCl); -robocza zdolność wymienna dla jonów Pd(II): 0,028 g/cm^3 (z r-ru 1 M NaCl)	
Amberlite IRA-958	-matryca poliakrylowa; -makroporowaty	-wydzielanie jonów Pd(II) z r-rów chlorkowych i chlorkowo--azotanowych	-pojemność sorpcyjna anionitu (metoda dynamiczna): 0,0005 g/cm^3 (z r-ru 0,1 M HCl); -robocza zdolność wymienna: 0,0040 g/cm^3 (z r-ru 1 M NaCl); -ilość zaadsorbowanych jonów Pd(II) maleje w obecności $AlCl_3$ oraz $ZnCl_2$	[44, 45]
Amberlite IRA-458	-matryca poliakrylowa; -żelowy		-robocza zdolność wymienna: 0,0060 g/cm^3 (z r-ru 1 M NaCl)	[45]
Lewatit MP M-600	-matryca polistyrenowa; -żelowy		-robocza zdolność wymienna: 0,0255 g/cm^3 (z r-ru 1 M NaCl)	

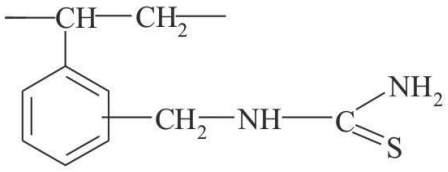
Amberlyst A-26	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty	-wydzielanie jonów Pd(II) z r-rów chlorkowych i chlorkowo--azotanowych	-robocza zdolność wymienna: 0,0230 g/cm^3 (z r-ru 1 M NaCl)	[45]
Amberlyst A-29	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty		-robocza zdolność wymienna: 0,0227 g/cm^3 (z r-ru 1 M NaCl)	[29]
Lewatit MP 500	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty		-robocza zdolność wymienna: 0,029 g/cm^3 (z r-ru 1 M NaCl)	[46]
Dowex MSA-1	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty		-robocza zdolność wymienna: 0,0616 g/cm^3 (z r-ru 0,1 M HCl)	[47]
Dowex MSA-2	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty		-robocza zdolność wymienna: 0,0563 g/cm^3 (z r-ru 0,1 M HCl)	
Varion ADM	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty		-robocza zdolność wymienna: 0,0050 g/cm^3 (z układu 0,1 M HCl-0,9 M HNO_3) oraz 0,0480 (z r-ru 0,1 M HCl); -ilość zaadsorbowanych jonów Pd(II) maleje w obecności $AlCl_3$ oraz $ZnCl_2$	[25, 26]
Varion ATM	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty		-robocza zdolność wymienna: 0,0070 g/cm^3 (z układu 0,1 M HCl-0,9 M HNO_3) oraz 0,0490 (z r-ru 0,1 M HCl); -ilość zaadsorbowanych jonów Pd(II) maleje w obecności $AlCl_3$ oraz $ZnCl_2$	

2.3 Zastosowanie jonitów chelatujących w procesie odzysku jonów metali szlachetnych

Wysoką selektywnością w stosunku do jonów metali szlachetnych charakteryzują się jonity chelatujące, zwane również jonami kompleksującymi lub w szczególnych wypadkach żywicami chelatującymi. Bardzo dobre rezultaty uzyskano zwłaszcza w procesie, sorpcji, jak i separacji śladowych i miligramowych ilości jonów metali szlachetnych. Cechą charakterystyczną jonitów chelatujących wyróżniającą ją spośród innych typów sorbentów jest obecność w ich matrycy polimerowej chemicznie aktywnych grup funkcyjnych, zdolnych do oddziaływań ze znajdującym się w roztworze jonami metali z utworzeniem pierścieniowych kompleksów chelatowych (gdy jon metalu może wiązać się z dwoma lub większą liczbą atomów donorowych grup funkcyjnych). Zdolności sorpcyjne wymieniaczy jonowych tego typu zależą od rodzaju (charakteru) grup funkcyjnych oraz właściwości fizykochemicznych polimerowej matrycy. Wzajemne położenie i konfiguracja przestrzenna tych grup, efekty steryczne i niekiedy ich odległość od matrycy znacznie wpływają na selektywność procesu sorpcji, w mniejszym zaś stopniu selektywność ta uzależniona jest od właściwości matrycy (szkieletu) czy rozmiaru ziarna i innych właściwości fizycznych. Wysoka selektywność chelatujących wymieniaczy jonowych w stosunku do jonów metali szlachetnych związana jest z obecnością atomów grup funkcyjnych, tj. siatki, tlenu oraz azotu. Zgodnie z teorią twardych i miękkich zasad (HSAB) miękkie zasady zawierające donorowe atomy siarki, azotu lub tlenu reagują chętnie z miękkimi kwasami tworząc trwałe kompleksy (O<N<S) [6,11].

