



UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii
Zakład Technologii Chemicznej

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Nanoreplikacja strukturalna jako metoda syntezy mezoporowatych katalizatorów węglowych i tlenkowych do utleniającego odwodornienia etylobenzenu

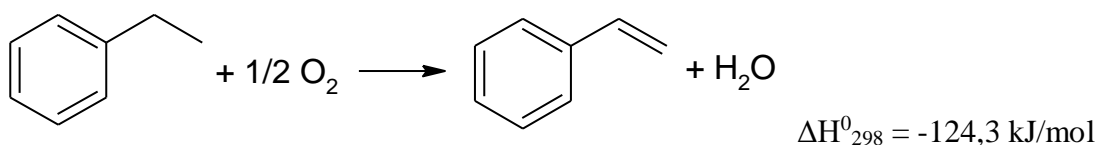
Sebastian Jarczewski

Promotor: Prof. dr hab. Piotr Kuśtrowski

Badania przedstawione w rozprawie doktorskiej wpisują się w globalny, pozytywny trend zmierzający do zrównoważonego rozwoju, w ramach którego wielkotonażowy przemysł chemiczny zajmuje szczególnie ważne miejsce. W tym obszarze poszukuje się z jednej strony nowych, wysoko aktywnych katalizatorów pozwalających na ograniczenie zapotrzebowania energetycznego procesów, a z drugiej katalizatorów przyjaznych środowisku. Aktualnie stosowana metoda produkcji styrenu oparta na równowagowym odwodornieniu etylobenzenu stanowi doskonały przykład wielkotonażowej technologii, której udoskonalenie przyniosłoby wymierne korzyści ekonomiczne, a także środowiskowe. Reakcja ta ma bowiem charakter silnie endotermiczny ($\Delta H^0_{298} = 117,6 \text{ kJ/mol}$) i jest ograniczona termodynamicznie, a stosowany katalizator żelazowy ulega z czasem nieodwracalnej dezaktywacji. Problemy te stymulują zatem rozwój badań nad innymi technologiami wytwarzania styrenu.

W pracy doktorskiej uwagę skoncentrowano na reakcji utleniającego odwodornienia etylobenzenu do styrenu (ODH) jako obiecującej alternatywie dla energochłonnego procesu komercyjnego.

Równanie reakcji ODH z udziałem tlenu wygląda następująco:



W przeciwieństwie do wariantu komercyjnego, reakcja ODH wykazuje szereg zalet, m.in.:

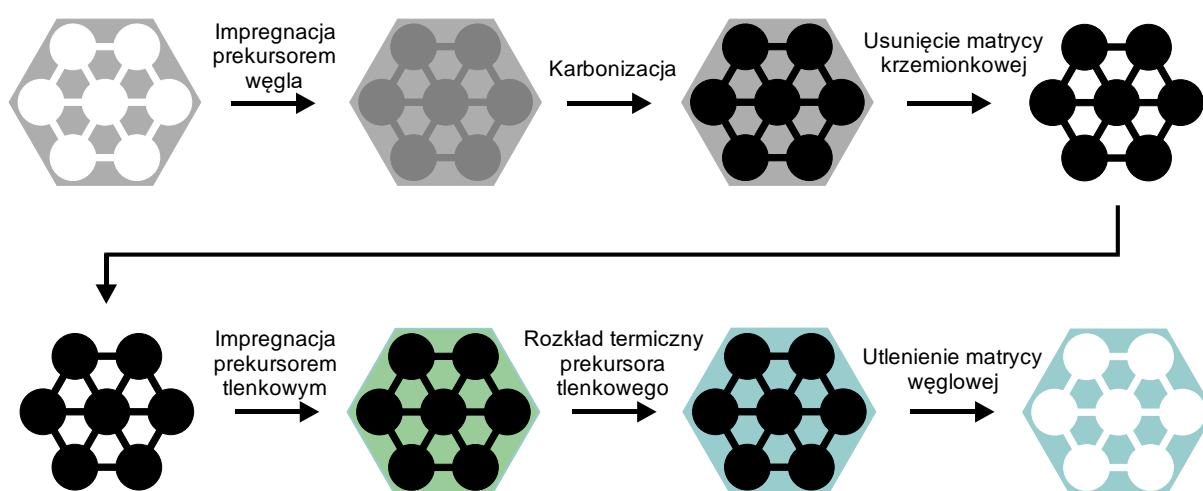
- ma charakter silnie egzotermiczny, co ma bezpośredni wpływ na potencjalną redukcję kosztów produkcji styrenu,
- reakcja nie jest ograniczona termodynamicznie, zatem możliwe jest uzyskiwanie wysokich konwersji EB, co przekłada się na obniżenie kosztów związanych z separacją pożądanego produktu i nieprzereagowanego EB.

