

KATALYTICKÁ OXIDACE UHLÍKATÝCH MATERIÁLŮ

VÁCLAV SLOVÁK

Katedra chemie, Vysoká škola báňská–Technická univerzita Ostrava, tř. 17. listopadu, 708 33 Ostrava-Poruba, e-mail: vaclav.slovak@vsb.cz

Došlo dne: 16.V.2000

Klíčová slova: katalytická oxidace, uhlíkaté materiály

Obsah

1. Úvod
2. Oxidace uhlíkatých materiálů bez minerálních příměsí
 - 2.1. Oxidace grafitu a diamantu
 - 2.2. Oxidace sazí a pyrolýzního uhlíku
3. Vliv anorganických sloučenin na oxidaci uhlíkatých materiálů
 - 3.1. Oxidace uhlí a koksu
 - 3.2. Vliv katalyzátorů na oxidaci uhlí a koksu
 - 3.3. Vliv katalyzátorů na oxidaci grafitu a sazí
4. Závěr

1. Úvod

V poslední době se zvyšuje zájem o problematiku katalyzované oxidace nebo oxidační pyrolýzy uhlíkatých látek. Vzhledem k různorodosti těchto materiálů je tento příspěvek orientován především na problematiku katalytické oxidace nejvýznamnějších zástupců – uhlí, koksu, sazí a grafitu.

Velký význam má výzkum vlivu katalyzátorů na oxidaci uhlí, neboť jeho energetické využití i některé metody jeho chemického zpracování jsou založeny na úplné nebo částečné oxidaci. Použití katalyzátorů umožňuje zvyšovat efektivitu spalování nebo řídit průběh oxidačně pyrolýzních reakcí. Na oxidaci koksu a jeho interakci se sloučeninami kovů je založena větší část hutnického průmyslu. Pochopení mechanismu této interakce mezi uhlíkatým a anorganickým materiálem má význam nejen při vlastní výrobě kovů, ale i při zpracování hutnických odpadů. Saze a jiné formy uhlíku vznikající pyrolýzou kapalných nebo plyných organických sloučenin mají rozsáhlé průmyslové použití. Jejich odolnost vůči oxidaci je obvykle jedna z jejich významných charakteristik. V některých případech jsou saze naopak nežádoucím faktorem a je nutné jejich odstranění. Katalytická oxidace je z tohoto pohledu rozšířenou metodou. Na druhé straně je grafit technický materiál, při jehož aplikaci je vysoká odolnost vůči oxidaci vyžadována. Její snížení vlivem nečistot vede k ekonomickým ztrátám případně až k haváriím.

Cílem tohoto příspěvku je podat přehled o katalytické oxidaci uhlí, koksu, sazí a grafitu. Aby bylo možné tuto

problematiku zevrubněji posoudit, je v příspěvku diskutována i oxidace uhlíkatých materiálů bez minerálních příměsí. Katalytická oxidace ani oxidace uhlíkatých materiálů zatím v tomto rozsahu přehledně zpracována nebyla, s výjimkou referátu¹ zabývajícího se pouze oxidací sazí.

2. Oxidace uhlíkatých materiálů bez minerálních příměsí

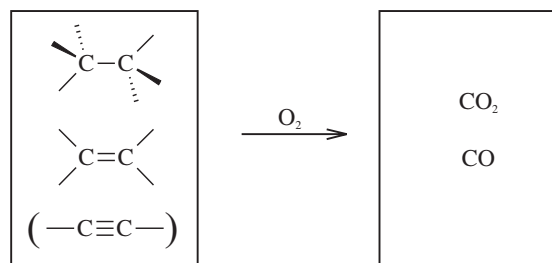
Za uhlíkaté látky lze považovat takové materiály, v nichž převažuje prvek uhlík. Vzhledem ke schopnosti uhlíku tvořit pevné vazby C–C je logické, že převažujícím typem vazeb v těchto materiálech jsou právě vazby uhlík–uhlík. Zjednodušíme-li úvahy o oxidaci uhlíkatých materiálů na jejich totální oxidaci kyslíkem, lze proces vystihnout schématem na obr. 1.

Jednoduché vazby uhlík–uhlík se vyskytují především v méně metamorfovaných fosilních palivech (ropa, rašelina, hnědé uhlí), v biomase a ve většině odpadních plastů. Výjimečné systémy C–C vazeb představují diamant a fullereny. Vazby C–C jsou odolné vůči iontovým činidlům, ale snadno podléhají radikálovým reakcím, ke kterým patří i oxidace molekulárním kyslíkem.

Vazby C=C se v uhlíkatých materiálech zřídka vyskytují jako izolované. Výjimku tvoří především skupina dienových polymerů (kaučuky). Izolované dvojné vazby představují centra, snadno podléhající reakcím s elektrofilními i radikálovými činidly. Častějším případem jsou konjugované systémy, především aromatické. Díky delokalizaci π -elektronů jsou velmi chemicky stálé, a tedy i odolné vůči oxidaci. Uhlíkaté aromatické systémy převažují u více metamorfovaných fosilních paliv (černé uhlí, antracit) a v produktech pyrolýzy uhlíkatých látek (polokoksy, koksy, dřevěné uhlí, saze). Dokonalým systémem kondenzovaných aromatických kruhů s největší mírou delokalizace π -elektronů je grafit.