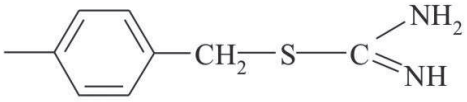
Znana jest cała gama jonitów chelatujących w stosunku do jonów metali szlachetnych. Najbardziej rozpowszechnione spośród nich zawierają grupy tiomocznikowe, izotiomocznikowe, tiomocznikowe.Wielu autorów prowadziło badania procesu sorpcji jonów metali szlachetnych na jonitach chelatujących o grupach funkcyjnych tiomocznikowych i izotiomocznikowych. Jonit

Lewatit TP-214 (rys. 1) o tiomocznikowych grupach funkcyjnych wykorzystano w procesie odzysku jonów Pd(II) z roztworów chlorkowych oraz chlorkowo-azotanowych [48, 49]. Całkowita pojemność jonowymienna jonitu dla jonów Pd(II) wynosiła 0,082 mmol/g (z 0,1 M r-ru HCl), a efektywność procesu sorpcji była równa 99%. Obecność jonów Cu (II) oraz Zn(II) nie wpłynęła na proces sorpcji jonów Pd(II), o czym świadczy wysoka efektywność sorpcji jonów metali szlachetnych (98,8-99,8%) z układów dwuskładnikowych (Pd(II)-Zn(II), Pd(II)-Cu(II)) oraz wieloskładnikowych (Pd(II)-Cu(II)-Zn(II)).



Rys. 1. Struktura jonitu Lewatit TP-214 [49].

Jonit o nazwie handlowej Srafion NMRR lub IONAC SR-3 (rys. 2) z powodzeniem zastosowano w procesie sorpcji dużej grupy jonów metali szlachetnych Au(III), Ag(I), Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ru(III), Ir(III) oraz Os(VI) [50-52].



Rys. 2. Struktura jonitu Srafionu NMRR [51].

Zuo i Mauhammed otrzymali dość dużą grupę jonitów z tiomocznikowymi grupami chelatującymi poprzez modyfikację handlowo dostępnych polistyrenowych sorbentów Amberlite XAD-2, (PTU-2), Ambelrite XAD-4 (PTU-1), Bonopor (BTUO-1, BTUL-1, BTUL-2) anionitu Amberlite IR-45 (ITU) [53]. Otrzymane jonity zastosowano w procesie sorpcji jonów Ag(I), Au(III), Pd(II), Pt(IV) oraz Rh(III). Dominującym mechanizmem sorpcji metali szlachetnych na w/w jonicie było tworzenie wiązań koordynacyjnych koordynacja metal-ligand.

Na szczególną uwagę zasługuje jonit o grupach izotiomocznikowych-Tulsion CH-95, który znalazł zastosowanie w procesie separacji jonów Pd(II) od jonów $^{134}Cs^{+}$,$^{85+89}Sr^{2+}$, $^{152+154}Eu^{3+}$, uranu i plutonu oraz usuwania jonów Pd(II) z roztworów HNO_3 [54]. Pojemność sorpcyjna jonitu dla jonów Pd(II) sorbowanych z 3 M roztworu HNO_3 wynosiła 20 mg/g (metoda dynamiczna) oraz 15 mg/g (metoda statyczna). Desorpcji jonów Pd(II) dokonano za pomocą 1 M tiomocznika w 0,1 M HNO_3 z efektywnością >95%.