Do dnia dzisiejszego nie opracowano jednak wystarczająco aktywnych i selektywnych katalizatorów tego procesu, co stanowiło motywację do podjęcia badań opisanych w ramach rozprawy doktorskiej.

Można zidentyfikować dwa nurty badawcze związane z syntezą katalizatorów mogących mieć potencjalne zastosowanie w reakcji ODH. Pierwszy z nich skupia się na otrzymaniu aktywnych katalizatorów tlenkowych, z których jednym z najbardziej obiecujących okazał się układ wanadowo-magnezowy. Drugim kierunkiem jest synteza katalizatorów o strukturze węglowej, z uwagi na wyniki badań wskazujące, iż aktywną katalitycznie fazą może być warstwa depozytu węglowego wytworzona w początkowej fazie reakcji ODH na powierzchni różnych materiałów o charakterze kwasowym. Istotnym czynnikiem limitującym użycie obu wymienionych typów katalizatorów są ograniczenia dyfuzyjne, które towarzyszą migracji substratu do centrów aktywnych zlokalizowanych na powierzchni wewnętrznej katalizatora, która w przypadku materiałów węglowych tworzona jest zwykle przez nieregularne mikropory. Na tle aktualnego stanu wiedzy, koncepcja zastosowania katalizatorów o uporządkowanej strukturze przestrzennej, zawierających w swojej strukturze szersze mezopory, stanowi bardzo obiecujące podejście.

Ogólną ideą badań było zatem wytworzenie katalizatorów o rokującym składzie, ale wykazujących mezoporowatą, uporządkowaną strukturę porów. Wzmiankowany cel postanowiono osiągnąć z wykorzystaniem stosunkowo nowego narzędzia stosowanego w syntezie materiałów, jakim jest nanoreplikacja strukturalna, bazująca na wykorzystaniu sztywnych matryc strukturotwórczych. To podejście miało w zamierzeniu umożliwić nie tylko kontrolę struktury porów, ale poprzez zastosowanie odpowiednich warunków syntezy, również parametrów teksturalnych i składu powierzchniowego. Preparatyka materiałów

mezoporowanych z wykorzystaniem tej techniki jest oparta na odwrotnej replikacji struktury twardej matrycy, którą może stanowić zarówno sito krzemionkowe, jak również otrzymana na jego bazie replika węglowa, i obejmuje: (i) wprowadzenie prekursora węglowego lub tlenkowego do porów szablonu, (ii) odpowiednio karbonizację lub kalcynację otrzymanego kompozytu oraz (iii) usunięcie nośnika w celu wyeksponowania struktury materiału wypełniającego jego pory. Końcowym zamierzeniem było otrzymanie katalizatorów węglowych będących negatywem zastosowanego szablonu krzemionkowego oraz katalizatorów tlenkowych będących wiernym odwzorowaniem struktury pierwotnie zastosowanego sita SiO₂ (replikacja wtórna). Ideę syntezy z wykorzystaniem nanoreplikacji strukturalnej przedstawiono na Rys. 1.



