

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 DeNO _x	7
2. Agnieszka KIERYŚ, 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 PRZEWOŻNA, 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 FRANCIK, Andrzej GOŁĘBIEWSKI, 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 PRZEMYSŁE 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

NATURALNE KRZEMIANY WARSTWOWE JAKO MATERIAŁY DO SYNTEZY KATALIZATÓW DLA PROCESU DeNO_x

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 (DeNO_x).

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 $[\text{SiO}_4]^{4-}$, 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 $[\text{AlO}_6]^{9-}$ (np. w montmorylonicie), jak i tetraedrycznej $[\text{AlO}_4]^{5-}$ (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-

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.

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 klasyfikację 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:

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 pożądanym właściwościach fizykochemicznych.

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].

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 templaty. Oprócz mezoporów otrzymane materiały zawierają najczęściej w swojej

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

Niniejsza praca stanowi przegląd literatury poświęconej tematyce węgla aktywnych, ze szczególnym uwzględnieniem węgla wzbogaconych w azotowe grupy funkcyjne. Omówione zostały podstawowe właściwości fizykochemiczne węgla 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 zaostrzeniu, 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 węgla

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

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 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zastępowane są przez nadtlenek wodoru. Nazywany powszechnie ekologicznym 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 .

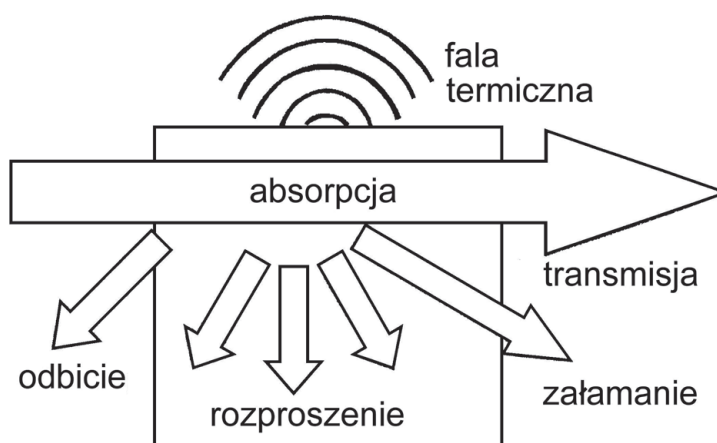
1. Wprowadzenie

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 pożądaných produktów, oraz czynnik wykorzystania atomu, obliczany przez podzielenie

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).

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 ideę 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.

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 materia, 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

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.

PROCESY I KATALIZATORY POZYSKIWANIA GAZU SYNTEZOWEGO

Streszczenie

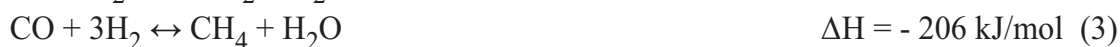
Przedstawiono najważniejsze, stosowane w przemyśle sposoby pozyskiwania gazów syntezowych i wodoru z gazu ziemnego jako surowca, zarówno te wykorzystywane od dawna (dwustopniowy reforming parowy i reforming autotermiczny), jak też procesy wprowadzone w ostatnich latach (prereforming i reforming zintegrowany). 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:



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).

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 diskutowanych rozwiązań jednymi z najważniejszych są produkcja wodoru i gazu syntezy (syngazu) jak również technologie ich oczyszczania i przetwarzania w celu wykorzystania jako paliw w ogniwach paliwowych [1]. Technologie oparte na wodrze czy gazie syntezy 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 syntezy 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 syntezy) 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 syntezy 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 CO₂ stało się problemem globalnym ze względu na konieczność kontroli emisji gazów cieplarnianych. Zastosowanie CO₂ w przemysłowych procesach reformingu węglowodorów pozwala na uzyskanie gazu syntezy o niskim stosunku H₂/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 syntezy należy do najważniejszych procesów technologicznych wielkiej syntezy. Gaz syntezy jest surowcem do produkcji m.in. amoniaku, metanolu, wodoru do

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 ludzie tworzyliśmy cywilizację, a do ich rozwoju potrzebne były co raz to bardziej wydajne źródła energii. To energia była czynnikiem generującym postęp i pozwalającą 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 zapewniał 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 zaczęła 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-

NOWE KIERUNKI WYKORZYSTANIA GLICEROLU W PRZEMYSŁE 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 w stanie 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.