Dużym powinowactwem w stosunku do jonów metali szlachetnych charakteryzują się dostępne w handlu jonity o grupach tiolowych [48, 55-60] (tabela 3).

Ogromnym zainteresowaniem w procesie zatężenia i wydzielania śladowych ilości jonów metali szlachetnych cieszą się jonity, zawierające atomy azotu w chelatujących grupach funkcyjnych [11]. Żywica VBC-DVB (VBC-chlorek winylobenzneu, DVB-diwinylobenzen) o imidazolowych grupach funkcyjnych znalazła zastosowanie w procesie odzysku jonów Pd(II) oraz Pt(IV) z roztworów chlorkowych [61]. Pojemność sorpcyjna żywicy dla obu metali wynosiła 1,6-1,7 mmol/g (r-r 0,1 M HCl). Jony Pd(II) wykazały wysokie powinowactwo do żywicy w roztworach rozcieńczonych, natomiast jony Pt(IV) w stężonych roztworach HCl. Ilość zaadsorbowanych w/w jonów metali szlachetnych zmniejszyła się o ok. 25% w obecności jonów Cu(II), Zn(II) i Ni(II). Efektywność procesu elucji roztworem tiomoczniku w optymalnych warunkach wynosiła 98% oraz 85% dla odpowiednio jonów Pd(II) oraz Pt(IV) dla 5 cykli sorpcja-desorpcja.

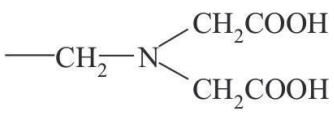
Tabela 3. Zastosowanie jonitów chelatujących o tiolowych grupach funkcyjnych w procesie sorpcji i separacji jonów metali szlachetnych

Jonit chelatujący	Zastosowanie	Dodatkowe informacje	Lit.
Duolite GT-73	-wydzielanie jonów Pd(II) i Au(III) z r-rów chlorkowych i chlorkowo--azotanowych	-całkowita pojemność jonowymienna dla jonów Pd(II): 0,11-0,20 mmol/g; -pojemność sorpcyjna jonitu dla jonów Pd(II): 0,26 mmol/g; -pojemność sorpcyjna jonitu dla jonów Au(III): 0,58 mmol/g; -ilość zaadsorbowanych jonów Pd(II) maleje w obecności $CuCl_2$, $NiCl_2$, oraz $AlCl_3$; -desorpcja jonów Pd(II)-60% oraz Au(III)-80% za pomocą zakwaszonego r-ru tiomocznika (0,8 M $(NH_2)_2CS$/3M HCl)	[48, 55, 56]
Purolite S-924	-odzysk Pd(II) z roztworów wieloskładnikowych	-efektywna sorpcja z r-rów silnie kwaśnych; -desorpcja jonów Pd(II)-65% za pomocą r-ru tiomocznika zakwaszonego 0,3 M HCl	[57]
Spheron Tiol 1000	-sorpcja jonów Pd(II) w obecności jonów Cu(II); -wydzielanie jonów Au(III) z próbek geologicznych	-pojemność sorpcyjna jonitu dla jonów Pd(II): 0,949 mmol/g; -desorpcja jonów Pd(II)-59% za pomocą zakwaszonego (pH=2) 0,5 M r-ru tiomocznika;	[58-60]

Z powodzeniem zastosowano żywicę o polistyrenową z Im-NO_3 (Im-imidazol) w procesie wydzielania jonów Pd(II) z roztworów azotanowych [62]. Najlepsze właściwości sorpcyjne dla jonów Pd(II) uzyskano dla żywicy modyfikowanej w/w grupami funkcyjnymi przy stosunku molowym reagentów (chlorometylowana żywica (I)i 1-metyloimidazol (II)) równym (I):(II)=1:1,5. Pojemność sorpcyjna tak otrzymanej żywicy dla jonów Pd(II) wynosiła 88 mg/g (z 3 M r-ru HNO_3).

