

Karolina Ptaszyńska

Waloryzacja glicerolu z zastosowaniem katalizatorów węglowych

STRESZCZENIE

Celem realizowanej pracy doktorskiej były szczegółowe badania dotyczące opracowania nowych heterogenicznych katalizatorów na bazie węgla, użytecznych w wybranych procesach waloryzacji glicerolu, tj. estryfikacji glicerolu za pomocą kwasu octowego, eteryfikacji glicerolu alkoholem tert-butylovym i glicerolizie mocznika, prowadzących do wartościowych związków chemicznych. Podjęta tematyka jest szczególnie ważna ze względu na konieczność zagospodarowania glicerolu, który otrzymywany jest ubocznie w procesie produkcji biodiesla i występuje obecnie na rynku w znacznym nadmiarze (co zagraża rentowności przemysłu biodiesla). Zasadniczym etapem prowadzonych prac było określenie zależności pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi otrzymanych materiałów a ich aktywnością katalityczną w danym procesie waloryzacji glicerolu. Najważniejsze rezultaty przeprowadzonych prac podsumowano w niniejszej rozprawie doktorskiej, która obejmuje cykl 5 spójnych tematycznie artykułów naukowych (P1–P5) oraz komentarz do tych prac.

W pierwszej publikacji (P1) przedstawiono wyniki badań otrzymane dla procesu estryfikacji glicerolu za pomocą kwasu octowego. Reakcję realizowano w obecności katalizatora, którym był termicznie zredukowany tlenek grafenu (TRGO), funkcjonalizowany różnymi czynnikami (tj. kwasem siarkowym(VI), generowaną in situ solą diazoniową (BDS) lub kwasem fosforowym(V)). Przeprowadzone badania udowodniły, że zastosowane metody modyfikacji były efektywne i skutkowały wygenerowaniem dość znacznej kwasowości całkowitej próbek, wynikającej z wprowadzenia ugrupowań zawierających S, O i/lub P na powierzchnię TRGO. Wykazano, że kluczowy wpływ na przebieg procesu estryfikacji glicerolu za pomocą kwasu octowego ma rodzaj wprowadzonych ugrupowań powierzchniowych, tj. proces estryfikacji, najefektywniej zachodził w obecności materiałów z silnie kwasowymi grupami ($-SO_3H$). Potwierdzono, że próbka TRGO modyfikowana BDS pracowała najefektywniej we wspomnianym procesie (w związku wysoką zawartością grup sulfonowych) i nie traciła aktywności katalitycznej przynajmniej przez 4 cykle reakcyjne.

Proces eteryfikacji glicerolu za pomocą alkoholu tert-butylovego został omówiony w artykułach naukowych P2, P4 i P5. W pierwszym z nich (P2), w roli katalizatorów

zastosowano włókna węglowe, otrzymane laboratoryjnie w procesie CCVD z etylenu lub izobutanu, które następnie poddano sulfonowaniu różnymi czynnikami (H_2SO_4 lub BDS). Udowodniono, że modyfikacja za pomocą BDS jest bardziej skuteczną metodą wprowadzania ugrupowań zawierających siarkę do struktury CF niż modyfikacja kwasem siarkowym(VI). Co więcej, ujawniono, że zastosowanie etylenu skutkowało uzyskaniem próbki węglowej o większej podatności na funkcjonalizację niż w przypadku użycia izobutanu. Materiały modyfikowane BDS (o najwyższym stopniu funkcjonalizacji) pracowały najefektywniej w badanym procesie. Niemniej jednak, w związku z niejednorodną strukturą próbek (obecność włókien o różnych średnicach oraz obecność niewielkiej ilości nanorurek węglowych), nie było możliwe jednoznaczne określenie wpływu wyjściowego węgla na funkcjonalizację i aktywność w badanej reakcji.

W związku z powyższym w kolejnych etapach pracy do preparatyki katalizatorów użytecznych w procesie eteryfikacji glicerolu za pomocą alkoholu tert-butyłowego wykorzystano komercyjne nanorurki węglowe (CNT). Próbki te charakteryzowały się jednorodną strukturą, co ułatwiło ocenę uzyskanych wyników. Materiał wyjściowy funkcjonalizowano za pomocą H_2SO_4 lub generowanej in situ soli diazoniowej (BDS), a otrzymane wyniki przedstawiono w publikacjach P4 i P5. Podjęto również próbę zwiększenia podatności CNT na funkcjonalizację stosując wstępną obróbkę mechaniczną materiału (za pomocą młyna kulowego). Zastosowany zabieg pozytywnie wpłynął na efektywność wprowadzania siarki do struktury węgla, przy czym miało to związek z rozdrobnieniem wiązek CNT i łamaniem pojedynczych włókien, skutkującym wygenerowaniem nowych krawędzi zdolnych do funkcjonalizacji. Co więcej, włączenie glukozy do modyfikacji CNT za pomocą H_2SO_4 dodatkowo uskuteczniło funkcjonalizację, co wynikało z osadzenia węgla otrzymanego z glukozy na CNT, który działał jak „klej” dla grup funkcyjnych. Najbardziej efektywną metodą modyfikacji CNT okazało się zastosowanie BDS, skutkujące wprowadzeniem znacznej ilości siarki do struktury węgla w formie grup $-SO_3H$. W obecności najbardziej aktywnych próbek (wybranych CNT modyfikowanych BDS) uzyskano wyniki konwersji glicerolu oraz wydajności do pożądaných eterów tert-butyłowych przewyższające te uzyskane przy użyciu komercyjnego katalizatora (Amberlyst-15). Co istotne, próbki te nie traciły swojej aktywności przynajmniej przez kilka cykli reakcyjnych. Udowodniono, że grupy sulfonowe są kluczowe w procesie eteryfikacji glicerolu za pomocą alkoholu tert-butyłowego. Niemniej jednak obecność tlenowych

ugrupowań również miała pozytywny wpływ na przebieg reakcji, najprawdopodobniej wskutek zwiększenia hydrofilowości materiałów, ułatwiającej adsorpcję reagentów na powierzchni katalizatora.

Publikacja P3 dotyczyła preparatyki nowych katalizatorów na bazie węgla dedykowanych do zastosowania w procesie glicerolizy mocznika do węglanu glicerolu (GC). Opracowano układy składające się z tlenków wybranych metali (Ba, Cr, Mg i Zn) osadzonych na włóknach węglowych (CF) otrzymanych z gazu LPG w procesie CCVD. Wszystkie otrzymane katalizatory były aktywne w omawianym procesie konwersji glicerolu, jednak uzyskane wyniki katalityczne nieco różniły się pomiędzy próbkami. Wynikało to najprawdopodobniej z różnic w dystrybucji ugrupowań kwasowo-zasadowych w tych materiałach. Udowodniono również, że zastosowanie w reakcji utlenionego nośnika węglowego CF (samodzielnie) miało pozytywny wpływ na przebieg procesu, gdyż skutkowało znacznym zwiększeniem selektywności do GC w porównaniu z reakcją przeprowadzoną bez użycia katalizatora. Dla najefektywniej pracującej próbki ZnO/CF przeprowadzono optymalizację warunków reakcji. Zaprezentowano również dwa sposoby odprowadzania amoniaku (produkt uboczny) ze środowiska reakcyjnego, uwzględniając przepuszczanie gazu obojętnego (Ar) przez reaktor lub przez mieszaninę reakcyjną. Udowodniono, że zastosowanie tej drugiej metody znacząco ogranicza reakcje uboczne.