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 opisane 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 wmywany 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]

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 petrochemicznym), 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 zawrótanie 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 różnych procesów produkcyjnych. W zależności od właściwości membrany mogą służyć do rozdzielania cząstek o rozmiarach od dziesiątek μm do dziesiątych części nm .

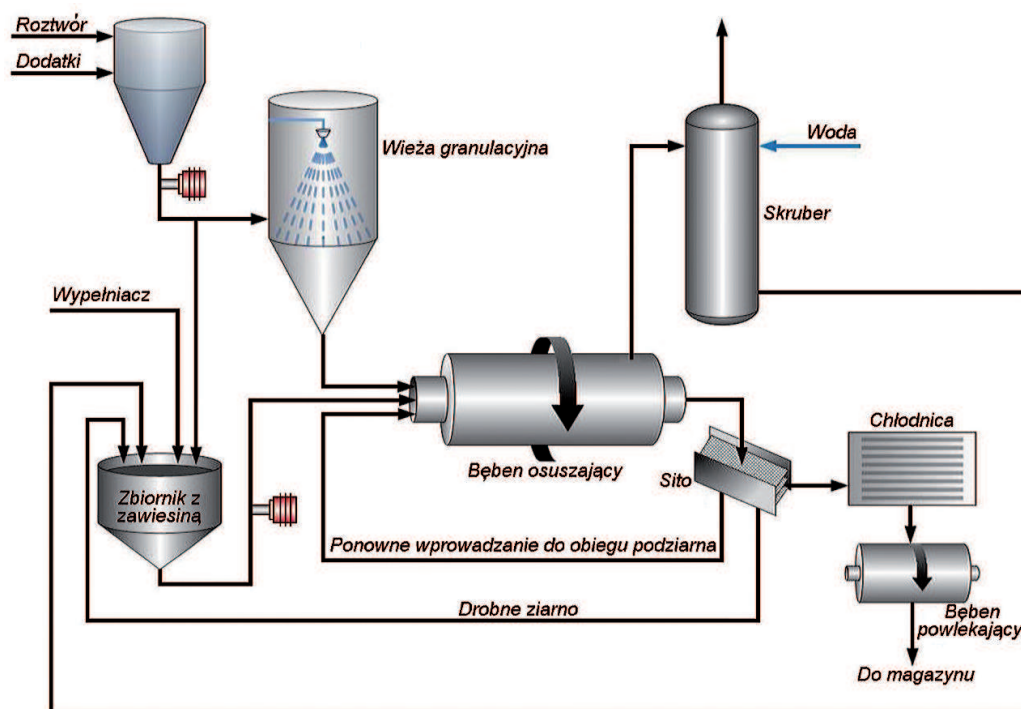
W porównaniu z tradycyjnym filtrem membrana ma zdolność działania na poziomie molekularnym. W związku z tym zarówno ze względów ekonomicznych jak i ekologicznych membrana stanowi lepszą alternatywę dla tradycyjnych metod rozdzielania tj. destylacja, absorpcja czy też krystalizacja.

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).

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 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (ton/tonę produktu)	Zalety	Wady
klasyczny	4,5	Duża ilość instalacji, możliwość optymalizacji procesów	Duża ilość $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, niska konwersja amoksydacji
BASF/Inventa	1,9	Tworzenie niewielkich ilości $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ w czasie amoksydacji	Etap klasycznego przegrupowania
HPO	1,8	W czasie amoksydacji nie powstaje $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	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).

EKSTRAKCJA SUROWCÓW ROŚLINNYCH W WARUNKACH NADKRYTYCZNYCH Z UŻYCIEM CO₂

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 CO₂. 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).

KATALIZATORY UTLENIANIA METANU, JAKO PRZYKŁAD ZIEŁONEJ 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 urynkowana.

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 CO₂.

Handel emisjami CO₂

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].

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 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-

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 pożądanym 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),

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 $2,5 \times 10^{-6}$ % skorupy ziemskiej. Nieco więcej niż połowa tej wartości przypada na pallad, najbardziej rozpowszechniony platynowiec. Rozpowszechnienie srebra i złota wynosi odpowiednio $7,5 \times 10^{-6}$ % 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 elektryczny 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