Trojně vazby uhlík–uhlík se v běžných uhlíkatých materiálech prakticky nevyskytují díky jejich značné reaktivitě. Přesto mají význam v meziproduktech oxidačních a dehydrogenačních reakcí.

Hlavními produkty totální oxidace uhlíkatých látek jsou oxid uhelnatý a uhlíčitý. Jejich obsah závisí především na podmínkách oxidace (teplota, oxidační atmosféra), ale také na struktuře a složení uhlíkaté látky. Sledování obsahu těchto



Obr. 1. Schéma hlavního procesu při totální oxidaci uhlíkatých látek kyslíkem

oxidů v oxidačních produktech může přinést podstatné informace o mechanismu oxidace.

Uhlíkaté materiály lze z hlediska průběhu jejich oxidace rozdělit na

- krystalický uhlík (grafit a diamant),
- uhlíkaté látky bez minerálních příměsí (saze či různé formy amorfního uhlíku vznikající sekundární pyrolýzou),
- uhlíkaté látky obsahující minerální složky (uhlí, polokoks, koks, biomasa).

Oxidace grafitu a diamantu (kapitola 2.1.) má mimořádný význam pro pochopení oxidace všech ostatních uhlíkatých materiálů a rovněž její technický význam je nepopiratelný. Grafit je navíc často používán jako modelový systém pro studium vlivu aditiv na oxidaci uhlíkatých látek.

Uhlíkaté látky bez minerálních příměsí (kapitola 2.2.) obsahují kromě uhlíku i malá množství organicky vázaného vodíku, kyslíku, dusíku a síry. Společným znakem této skupiny látek je velmi nízký obsah popelovin; jejich reaktivita z hlediska oxidace je dána především strukturou uhlíkatého skeletu.

Při oxidaci uhlíkatých látek obsahujících minerální příměši (kapitola 3) probíhají již velmi komplexní procesy. Reaktivita těchto látek vůči oxidaci je výrazně ovlivněna především kvalitou a kvantitou anorganických příměsí, přičemž vliv struktury uhlíkatého skeletu je částečně potlačen.

Zvláštní skupinu uhlíkatých látek představují plasty. Podrobný rozbor jejich oxidace přesahuje rámec tohoto příspěvku.

2.1. Oxidace grafitu a diamantu

Přestože oxidace materiálů tvořených čistým uhlíkem se zdá být jednoduchým dějem popsatelem několika málo rovnicemi, skrývá tento proces mnohé nejasnosti a podrobný výzkum již přinesl mnohá překvapení.

Grafit je za běžných podmínek termodynamicky nejstabilnější modifikací uhlíku. Díky své elektrické vodivosti a vysoké chemické odolnosti je významným technickým materiálem.

Při studiu² interakce molekul kyslíku s povrchem grafitu bylo zjištěno, že i strukturně dokonalé povrchové vrstvy grafitu jsou vůči kyslíku velmi reaktivní. S kyslíkem reagují již za velmi nízkých teplot (173 K). Důvodem je skutečnost, že antivazebné molekulové orbitály kyslíku jsou schopny interakce s π -elektrony grafitu, jejichž hustota je u dokonalé struktury vysoká. Tato interakce umožňuje disociaci molekuly kyslíku a vzniklé atomární částice jsou tak reaktivní, že dojde k narušení povrchové struktury oxidací některého z uhlíkových atomů. Vytvořený defekt ve struktuře snižuje hustotu π -elektronů ve svém okolí a zabraňuje tak další oxidaci za nízkých teplot. Takto se velmi rychle reaktivní dokonalá struktura grafitu pasivuje a odolává další oxidaci až do vysokých teplot. Prvním krokem při vysokoteplotní oxidaci je pak odstranění pasivujících defektů. Struktura se zdokonaluje a je znovu schopna sorbovat molekuly kyslíku.

Poněkud v rozporu s těmito představami jsou závěry vyplývající ze studia³ změn měrného povrchu grafitu v průběhu oxidace při teplotách v rozsahu 600–800 K, při němž bylo zjištěno, že při nižších teplotách (623–693 K) měrný povrch grafitu prudce roste ještě při vyhoření 70 % hmotnosti vzorku. Naproti tomu při vyšších teplotách (713–793 K) měrný povrch grafitu na počátku oxidace roste jen zvolna a asi při vyhoření

50 % hmotnosti začíná klesat. Pozorované skutečnosti byly přiřčeny změnám v reaktivitě defektů ve struktuře grafitu a difuzi kyslíku a produktů oxidace. Při nižších teplotách napadá kyslík reaktivní místa struktury (hrany zrn, defekty na povrchu), ale nereaguje s plochami s dokonalou strukturou. Díky tomu dochází ke vzniku pórů v místech defektů, póry se postupně prohlubují, povrch roste, ale velikost částic se příliš nemění. Při vysoké teplotě mají molekuly kyslíku dostatečnou energii k napadení strukturně dokonalých ploch na povrchu zrn. Rychlost oxidace povrchu převažuje nad rychlostí difuze kyslíku do případných pórů, takže na vnitřním povrchu k oxidaci prakticky nedochází. Zrna se postupně zmenšují, celkový povrch tedy mírně roste a při vyšším stupni vyhoření klesá se zánikem zrn.