Das i in. [63] zastosowali polistyrenową żywicę o benzimidazolowych grupach funkcyjnych w procesie separacji jonów Ag(I), Pd(II) oraz Hg(II). Pojemność sorpcyjna dla w/w jonów wynosiła odpowiednio 1 mmol/g (pH=4-6), 0,62 mmol/g (pH=5-6) oraz 0,83 mmol/g (pH=4-6). Efektywność desorpcji jonów za pomocą 5-proc. r-ru tiomocznika w 0,1 M $HClO_4$ oraz 12 M r-ru HCl wynosiła odpowiednio 100% (Ag(I), Hg(I)), 60% ((Pd(II)) oraz 45% (Ag(I)), 100% (Pd(II)), 65% (Hg(II)).

Interesujące są wyniki badań nad zastosowaniem polistyrenowego jonitu chelatującego Amberlite IRC-718 (rys. 3) o iminodioctanowych grupach funkcyjnych w procesie odzysku jonów Pd(II) z roztworów chlorkowych i chlorkowo-azotanowych [19]. Całkowita pojemność jonowymienna jonitu dla jonów Pd(II) wynosiłą 1,099 mmol/g z r-ru 0,1 M HCL. Ilość zaadsorbowanych jonów metalu znacznie zmalała w obecności $CuCl_2$, $NiCl_2$ $AlCl_3$.



Rys. 3. Struktura jonitu Amberlite IRC-718 [19].

Otrzymaną przez Chena i Zhonga [64] żywicę z 1-(2-aminoetylo)piperazynowymi grupami funkcyjny (AEPZR) zastosowano w procesie sorpcji jonów Pd(II), Au(III), Ru(III), Os(IV), Pt(IV) oraz Ir(IV) uzyskując wysokie wartości pojemności jonowymiennej równe odpowiednio 5,38; 3,67; 3,46; 3,10; 2,46; 2,24 mmol/g. Jony metali szlachetnych z powodzeniem zdesorbowano z żywicy za pomocą 2-proc. r-ru tiomocznika w 0,1 M HCl.

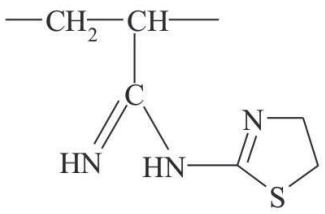
Przydatność polimeru modyfikowanego ditizonem w procesie sorpcji i separacji 27 pierwiastków w tym platynowców i złota z r-rów HCl i HNO_3 zbadali Grote i Kettrup [65]. Jonit z powodzeniem znalazł zastosowanie w procesie separacji jonów Pd(II), Au(III) oraz Pt(IV) od innych jonów metali.

Komercyjnie dostępna matryca poliakrylanowa Diaion HP-2MG znajduje zatosowanie w procesach wydzielania jonów Pd(II) oraz Pt(IV) z próbek gleby, trawy, pyłu i kurzu pobieranych przy drogach szybkiego ruchu [66]. Pojemność sorpcyjna żywicy dla obu jonów metali wynosiła ok. 0,16 mmol/g. Stosując tiomocznik lub stężony HNO_3 dokonano skutecznej desorpcji jonów metali szlachetnych.

Wśród badanych jonitów chelatujących na uwagę zasługują jonity o makrocyklicznych ligandach. Garcia i wpółpr [67]. Zastosowali żywicę polistyrenową o 15-członowych triolefinowych pierścieniach azamakrocyklicznych w procesie sorpcji jonów Pd(II) oraz Pt(IV) z roztworów wodnych i wodno-dioksanowych. Pojemność sorcyjna dla jonów Pd(II) oraz Pt(IV) wynosiła odpowiednio 0,36 mmol/g oraz 0,28 mmol/g. Efektywność desorpcji ww jonów metali za pomocą 0,5 M tiomocznika w 0,1 M HCl to odpowiednio 100 i 79%.