Rys. 1. Idea syntezy mezoporowatych replik węglowych (górna część rysunku) i tlenkowych (dolna część rysunku) o uporządkowanej strukturze przestrzennej

Wytypowano zatem trzy podstawowe mezoporowate szablony krzemionkowe, różniące się typem struktury przestrzennej, tj. SBA-15 ($P6mm$), MCM-48 ($Ia3d$) oraz SBA-16 ($Im3m$). Użyto ich następnie do syntezy mezoporowatych replik węglowych, odpowiednio CMK-3, CMK-1 i CMK-6. W pierwszym etapie jako metodę wprowadzania prekursora węgla do sieci porów zastosowano polikondensację rozpuszczalnikowo-strąceniovą alkoholu furfurylowego (FA) w wodnej zawieszynie szablonu krzemionkowego. Synteza replik CMK-1 i CMK-6 wymagała uprzedniej optymalizacji warunków depozycji prekursora węgla. W przypadku CMK-1 dało to spodziewane efekty w postaci uzyskania stabilnej repliki węglowej o zakładanej strukturze. Zebrane wyniki wskazują, że replika CMK-1 zsyntetyzowana z zachowaniem stosunku masowego FA/MCM-48 = 1,25 wykazuje optymalne parametry strukturalne i teksturalne. Zastosowanie niższego stosunku masowego powodowało, że ilość

prekursora węgla była niewystarczająca do kompletnego wypełnienia porów szablonu, czego efektem było zapadanie się struktury po usunięciu matrycy. Z kolei przekroczenie optymalnego stosunku skutkowało odkładaniem się nadmiaru prekursora na zewnętrznej powierzchni krzemionki, blokującego pory repliki po karbonizacji. Analogiczna próba otrzymania materiału CMK-6 pokazała, że kluczową rolę w procesie replikacji odgrywa dobór rodzaju szablonu. Przeprowadzona szczegółowa analiza mechanizmu odkładania polimeru we wnętrzu porów dowodzi, że pory są wypełniane stopniowo w kierunku od ścian do osi cylindrycznego kanału. To pociąga za sobą konieczność stosowania szablonu krzemionkowego, którego pory nie będą posiadały przewężeń, które mogłyby zostać przedwcześnie zatkane przez tworzący się poli(alkohol furfurylowy), uniemożliwiając jego dyfuzję do niewypełnionej jeszcze objętości. Taki przypadek odnotowano w trakcie syntezy repliki CMK-6.

Mając na celu porównanie replik z uwagi na zastosowany prekursor węgla, w kolejnym etapie zsyntetyzowano materiały węglowe CMK-3 i CMK-1 z wykorzystaniem metody impregnacji pierwszej wilgotności wodnym roztworem sacharozy. Ponadto, dla obu prekursorów węgla zastosowano różne temperatury karbonizacji, tj. 650, 750, 850, 950 i 1050 °C. W celu zbadania wpływu powyższych warunków syntezy na parametry strukturalne, teksturalne i powierzchniowe replik, przeprowadzono kompleksową charakterystykę fizykochemiczną wszystkich otrzymanych materiałów na poszczególnych etapach syntezy. Wykazano, że proces depozycji prekursora węgla w porach szablonu krzemionkowego zachodzi prawdopodobnie według dwóch różnych mechanizmów, w zależności od jego rodzaju oraz metody wprowadzenia. Kluczową rolę odgrywa w tym przypadku interakcja prekursora węgla z powierzchniowymi grupami silanolowymi krzemionki, która w przypadku sacharozy jest zdecydowanie słabsza niż dla alkoholu furfurylowego. Fakt ten wpływa na stopień wypełnienia porów prekursorem, skurcz temperaturowy całego kompozytu prekursor/krzemionka i ostatecznie na parametry strukturalne i teksturalne (m.in. wielkość porów). Ponadto wykazano, że próbki CMK-1 są relatywnie bardziej odporne na rozkład powierzchniowych grup karbonylowych/chinonowych wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji niż repliki CMK-3.