Jiný přístup ke studiu oxidace grafitu byl nedávno založen⁴ na bombardování nízkoenergetickými ionty, které vedlo k vytvoření umělých defektů s definovanou hloubkou a velikostí na vrstvách grafitu s dokonalou strukturou, a sledování jejich změn při oxidaci kyslíkem při teplotách okolo 800 K. Na základě identifikace různých typů adsorbovaného kyslíku a výpočtů se podařilo na atomární úrovni zdůvodnit rozdíly mezi anizotropní jednovrstevnou a izotropní vícevrstevnou oxidací grafitových vrstev. Autoři této studie později určili⁵ i kinetické parametry jedno- a vícevrstevné oxidace a věnovali se i vlivu typu strukturních defektů na průběh oxidace⁶.

Zajímavým příspěvkem ke studiu oxidace grafitu je počítačové modelování průběhu reakce založené na pravděpodobnosti reakce různých typů uhlíkových atomů⁷. Na základě této simulace byly interpretovány experimentálně pozorované rozdíly ve tvaru důlků vzniklých jednovrstevnou oxidací (kruhové a hexagonální tvary). Nepodařilo se však realisticky modelovat oxidaci probíhající současně na více vrstvách grafitu.

Porovnání oxidace grafitu a diamantu bylo provedeno v práci⁸. Oxidace diamantu je podobně jako u grafitu anizotropní a probíhá⁸ rychleji na rovinách (100) než na rovinách (111). Odolnost přírodního diamantu je srovnatelná se stabilitou grafitu. Vrstvy v syntetických diamantech však vykazují vyšší stabilitu díky vhodné orientaci krystalů ve vrstvách. Vzhledem ke značné stabilitě uhlíku ve stavu sp^3 začíná oxidace diamantu na místech obsahujících sp^2 uhlíky, tedy na hranách, zlomech a povrchových mřížkových poruchách.

2.2. Oxidace sazí a pyrolýzního uhlíku

Skupina uhlíkatých látek bez minerálních příměsí, kterou lze zjednodušeně pojmenovat jako saze, je tvořena především produkty pyrolýzy plyných nebo kapalných organických sloučenin nebo jejich směr. Přestože se v souvislosti s těmito látkami často hovoří o amorfním uhlíku, jedná se ve většině případů o formy mikrokrytalického grafitu. Společným znakem těchto látek je relativně velký povrch a mimořádné adsorpční schopnosti.

Vyčerpávající přehled různých přístupů k modelování vzniku a oxidace sazí byl zveřejněn Kennedym¹.

Kinetickými aspekty oxidace sazí se zabývali Gilot se spolupracovníky⁹. Izotermickými experimenty sledovali rychlost hoření sazí v závislosti na parciálním tlaku kyslíku a dospěli k závěru, že v oblasti teplot 900–1000 K dochází ke změně mechanismu oxidace. Pod touto teplotou je nejpomalejším dějem rychlost vlastní chemické reakce, která tak určuje cel-

kovou rychlost oxidace. Při vyšších teplotách se naopak řídícím dějem stává difuze kyslíku k povrchu sazí. Tato zjištění jsou v souladu i s jinými pracemi (viz např.¹⁰). Ve zmíněné práci⁹ byly rovněž sledovány změny specifického povrchu v závislosti na stupni vyhoření sazí. Výsledky se shodují s daty změřenými pro grafit³.

Kinetika oxidace sazí byla studována i dalšími autory¹¹. Ti sledovali dva různé typy sazí (dieselové a plamenové) a našli v obou případech prakticky shodné reakční řády vzhledem k uhlíku ($n_C = 0,7$) a kyslíku ($n_O = 1$). Byl také zjištěn výrazný vliv vody na oxidaci plamenových sazí, který se projevoval zvýšením reakčního řádu vzhledem k uhlíku a zvýšeným poměrem CO_2/CO v produktech.

Při studiu kinetiky¹² oxidace pyrolýzního uhlíku vznikajícího sekundární pyrolýzou směsí uhlí s různými aditivy byly identifikovány a popsány dvě formy uhlíku kineticky se lišící reakčním řádem vzhledem k uhlíku a tedy mechanismem jejich oxidace.

3. Vliv anorganických sloučenin na oxidaci uhlíkatých materiálů

3.1. Oxidace uhlí a koksu

Uhlí je heterogenní systém obsahující vedle aromatických makromolekul i nízkomolekulární organické a anorganické látky.

Při zahřívání uhlí v oxidační atmosféře probíhají dva následné procesy, které se vždy více či méně překrývají. V první fázi dochází k uvolňování těkavých složek a produktů pyrolýzy uhlí, které se pak homogenním mechanismem oxidují v plynné fázi. Tato první část oxidačního procesu je silně ovlivněna množstvím a kvalitou těkavých složek, porozitout a velikostí částic uhlí. Vliv přítomných minerálních složek se projevuje už v průběhu pyrolýzy. Kovové oxidy a soli jsou známými a používanými katalyzátory mnoha organických reakcí, z nichž reakce dehydrogenační, dehydratační, dekarboxylační a dekarboxylační mají v průběhu pyrolýzy velký význam. Obsah minerálních látek tedy bude mít značný vliv na složení těkavých produktů pyrolýzy a současně i na vlastnosti a strukturu uhlíkatého zbytku – polokoku.