Żywica otrzymana poprzez modyfikację mocno zasadowego anionitu D 290 chromazurolem S (CAS) zastosowano w procesie wydzielania jonów Pd(II) oraz Au(III) z próbek geologicznych [68]. Skutecznym eluentem zaadsorbowanych jonów metali szlachetnych był 3-proc. r-r tiomocznika w 0,5 M HCl (3 cykle sorpcja-desorpcja).

Przydatność usieciowanego poliakrylonitrylu modyfikowanego 2-amino-2-tiazolem (PAN-ATAL) (rys. 4) w procesie separacji jonów Pd(II), Rh(III), Ru(IV) i Ir(IV) zbadali Chen i Zhao [69], uzyskując odpowiednio następujące wartości pojemności sorpcyjnej 230,7 mg/g, 72,1 mg/g, 137,6 mg/g oraz 141 mg/g.



Rys. 4. Struktura jonitu PAN-ATAL [69].

Warto również wspomieć o jonitach chelatujących o fosfonowych lub aminometylofosfonowych grupach funkcyjnych. Przykładem takiego jonitu może być handlowo dostępny Purolite S-940, który z powodzeniem zastosowano w procesie odzysku jonów Pd(II) z roztworów chlorkowych [70]. Efektywność procesu sorpcji jonów Pd(II) na w/w jonicie wynosiła 80-90% (pH 2-6).

Poza omówionymi przykładami wykorzystania jonitów chelatujących do efektywnej sorpcji jonów metali szlachetnych, w procesie tym zastosowanie ze względu na dobre właściwości sorpcyjne znalazło także wiele innych jonitów o następujących grupach funkcyjnych: sulfoguanidynowych [71], tiosemikarbazydowych [72], 8-hydroksychinolinowych [59], salicylowych [59], aminoizopropylomerkaptanowych [73] itd.

3. Podsumowanie

Wymiana jonowa ma już od dawna ugruntowane miejsce w technologii chemicznej wydzielania i rozdzielania jonów metali szlachetnych. Wiąże się to z upowszechnieniem metod wykorzystujących różne żywice jonowymienne, bez których obecnie trudno byłoby się obejść w wielu dziedzinach przemysłu chemicznego [11]. Jak pokazuje przedstawiony przegląd literaturowy

jonity różnego typu jako adsorbenty jonów metali szlachetnych wykazują bardzo dobre właściwości sorpcyjne, które pozwalają zarowną na efektywny odzysk jak i separacje tych drogich metali. Dlatego też ze względu na ubożenie naturalnych surowców zawierających metale szlachetne, ich niewielkie rozpowszechnienie w skorupie ziemskiej oraz stale wzrastające zapotrzebowanie przemysłowe, jonity różnego typu mogą znaleźć praktyczne zastosowanie w procesach sorpcji oraz separacji jonów metali szlachetnych.

Podziękowania
Serdeczne podziękowania dla Pani dr Anny Wołowicz za okazaną pomoc merytoryczną.