Otrzymane materiały zostały poddane w następnej kolejności testom katalitycznym w reakcji ODH, których wyniki umożliwiły określenie wpływu poszczególnych parametrów fizykochemicznych i typu struktury przestrzennej na aktywność w badanym procesie. W zależności od rodzaju prekursora i temperatury karbonizacji uzyskano w temperaturze 350 °C początkową konwersję etylobenzenu na poziomie od 14,9 do 38,3 %, przy bardzo

wysokiej selektywności do styrenu (95,5-98,3 %). Stwierdzono również pozytywną, liniową zależność pomiędzy konwersją początkową etylobenzenu i zawartością powierzchniowych grup karbonylowych/ chinonowych. Replika CMK-1 okazała się bardziej aktywna w reakcji ODH niż analogiczny materiał CMK-3, pomimo niższej zawartości centrów aktywnych C=O. Odnotowana początkowa konwersja etylobenzenu różni się jednak znacząco dla obu katalizatorów (wynosiła odpowiednio 34,2 i 21,6 %). W efekcie wykazano, iż struktura regularna CMK-1 faworyzuje migrację reagentów w sieci porów w porównaniu do heksagonalnej repliki CMK-3.

W kolejnym etapie podjęto próbę zsyntetyzowania replik tlenkowych zbudowanych z tlenku magnezu metodą nanoreplikacji, wykorzystując jako twarde szablony zsyntetyzowane uprzednio repliki węglowe CMK-3 i CMK-1, które docelowo miały pełnić rolę nośników fazy aktywnej zawierającej wanad. Dowiedziono, że wytworzenie repliki tlenkowej MgO na bazie materiałów CMK jest problematyczne, a przedstawiony w literaturze schemat jej uzyskania może być niekompletny. W dyskusji zastosowanych wariantów syntezy wskazano, że warunki rozkładu termicznego prekursora MgO umiejscowionego we wnętrzu porów materiału węglowego są szczególne. Mianowicie, w stosunkowo niskiej temperaturze możliwa jest gazyfikacja szkieletu węglowego i utrata stabilności przestrzennej kompozytu, głównie z udziałem produktów rozkładu azotanu(V) magnezu, takich jak O_2 , NO_x , a nawet H_2O , przyspieszających proces utlenienia. Wykazano, że katalizatory na bazie replik tlenkowych MgO (wykorzystanych pomimo braku uporządkowania struktury) charakteryzują się stosunkowo wysoką aktywnością w reakcji ODH. W zależności od zawartości powierzchniowej wanadu konwersja etylobenzenu wynosiła od 39,7 do 63,6 % przy jednoczesnej selektywności do styrenu od 76,5 do 86,9 % w temperaturze 550 °C. Optymalną zawartością wanadu okazało się 10 % mas., dla której stwierdzono występowanie izolowanych form VO_4 na powierzchni, pochodzących od fazy krystalicznej ortowanadanu magnezu z wanadem na stopniu utlenienia +5.

Podjęte próby relatywnie prostej regeneracji w przepływie powietrza katalizatora o optymalnej zawartości wanadu jednoznacznie wskazują, że prowadzi ona do odtworzenia wyjściowego poziomu aktywności charakterystycznego dla świeżego katalizatora. Efekt ten dotyczy zarówno konwersji etylobenzenu, jak i selektywności do styrenu. Ponadto, proces regeneracji może być powtarzany wielokrotnie bez zauważalnej trwałej dezaktywacji, co rokuje pozytywnie z punktu widzenia potencjalnych zastosowań tego typu materiałów.

Podsumowując, w niniejszej pracy wykazano, że nanoreplikacja strukturalna jest skuteczną metodą otrzymywania aktywnych katalizatorów węglowych typu CMK-n do

reakcji utleniającego odwodornienia etylobenzenu. Szczególnie przydatną techniką wprowadzania prekursora węgla do porów szablonu jest polikondensacja rozpuszczalnikowo-strącaniowa, z zastrzeżeniem, iż nie jest to metoda uniwersalna. Ponadto, struktura przestrzenna katalizatorów węglowych wpływa istotnie na ograniczenia dyfuzyjne, co skutkuje zmianami w odnotowywanych stopniach przereagowania etylobenzenu. Zastosowanie narzędzia, jakim jest nanoreplikacja do syntezy replik tlenkowych MgO stanowi natomiast wyzwanie, które wymaga dalszego pogłębienia badań. Wnioski płynące z porównania różnych replik węglowych mogą być istotne również w przypadku replik tlenkowych, co musi być jednak niezależnie potwierdzone.