Po odstranění těkavých složek a částečně už v jeho průběhu začíná docházet k postupné oxidaci vznikajícího polokoku. Oxidační reaktivita polokoku je značně ovlivněna přítomnými anorganickými sloučeninami. Se snižujícím se obsahem popelovin (demineralizované uhlí) je obvykle pozorovatelné zvýšení teploty hoření.

Z hlediska vlivu minerálů je oxidace koksu podobná oxidaci polokoku. I zde jde o heterogenní reakci, která je ovlivněna přítomnými sloučeninami kovů. Rozdíl ve struktuře uhlíkatého skeletu však u koksu posouvá všechny děje k vyšším teplotám.

Minerální látky obsažené v uhlí ovlivňují tedy oxidaci uhlí a koksu zdánlivě ve dvou stupních. V prvním stupni se účastní pyrolýzy, kde se podílejí na vzniku polokoku nebo koksu. Ve druhém stupni pak přímo katalyzují (příp. inhibují) heterogenní oxidační reakci pyrolýzního produktu. Pohlížíme-li však na pyrolýzu uhlí jako na parciální oxidaci, pak je zřejmé, že oba uvažované stupně působení minerálních látek mohou mít mnoho společného.

Z naznačených úvah nelze vyloučit ani samotný proces vzniku uhlí. Podle běžných představ o oxidaci a redukcii je uhlí produktem parciální oxidace původní rostlinné hmoty. Při tomto procesu rovněž asistovaly anorganické látky a zdá se velmi pravděpodobné, že kvalita dnešního uhlí je ovlivněna minerálními látkami přítomnými v průběhu jeho vzniku. Svědčí o tom i studie¹³, ve které byly sledovány vztahy mezi stupněm prouhelnění a chemickým a minerálním složením uhlí. Dále bylo poukázáno¹⁴ na propojení jednotlivých minerálních složek s konkrétními organickými složkami uhlí.

Při oxidaci směsí různých uhelných paliv dochází k silnému vzájemnému ovlivňování jednotlivých složek a jejich minerálních částí. Hoření složek ve směsi vykazuje odlišné parametry od jejich hoření samostatně, přičemž pro tyto změny neexistují dosud vhodné predikční modely. Komplikovanost sledování oxidace směsí uhlíkatých paliv byla doložena např. na směsi uhlí a grafitu¹⁵.

3.2. Vliv katalyzátorů na oxidaci uhlí a koksu

Hlavními důvody pro přidávání minerálních látek k energetickému uhlí jsou snížení emisí škodlivin a dokonalejší spalení paliva.

Posuzování vlivu aditiv na kinetiku oxidace uhlí a koksu je komplikováno již přítomnými anorganickými složkami, jejichž působení překrývá sledovaný vliv aditiv. Běžně se proto pro studium katalytických efektů používají definovanější uhlíkaté materiály (grafit, saze). Pro modelování oxidace koksu byl navržen pyren¹⁶.

Vlivem minerálů přítomných v uhlí a aditiv na energetiku spalování se zabývá práce¹⁷. Autoři prokázali značné energetické ztráty v průběhu spalování způsobené endotermickými rozklady anorganických příměsí.

Běžnými látkami přidávanými k uhlí z důvodů snížení emisí oxidu siřičitého jsou vápenaté a hořečnaté sloučeniny. Vlivem těchto látek na emise a rychlost či teplotu spalování se zabývá několik prací^{18,19}. Při studiu¹⁸ vlivu impregnace uhlí octanem vápenatým a hořečnatým na teplotu hoření uhelné částice a na obsah oxidu siřičitého a oxidu dusíku v plynných produktech bylo zjištěno, že přítomnost těchto solí zvyšuje teplotu hoření, mírně zvyšuje obsah oxidů dusíku a razantně snižuje obsah SO_2 . Naproti tomu¹⁹ přítomnost síranu, uhličitanu nebo oxidu vápenatého podstatně zvyšuje rychlost oxidace polokoku. Tato katalytická aktivita roste v řadě $CaCO_3 < CaSO_4 \ll CaO$.

Množství prací bylo věnováno katalytickému vlivu sloučenin alkalických kovů, které tvoří podstatnou část anorganické složky uhlí. Tak bylo zjištěno²⁰, že uhličitany a chloridy, příp. jejich směsi urychlují rozklad uhlí na vzduchu, v dusíku i v oxidu uhličitém a zvyšují podíl oxidu uhelnatého v produktech. Nejvýraznější efekt vykazoval uhličitán lithný. Směsi solí měly většinou výraznější vliv než čisté látky.

Vliv uhličitánu draselného na hoření polokoku a antracitu byl sledován Wagnerem a Muhlenem²¹, kteří pro účinek K_2CO_3 na teplotu vznícení uhlí navrhli mechanismus podobný mechanismu působení této látky při zplyňování uhlí²². Autoři předpokládají hydrolýzu uhličitánu vlivem vlhkosti na hydroxid, jehož nízká teplota tání umožňuje rychlou distribuci katalyzátoru po povrchu částice uhlí. Ve sledu reakcí, které

pak vedou k oxidaci uhlí, vystupuje jako intermediát i kovový draslík.