Literatura

[1] J.K. Stolarski, *Rudy i Met. Nieżel*., **8** (2006) 488.
[2] M. Szczepanik, *Rudy i Met. Nieżel*., **10** (2006) 601.
[3] J. Malejko, B. Leśniewska, B. Godlewska-Żyłkiewicz, *Wiad. Chem.,* **61** (2007) 387.
[4] A. Bielański, *Chemia Nieorganiczna*, PWN, Warszawa, 2002, 965-992.
[5] A. Bielska, M. Bielski, *Przegląd Tech*., **10-11** (2010) 17.
[6] A Wołowicz, *Przem. Chem.,* **1** (2012) 53.
[7] A Cieszyńska, M. Regel-Rosocka, M. Wiśniewski, *Przem. Chem.,* **8** (2011) 1579.
[8] A. Fornalczyk, M. Saternus, *Rudy i Met. Nieżel.*, **6** (2007) 326.
[9] J. Willner, A. Fornalczyk, *Przem. Chem.,* **4** (2012) 517.
[10] G. Wroński, A. Łuczak, *Przem. Chem.,* **3** (2010) 224.
[11] Z. Hubicki, M. Leszczyńska, *Przem. Chem.,* **10** (2005) 224.
[12] A. M. Anielak, *Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków,* PWN, Warszawa, 2000, 167-197.
[13] A. Dąbrowski, Z. Hubicki, P. Podkościelny, M. Barczak, *Przem. Chem.*, **3** (2006) 232.
[14] R. Bogoczek, J. Surowiec, *Przem. Chem.*, **57** (1978) 51.
[15] J. Minczewski, J. Chwastowska, R. Dybczyński, *Analiza śladowa*, WNT, Warszawa, 1973, 306-322.
[16] A. Wołowicz, Praca doktorska, UMCS, Lublin, 2010, 88-98.
[17] E. Chajduk-Maleszewska, R. Dybczyński, *Chem. Anal*., **49** (2004) 281-297.
[18] R. Dybczyński, Z. Hubicki, K. Kulisa, *Solv. Extr. Ion Exch*., **6** (1988) 699.
[19] Z. Hubicki, M. Leszczyńska, B. Łodyga, A. Łodyga, *Miner. Eng*., **19** (2006) 1341.
[20] Z. Samczyński, B. Danko, R. Dybczyński, *Chem. Anal.,* **45** (2000) 843.
[21] O.N. Kovaheva, A.G. Kholmogorov, E.V. Mikhlina, *Hydrometallurgy*, **48** (1998) 65.
[22] R. Gaita, J.S. Al-Bazi, *Talanta*, **42** (1995) 249.
[23] I. Matsubara, Y. Takeda, K. Ishida, *Fresenius J. Anal. Chem*., **366** (2000) 213.
[24] A. Wołowicz, Z. Hubicki, *Chem. Eng. J*., **174** (2011) 510.
[25] Z. Hubicki, A. Wołowicz, M. Wawrzkiewicz, *Chem. Eng. J.*, **150** (2009) 96.
[26] Z. Hubicki, A. Wołowicz, M. Leszczyńska, *, J. Hazard. Mater*., **159** (2008) 280.
[27] Z. Hubicki, M. Leszczyńska, *Desalination*, **175** (2005) 227.
[28] A. Wołowicz, Z. Hubicki, *Ind. Eng. Chem. Res.,* **51** (2012)7223.
[29] Z. Hubicki, A. Wołowicz, *Hydrometallurgy*, **96** (2009) 159.
[30] A. Wołowicz, Z. Hubicki, *Chem. Eng. J*., **160** (2010) 660.
[31] P. Kovacheva, R. Djingova, Anal. Chim. Acta, **464** (2002) 7.
[32] J. Enzweiler, P. J. Potts, *Talanta*, **42** (1995) 1411.
[33] E.R. Els, L. Lorenzen, C. Aldrich, *Min. Eng*., **10** (1997) 1177.
[34] E.R. Els, L. Lorenzen, C. Aldrich, *Min. Eng.,* **13** (2000) 401.
[35] N. El-Said, A. Mekhail, S.M. Khailfa, H.F. Aly, *J. Radioanal. Nucl. Chem*., **208** (1996) 243.
[36] K.R. Kim, M.S. Lee, D.H. Ahn, S.P. Yim, H. Chung, *J. Ind. Eng. Chem*., **8** (2002) 472.
[37] S.H. Lee, K.R. Kim, C.H. Jung, H. Chung, *Korean J. Chem. Eng*., **16** (1999) 571.
[38] S.H. Lee, H. Chung, *Sep. Sci. Technol*., **38** (2003) 3459.
[39] S.H. Lee, H. Chung, *J. Nucl. Sci. Technol*., **37** (2000) 281.
[40] R. Valašánková, L. Sommer, *Chem. Papers*, **53** (1999) 200.
[41] G. Beneke, K. Anyszkiewicz, K. Leszczyńska-Sejda, *Przem. Chem*., **82** (2003) 808.
[42] E. A. Moawed, *Anal. Chim. Acta*, **580** (2006) 263.