DOROBEK NAUKOWY

Publikacje oryginalne

1. S Jarczewski, M Drozdek, P Michorczyk, C Cuadrado-Collados, J Gandara-Loe, J Silvestre-Albero, P Kuśtrowski. *Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene over CMK-1 and CMK-3 carbon replicas with various mesopore architectures*. *Microporous Mesoporous Mater* 271 (2018) 262-272 (IF = 3,649).
2. M Gackowski, K Tarach, Ł Kuterasiński, J Podobiński, S Jarczewski, P Kuśtrowski, J Datka. *Hierarchical zeolites Y obtained by desilication: Porosity, acidity and catalytic properties*. *Microporous Mesoporous Mater* 267 (2018) 282-288 (IF = 3,649).
3. A Węgrzyniak, S Jarczewski, P Kuśtrowski, P Michorczyk. *Influence of carbon precursor on porosity, surface composition and catalytic behaviour of CMK-3 in oxidative dehydrogenation of propane to propene*. *J Porous Mater* 25 (2018) 687-696 (IF = 1,858).
4. A Węgrzyniak, S Jarczewski, A Węgrzynowicz, B Michorczyk, P Kuśtrowski, P Michorczyk. *Catalytic Behavior of Chromium Oxide Supported on Nanocasting-Prepared Mesoporous Alumina in Dehydrogenation of Propane*. *Nanomaterials* 7 (2017) 249 (IF = 3,504).
5. S Jarczewski, M Drozdek, A Wach, B Dudek, P Kuśtrowski, M Elizabeth Casco, F Rodríguez-Reinoso. *Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene Over Poly(furfuryl alcohol)-Derived CMK-1 Carbon Replica*. *Catal Lett* 146 (2016) 1231-1241 (IF = 2,911).
6. S Jarczewski, P Kuśtrowski. *Mesoporous carbon materials as promising catalysts for oxidative dehydrogenation of alkanes*. *Chemik* 70 (2016) 298-309 (8 pkt MNiSW za rok 2016).
7. A Węgrzyniak, A Węgrzynowicz, S Jarczewski, B Michorczyk, P Kuśtrowski, J Ogonowski, P Michorczyk. *Uporządkowane mezoporowate katalizatory CrO_x/Al_2O_3 dla procesu odwodornienia propanu do propylenu*. *Przemysł Chemiczny* 95 (2016) 1964-1968 (IF = 0,399).

8. A Węgrzyniak, S Jarczewski, A Wach, E Hędrzak, P Kuśtrowski, P Michorczyk. *Catalytic behaviour of chromium oxide supported on CMK-3 carbon replica in the dehydrogenation propane to propene*. Appl Catal A 508 (2015) 1-9 (IF = 4,521).
9. S Utgenannt, F Hansen, O Klepel, S Jarczewski, A Wach, P Kuśtrowski. *Control of porosity and composition of carbon based catalysts prepared by template assisted routes*. Catal Today 249 (2015) 38-44 (IF = 4,667).
10. P Janus, R Janus, P Kuśtrowski, S Jarczewski, A Wach, AM Silvestre-Albero, F Rodríguez-Reinoso. *Chemically activated poly(furfuryl alcohol)-derived CMK-3 carbon catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene*. Catal Today 235 (2014) 201-209 (IF = 4,667).
11. P Niebrzydowska, R Janus, P Kuśtrowski, S Jarczewski, A Wach, AM Silvestre-Albero, F Rodríguez-Reinoso, *A simplified route to the synthesis of CMK-3 replica based on precipitation polycondensation of furfuryl alcohol in SBA-15 pore system*. Carbon 64 (2013) 252-261 (IF = 7,082).