Studium²³ vlivu loužení v roztavených alkalických hydroxidech na hoření černého uhlí a antracitu ukázalo, že teplota hoření černého uhlí nebyla působením roztavených alkálií prakticky ovlivněna. U antracitu však byl pozorován velmi výrazný efekt, neboť jeho teplota hoření se snížila o 150–200 K. Ze studia vyplývá, že zvýšená reaktivita louženého antracitu je způsobena spíše fyzikálními změnami na povrchu částic než chemickými vlivy.

Zajímavý příspěvek představuje studium oxidace aduktu vzniklého redukcí uhlí kovovým draslíkem²⁴ provedenou s cílem zvýšit obsah rozpustných organických složek v uhlí. I zde draslík usnadňuje oxidaci uhlí vzdušným kyslíkem, přičemž KO_2 je navržen jako meziprodukt reakce.

Známymi katalyzátory oxidačních reakcí organických látek jsou sloučeniny přechodných kovů. Pokud jde o vliv různých kovových solí na oxidaci hnědého uhlí²⁵, největší vliv vykazovaly soli mědnaté. Již v minimálním množství (0,4 mmol $\text{Cu}^{2+} \text{ g}^{-1}$) způsobují značné zvýšení reaktivity a snížení teploty hoření o 125 K. Žádný výrazný vliv aniontů nebyl pozorován.

Široká skupina solí kovů byla z hlediska jejich katalytického efektu na oxidaci polokoxu z pyrolýzy odpadních plastů zkoumána Molinem a Parejou²⁶. Nejsilnější katalytický účinek byl pozorován u solí sodných a mědnatých. Při sledování vlivu aniontů v sodných solích vykazovaly největší aktivitu octan sodný a hydroxid sodný, menší vliv pak měly uhličitán a dusičnan sodný. Chlorid sodný měl inhibiční účinek, který se projevil při teplotách nad 800 K. Dihydrogenfosforečnan sodný se při nižších teplotách projevoval jako inhibitor, při vyšších teplotách pak překvapivě reakci urychloval.

Katalytický účinek na oxidaci uhlí a koxu mají i mnohé oxidy kovů. Silný vliv oxidu olovnatého na oxidaci koxu²⁷ lze přičíst tomu, že v jeho přítomnosti dochází ke snížení aktivační energie oxidace. Podobně byl prokázán katalytický vliv aditiv (směs MgO , Fe_2O_3 , MnO , Al_2O_3 , SiO_2 a B_2O_3) na oxidaci uhlí a grafitu²⁸. Pokus o posouzení vlivu aditiv na kinetické parametry procesu neposkytl příliš věrohodné výsledky (např. reakční řád oxidace grafitu vzhledem k uhlíku $n_c = 6$).

Často používanými katalyzátory dehydrogenačních i hydrogenačních reakcí jsou Lewisovy kyseliny (např. ZnCl_2 , AlCl_3). Při studiu chloridu železitého jako katalyzátoru pyrolýzy černouhelné smoly při výrobě sorbentů na bázi aktivního uhlí²⁹ byl v rámci vysvětlení mechanismu jeho působení zdůrazněn význam schopnosti soli přejít do kapalného nebo plynného stavu před vlastním začátkem pyrolýzy.

Katalytický vliv iontů d- (Fe, Zn, Ni) i p-prvků (Sn, Pb) na hydrogenační zkapalňování uhlí byl prokázán již v práci Rogerse³⁰.

V poslední době se objevují práce, které poukazují na souvislost katalytické aktivity při oxidačně dehydrogenačních reakcích s acidobazickými vlastnostmi látek (např. cit.³¹).

3.3. Vliv katalyzátorů na oxidaci grafitu a sazí

Grafit a saze (mikrokryсталická forma grafitu) jsou téměř ideálními materiály pro studium katalytických efektů. Struktura grafitu je dobře popsána a umožňuje matematické mode-

lování procesů probíhajících na jeho povrchu (např. cit.⁷), včetně zahrnutí vlivu cizích atomů. Ukázkou teoretického matematického pohledu na interakci grafitu s jinými prvky je studie³², ve které autoři na základě modelování odůvodnili inhibiční vliv boru při oxidaci grafitu.

Přes tuto zdánlivou jednoduchost materiálu a přístupnost modelování jeho vlastností nebyla dosud zpracována obecná teorie o mechanismu katalytického působení kovů na oxidaci grafitických materiálů, která by dokázala vysvětlit všechny experimentálně pozorované vlivy. Důvod této absence zřejmě není v problémech se strukturou grafitu, ale v různorodosti používaných katalyzátorů. Pokud omezíme úvahy na katalyzátory na bázi anorganických sloučenin, pak jejich katalytický vliv je ovlivněn minimálně následujícími skutečnostmi:

- vlastnostmi kationtů (druh, oxidační číslo, vaznost a prostorové uspořádání vazeb),
- vlastnostmi aniontů příp. elektroneutrálních ligandů (druh, počet, oxidačně redukční vlastnosti),
- vlastnostmi sloučeniny jako celku (teplota tání, varu nebo rozkladu, možnost sublimace, acidobazické vlastnosti, polarita vazeb),
- vlastnostmi produktů vzniklých termickým rozkladem katalyzátoru nebo jeho interakcí s uhlíkem.