[43] Z. Hubicki, G. Wójcik, *Desalination*, **197** (2006) 82.
[44] Z. Hubicki, M. Leszczyńska, *Desalination*, **175** (2005) 289.
[45] A Wołowicz, Z. Hubicki, *Chem. Eng. J*., **171** (2011) 206.
[46] A. Wołowicz, Z. Hubicki, *Hydrometallurgy*, **98** (2009) 206.
[47] A. Wołowicz, Z. Hubicki*, Chem. Eng. J*., **152** (2009) 72.
[48] Z. Hubicki, M. Leszczyńska, B. Łodyga, A. Łodyga, *Desalination*, **207** (2007) 80.
[49] L. Labošowá, M. Štofková, K. Kračimovská, *Acta Metall. Slov*. **12** (2006) 235.
[50] J. Szymanowski, *Rudy i Met. Nieżel*., **34** (1989) 54.
[51] G. V. Mayasoedova, I.I. Antokol'skaya, S. B. Savvin, Talanta, **32** (1985) 1105.
[52] D. Jermakowicz-Bartkowiak, *React. Func. Polym*. **62** (2005) 1145.
[53] G. Zuo, M. Muhammed, *React. Polym.*, **24** (1995) 16.
[54] K.A. Venkatesan, B.R. Selvan, M.P. Antony, T.G. Srinivasan, P.R. V. Rao, *J. Radioanal. Nucl Chem*., **266** (2005) 431.
[55] B. Saha, M. Iglesias, I. W. Cumming, M. Streat, *Solv. Extr. Ion Exch*., **18** (2000) 133.
[56] M. Iglesias, E. Anticó, V. Salvado, *Anal. Chim. Acta*, **381** (1999) 61.
[57] A.A. Blokhin, N.D. Abovskii, Y.V. Murashkin, *Russ. J. Appl. Chem*., **80** (207) 1058.
[58] Z. Slovák, M. Smarž, B. Dočekal, S. Slováková, *Anal. Chim. Acta*, **111** (1979) 243.
[59] E. Anticó, A. Masana, V. Salvadó, M. Higalgo, M. Valiente, *Anal. Chim. Acta*, **296** (1994) 325.
[60] J. Polakovičová, J. Madved, V. Sreško, J. Kubová, A. Čelková, *Anal. Chim. Acta*, **320** (1994) 145.
[61] A. Parodi, T. Vincent, M. Pilśniak, A. Trochimczuk, E. Guibal, *Hydrometallurgy*, **92** (2008) 1.
[62] K.A. Venkatesan, B.R. Selvan, M.P. Antony, T.G. Srinivasan, P.R. Vasudeva Rao, *Hydrometallurgy*, **86** (2007) 221.
[63] D. Das, A.K. Das, Ch. Sinha, *Talanta*, **48** (1999) 1013.
[64] Y.Y. Chen, X.Z. Zhong, *React. Polym.* **23** (1994) 165.
[65] M. Grote, A. Kettrup, *Anal. Chim. Acta,* **172** (1985) 223.
[66] J. Chwastowska, W. Skwara, E. Strlińska, L. Pszonicki, *Talanta*, **64** (2004) 224.
[67] L. Garcia, A. Torrent, E. Anticó, C. Fontàs, A. Roglans, *React. Funct. Polym.* **68** (2008) 1088.
[68] C. Bao, Z. Li, K. Hang, Q. Shun, Y. Z. Chen, Microchem. J. **54** (1996) 1.
[69] Y. Chen, Y. Zhao, *React. Funct. Polym*., **55** (2003) 89.
[70] C. Paduraru, D. Bilba, I. Sarghie, L. Tofan, *J. Serb. Chem. Soc*., **70** (2005) 1205.
[71] G. Koster, G. Schmuckler, *Anal. Chim. Acta*, **38** (1967) 179.
[72] S. Sidhanta, H.R. Das, *Talanta*, **32** (1985) 457.
[73] Y. Wu, Z. Jiang, B. Hu, J. Duan, *Talanta*, **63** (2004) 585.