Při vlastním experimentálním studiu se k nim přidávají vlivy způsobené uspořádáním experimentu:

- způsobem aplikace (impregnace, adsorpce, mechanické mísení),
- množstvím katalyzátoru (publikovaná data pokrývají rozsah od stopových množství až po výrazný přebytek katalyzátoru),
- oxidačním prostředím a jeho parametry (vzduch, kyslík, vodní pára, CO_2 , oxidace v roztoku nebo tavenině, ...),
- obecným experimentálním uspořádáním (izotermické či neizotermické měření, celkové množství oxidované směsi, ředění inertním materiálem, ...).

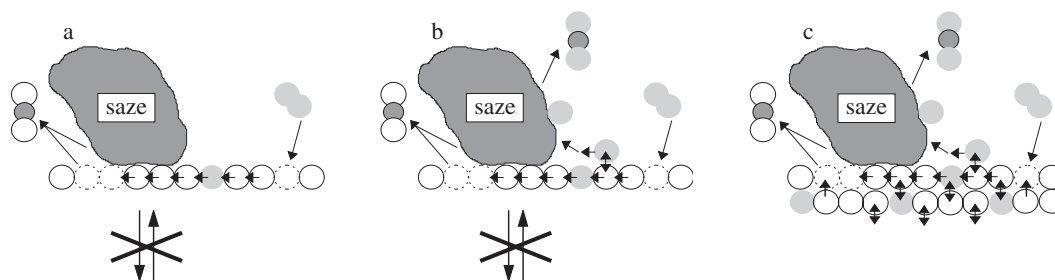
Pokusy vysvětlit mechanismus katalyzované oxidace grafitu nebo sazí se obvykle omezují na úzkou skupinu katalyzátorů.

Na atomární úrovni (elektronovou mikroskopií) byl sledován vliv kovových katalyzátorů na oxidaci vysoce uspořádaného pyrolytického grafitu³³. Autoři bombardovali povrch grafitu cesnými ionty a pozorovali vznik důlků ve vrchních vrstvách grafitu během oxidace kyslíkem. Zjistili, že oxidace vrstev začíná právě v okolí kladně nabitých iontů cesia, což připsali zvýšení hustoty π -elektronů, které jsou kladným iontem přitahovány. Místa se zvýšenou elektronovou hustotou umožňují snadnější adsorpci a následnou disociaci molekul kyslíku.

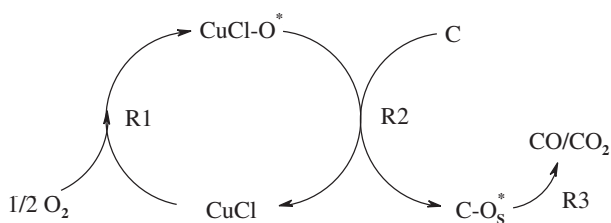
Při studiu vlivu oxidů vanadu, železa a olova na oxidaci grafitu¹⁰ byl největší katalytický efekt pozorován s V_2O_5 , největší změnu aktivační energie oxidace však způsobil PbO . Autoři předpokládají, že V_2O_5 pouze urychluje reakci, zatímco PbO mění zásadně reakční cestu. Přesto pro vliv obou oxidů navrhuje podobné mechanismy založené na vzniku vazeb kov–kyslík–uhlík, kde kovový oxid působí jako přenašeč kyslíku. Výraznější katalytický vliv oxidu železitého nebyl pozorován.

Vliv řady kovových oxidů na oxidaci sazí byl sledován pomocí izotopicky značeného kyslíku³⁴. Studium vedlo k návrhu tří typů mechanismu oxidace sazí v přítomnosti oxidů kovů (obr. 2).

Experimentálně bylo prokázáno, že na oxidaci sazí se



Obr. 2. Mechanismy oxidace sazí na povrchu oxidového katalyzátoru³⁴; ○ mezera v kryst. mřížce, ○ kyslík – kryst. mřížka oxidu, ○ kyslík – atmosféra, ● uhlík



Obr. 3. Mechanismus katalytického působení CuCl (převzato z cit.³⁶)

v případě Fe_2O_3 a Co_3O_4 podílí především kyslík vázaný v pohyblivé povrchové vrstvě oxidu (obr. 2a). Na rozhraní saze–katalyzátor dochází k vlastní reakci, vzniká CO/CO_2 a v povrchové vrstvě katalyzátoru vznikají mezery. Tyto mezery jsou pak zaplněny kyslíkem z plynné fáze, jehož přítomnost je pro tento mechanismus nutná.

Při oxidaci sazí v přítomnosti Cr_2O_3 se uplatňuje i kyslík adsorbovaný na povrchu katalyzátoru, který není součástí krystalové mřížky oxidu (obr. 2 b). Tento kyslík přechází z povrchu oxidu na povrch sazí za vzniku povrchových kyslíkatých sloučenin uvolňujících se pak ve formě CO nebo CO_2 .

U oxidů MoO_3 , V_2O_5 a směsného K_2MoO_4 byl zjištěn stejný mechanismus jako u Cr_2O_3 doplněný o možnost výměny kyslíkových atomů mezi povrchovou vrstvou a vnitřním objemem katalyzátoru (obr. 2c). Tento mechanismus může jako jediný probíhat i bez přítomnosti kyslíku v plynné fázi a představuje karboredukci oxidu.

Rozsáhlé studium katalyzátorů pro spalování sazí vznikajících v dieselových motorech bylo provedeno Moulignem se spolupracovníky^{35–39}. Z výsledků získaných pro oxidy kovů³⁵ vyplývá důležitost těsného kontaktu mezi katalyzátorem a sazemí (podrobná analýza viz cit.³⁷). Při dostatečném styku vykazuje katalytické účinky většina oxidů kovů. Při jeho ztrátě si však katalytickou aktivitu zachovávají pouze oxidy, u kterých je umožněna mobilita při teplotách oxidace (tání, sublimace nebo var samotných oxidů nebo produktů jejich reakce s uhlíkem nebo vlhkostí). Při zachování kontaktu bylo stanoveno následující pořadí oxidů podle klesajícího katalytického účinku: PbO , Co_3O_4 , V_2O_5 , MoO_3 , Fe_2O_3 , La_2O_3 , MnO_2 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , CaO , CuO , Ag_2O , NiO a Cr_2O_3 . Při rozšíření studia na chloridy a chlorid-oxidy kovů³⁶ se ukázalo, že přítomnost chloru silně zvyšuje katalytickou aktivitu ve srovnání s oxidy, přestože chlor je známým inhibítoem hoření. Mezi chloridy a chlorid-oxidy vynikaly svou katalytickou aktivitou sloučeniny mědné, měďnaté a olovnaté. U sloučenin mědi

bylo prokázáno, že účinnou látkou je ve všech případech chlorid mědný, na který jsou během oxidace ostatní látky převedeny. Předpokládaný mechanismus působení CuCl při oxidaci uhlíku je na obr. 3.

Prvním krokem oxidace v přítomnosti CuCl je aktivace kyslíku na povrchu CuCl (obr. 3 – reakce R1). Aktivovaný kyslík je přenesen na povrch sazí (obr. 3 – R2) za vzniku povrchových kyslíkatých sloučenin $\text{C}-\text{O}_s^*$. Jejich rozpadem se uvolňuje CO a CO_2 (obr. 3 – R3).

Pro sloučeniny olova žádný podobný společný faktor nalezen nebyl. Při testování³⁸ katalyzátorů na bázi chloridů mědi na oxidových nosičích však bylo zjištěno, že tyto komplexy díky těkavosti chloridů rychle ztrácejí část své aktivity. Vzhledem k předpokládané souvislosti aktivity katalyzátoru s jeho mobilitou při teplotách oxidace byly studovány eutektické směsi solí s oxidy³⁹. Směsi $\text{Cs}_2\text{MoO}_4-\text{V}_2\text{O}_5$ a $\text{CsVO}_3-\text{MoO}_3$ vykazovaly vysokou katalytickou aktivitu při teplotách převyšujících jejich teplotou tání. Na druhou stranu směs KVO_3-KCl silně ovlivňovala oxidaci sazí i pod teplotou tání.

Kritický pohled na použití katalyzátorů obsahujících chlor z hlediska vzniku polychlorovaných aromatických sloučenin byl zveřejněn Luijkem a spolupracovníky⁴⁰. Měď se chová jako katalyzátor nejen oxidačních, ale i chloračních reakcí, čímž přispívá ke vzniku stabilních chlorovaných polyaromatických fragmentů. Ty jsou prekursory polychlorovaných aromatických sloučenin v plynných produktech.

4. Závěr

Z uvedeného přehledu je zřejmá komplexnost problematiky katalytické oxidace uhlíkatých materiálů a široké možnosti volby přístupů k jejímu řešení. Nezodpovězené otázky leží v celé oblasti popsaného problému, od relativně jednoduché oxidace grafitu až po mechanismus působení katalyzátorů při oxidačních nebo pyrolytických reakcích.

Současné metody umožňují studium oxidace čistých uhlíkatých látek zaměřit na popis interakce kyslíku s povrchem uhlíkatého materiálu na atomární úrovni. V této oblasti přináší zajímavé výsledky i matematické modelování oxidačních procesů.

Výzkum aditiv používaných při energetickém využití fosilních paliv se zaměřuje na hledání látek umožňujících snížit teplotu hoření při současném dokonalém spálení paliva a snížit obsah oxidu siřičitého a oxidů dusíku v plynných produktech.

Významným směrem je studium katalyzátorů usnadňujících oxidaci sazí a jiných forem pyrolyzního uhlíku s cílem

nalézt katalyzátor s dostatečnou a přitom dlouhodobou účinností.

Značná část prací se v současnosti věnuje i studiu interakce uhlíkatých materiálů s oxidy kovů. To má význam nejen v oblasti katalytické oxidace uhlíkatých látek, ale i pro pochopení mechanismu redukce těchto oxidů uhlíkem.

Obecné pochopení interakce mezi organickými a anorganickými složkami v průběhu oxidace má klíčový význam pro ekonomicky a ekologicky přijatelné využívání přírodních surovin stejně jako pro zpracování široké skupiny odpadů. Nezanedbatelné jsou i možnosti v oblasti přípravy nových technických materiálů.

Tato práce vznikla za podpory Grantové Agentury ČR, číslo projektu 105/00/1698.

LITERATURA

- Kennedy I. M.: Prog. Energy Combust. Sci. 23, 95 (1997).
- Schlogl R., Loose G., Wesemann M.: Solid State Ionics 43, 183 (1990).
- Cascarini de Torre L. E., Llanos J. L., Bottani E. J.: Carbon 29, 1051 (1991).
- Lee S. M., Lee Y. H., Hwang Y. G., Hahn J. R., Kang H.: Phys. Rev. Lett. 82, 217 (1999).
- Hahn J. R., Kang H., Lee S. M., Lee Y. H.: J. Phys. Chem. B 103, 9944 (1999).
- Hahn J. R., Kang H.: J. Vac. Sci. Technol., A 17, 1606 (1999).
- Stevens F., Beebe T. P.: Comput. Chem. 23, 175 (1999).
- Joshi A., Nimmagadda R., Herrington J.: J. Vac. Sci. Technol., A 8, 2137 (1990).
- Gilot P., Bonnefoy F., Marcuccilli F., Prado G.: Combust. Flame 95, 87 (1993).
- Allen G. C., Paul M.: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 91, 3717 (1995).
- Neeft J. P. A., Nijhuis T. X., Smakman E., Makkee M., Moulijn J. A.: Fuel 76, 1129 (1997).
- Slovák V., Kříž V.: Sborník mezinárodní konference k 85. výročí narození prof. Josefa Přibyla, DrSc., Beskydy 2000, str. 67.
- Vassilev S. V., Kitani K., Vassileva C. G.: Fuel 75, 1537 (1996).
- Pusz S., Krzton A., Komraus J. L., Martinez-Tarazona M. R., Martinez-Alonzo A., Tascon J. M. D.: Int. J. Coal Geol. 33, 369 (1997).
- Leško J., Slovák V., Roubíček V.: Sborník konference Aprochem 98, Milovy 1998, str. 414.
- Moljord K., Magnoux P., Guisnet M.: Catal. Lett. 28, 53 (1994).
- Shirazi A. R., Bortin O., Lindqvist O.: Fuel 74, 247 (1995).
- Atal A., Steciak J., Levendis Y. A.: Fuel 74, 495 (1995).
- Gopalakrishnan R., Fullwood M. J., Bartholomew C. H.: Energy Fuels 8, 984 (1994).
- Serageldin M. A., Pan W.-P.: Thermochim. Acta 76, 145 (1984).
- Wagner R., Muhlen H.-J.: Fuel 68, 251 (1989).
- Schumacher W., Muhlen H.-J., van Heek K. H., Juntgen H.: Fuel 65, 1360 (1986).
- Lee S., Shon E., Park S.: Proceedings 12th Annual Pittsburgh Coal Conference, Pittsburg 1995, str. 499.
- Nosyrev I. E., Stefanova M., Marinov S., Lazarov L.: Khim. Tverd. Top. 26, 57 (1992).
- Pong T. K., Harris I. J.: J. Inst. Energy, 383 (1984).
- Molina S., Pareja P.: Waste Manage. 14, 531 (1994).
- Vallová S., Slovák V., Leško J.: Sborník 27. mezinárodní konference SSCHI, Tatranské Matliare 2000.
- Zhang L.-M., Tan Z.-C., Wang S.-D., Wu D.-Y.: Thermochim. Acta 299, 13 (1997).
- Boudou J. P., Begin D., Alain E., Furdin G., Mareche J. F., Albinia A.: Fuel 77, 601 (1998).
- Rogers D. E.: Fuel 63, 1610 (1984).
- Moriceau P., Lebouteiller A., Bordes E., Courtine P.: Phys. Chem. Chem. Phys. 1, 5735 (1999).
- Wang Q., Ma X.-L., Chen L.-Q., Cermignani W., Pantano C. G.: Carbon 35, 307 (1997).
- Hahn J. R.: Surf. Sci. 423, L216 (1999).
- Mul G., Kapteijn F., Doornkamp C., Moulijn J. A.: J. Catal. 179, 258 (1998).
- Neeft J. P. A., Makkee M., Moulijn J. A.: Appl. Catal., B 8, 57 (1996).
- Mul G., Kapteijn F., Moulijn J. A.: Appl. Catal., B 12, 33 (1997).
- Neeft J. P. A., van Pruijsen O. P., Makkee M., Moulijn J. A.: Appl. Catal., B 12, 21 (1997).
- Neeft J. P. A., Schipper W., Mul G., Makkee M., Moulijn J. A.: Appl. Catal., B 11, 365 (1997).
- Jelles S. J., van Setten B. A. A. L., Makkee M., Moulijn J. A.: Appl. Catal., B 21, 35 (1999).
- Luijk R., Dorland C., Kapteijn F., Govers H. A. J.: Fuel 72, 343 (1993).

V. Slovák (Department of Chemistry, Technical University of Ostrava, Ostrava-Poruba): **Catalytic Oxidation of Carbonaceous Materials**

The current research on oxidation of carbonaceous materials is primarily aimed at detailed understanding the mechanism of interaction of carbon with oxygen and at studies of the influence of inorganic substances on the process. Oxidation of graphite as a model compound with oxygen is a complex process, the interpretation of which is still contradictory, above all in the field of an influence of structure arrangement on the oxidation reactivity. Studies of soot oxidation has been recently focused on determination of the process kinetics and searching for substances lowering the soot combustion temperature. As catalysts, oxides and inorganic salts of metals are investigated. The study of catalytic oxidation of coal and coke, containing both organic and inorganic substances, is complicated. The research is aimed at common substances in ashes and at substances used as additives to coal and coke used as energy sources. Attention is also paid to coal pyrolysis and its potential affecting by various catalysts.