

MARTA NIEMCZYK-WRZESZCZ, PIOTR MICHORCZYK*

WŁAŚCIWOŚCI KATALITYCZNE CR/SBA-1 W PROCESIE ODWODORNIENIA PROPANU DO PROPENU W OBECNOŚCI CO₂ – WPŁYW TEKSTURY I POWIERZCHNI WŁAŚCIWEJ NOŚNIKA

CATALYTIC PERFORMANCE OF CR/SBA-1 IN THE DEHYDROGENATION OF PROPANE TO PROPENE IN THE PRESENCE OF CO₂ – AN EFFECT OF TEXTURE AND SPECIFIC SURFACE AREA OF SUPPORT

Streszczenie

Na bazie materiałów SBA-1 otrzymano serie katalizatorów chromowych zawierających 5% mas. Cr. Katalizatory scharakteryzowano różnymi metodami fizykochemicznymi. Aktywność katalityczną układów zbadano w procesie odwodornienia propanu do propenu w obecności CO₂. Badania wykazały, że aktywność badanych katalizatorów rośnie ze wzrostem powierzchni właściwej nośnika SBA-1. Z kolei tekstura ma niewielki wpływ na właściwości katalityczne (objętość porów i ich średni wymiar).

Słowa kluczowe: katalizatory chromowe, SBA-1, odwodornienie, propen, ditlenek węgla

Abstract

On the basis of the SBA-1 materials, series of chromium catalysts containing 5wt% Cr were obtained. The catalysts were characterized by various physicochemical techniques. The catalytic performance was investigated in the dehydrogenation of propane process in the presence of CO₂. Studies have shown that the catalytic activity increases with the increase of specific surface area of support. The total pore volume and pore size (texture) of the support have insignificant influence on the catalytic properties.

Keywords: chromium catalysts, SBA-1, dehydrogenation, propene, carbon dioxide

* Dr inż. Piotr Michorczyk, mgr inż. Marta Niemczyk-Wrzeszcz, Instytut Chemii i Technologii Organicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Propen jest jednym z najszerzej stosowanych alkenów w praktyce przemysłowej. Powodem tak dużego zapotrzebowania na propen jest szeroki wachlarz jego zastosowań. Przede wszystkim jest monomerem w przemyśle polimerowym oraz substratem w syntezie ważnych półproduktów, np. izopropanolu, izopropylobenzenu, tlenku propenu [1, 2].

Aktualnie głównymi źródłami propenu są piroliza olefinowa i kraking katalityczny [3–5]. Ciągłe rosnące zapotrzebowanie na propen powoduje, że instalacje te przestają zaspokajać potrzeby rynku. Obserwuje się więc wzrost zainteresowania procesami, w których głównym otrzymywanym produktem jest propen, jak np. kometateza, odwodornienie propanu czy procesy bazujące na metanolu (MTO-Methanol-To-Olefines i MTP- Methanol-To-Propene) [2, 6, 7].

Rosnące zapotrzebowanie na propen wymusza również badania o charakterze podstawowym, których celem jest opracowanie nowych metod jego otrzymywania z alternatywnych surowców oraz poprawa wydajności propenu w obecnie stosowanych technologiach.

Katalityczne odwodornienie propanu w obecności CO_2 rozważane jest jako modyfikacja tradycyjnego procesu odwodornienia. Dodatek CO_2 nie tylko obniża prężność cząstkową reagentów, ale także wiąże powstały w reakcji wodór, powodując tym samym przesunięcie równowagi reakcji odwodornienia w kierunku produktów (wiązanie wodoru w reakcji RWGS: $\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$). Dodatkowo reutlenia on zredukowaną powierzchnię katalizatora, bierze udział w reakcji zgazowania depozytu węglowego ($\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$), a także jest nośnikiem ciepła w tym endotermicznym procesie. Ponadto w reakcji odwodornienia z CO_2 powstaje mieszanina CO i H_2 , czyli gaz syntezowy, cenny substrat wielu procesów [7–10].

Stosowanie CO_2 w procesie odwodornienia wymaga jednak znalezienia aktywnego i selektywnego katalizatora. Jak dotąd najlepsze wyniki uzyskano dla katalizatorów chromowych. Badania takich układów wykazały, że aktywne tlenki chromu naniesione na różne nośniki w obecności CO_2 wykazują odmienne właściwości katalityczne [5, 8, 11].

Nową grupą materiałów będących obecnie w sferze badań jako nośniki katalityczne w procesie odwodornienia propanu do propenu są materiały mezoporowate krzemionkowe, np. SBA-1. Należą one do grupy materiałów kubicznych posiadających połączone, otwarte kanały zorientowane w trzech kierunkach. Charakteryzują się bardzo dużą powierzchnią właściwą powyżej $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, a także większą wytrzymałością mechaniczną niż materiały mezoporowate o budowie heksagonalnej np. MCM-41, SBA-3 [7, 12].

Celem niniejszej pracy jest zbadanie właściwości katalitycznych tlenku chromu naniesionego na mezoporowate nośniki SBA-1, które otrzymano, stosując jako surfaktanty IV-rzędowe sole amoniowe (Bromki N,N,N-trietylo-N-alkilamoniowe) zawierające łańcuch alkilowy (hydrofobowy) o liczbie atomów węgla od C_{14} do C_{18} .

2. Metodyka badań

2.1. Preparatyka katalizatorów

Środki powierzchniowo czynne stosowane jako szablony kształtotwórcze do syntezy materiałów SBA-1 otrzymano na podstawie zmodyfikowanej procedury opisanej przez Kima i Ryoo w pracy [13]. W tym celu zmieszano ze sobą 0,088 mola trietyloaminy, 0,17 mola

bromku alkilowego, 250 cm³ etanolu. Wrzącą mieszaninę ogrzewano przez 72 h pod chłodnicą zwrotną. Następnie całość odparowano do sucha, produkt oczyszczono poprzez wysolenie z roztworu chloroformu za pomocą octanu etylu. Do syntezy kolejnych surfaktantów zastosowano bromki: 1-bromotetradekanu (Alfa-Aesar, 97%) i 1-bromoheksadekanu (Aldrich, 97%), 1-bromooktadekanu (Aldrich, 96%).

Nośniki SBA-1 syntezowane były według przepisu Hartmana i współbadaczy [14]. Przebieg syntezy był następujący: 9,4–10,6 g surfaktantu zmieszano z 566 cm³ kwasu solnego i 1157 cm³ wody destylowanej. Mieszaninę schłodzono do temperatury 273 K, a następnie dodano 27,9 cm³ TEOS. Całość mieszano przez 5 h w temperaturze 273 K, poczym całość szybko ogrzano (w czasie 0,5 h) do temperatury 373 K, którą utrzymywano przez 1 h celem utrwalenia struktury kubicznej materiału. Powstały biały osad odsączono i suszono w temperaturze 337 K przez 12 h. Wysuszony materiał poddano procesowi kalcynacji w atmosferze powietrza. Każdorazowo próbkę ogrzewano z narostem 1 K/min do finalnej temperatury 823 K, którą utrzymywano przez 10 h.

Układy chromowe na bazie materiałów mezoporowatych otrzymano stosując metodę impregnacji pierwszej wilgotności [15]. W tym celu 1 g materiału SBA-1 impregnowano 4 cm³ roztworu Cr(NO₃)₃ o tak dobranym stężeniu, że po kalcynacji nominalna zawartość chromu we wszystkich materiałach wynosiła 5% mas. Każdorazowo po impregnacji materiały suszono, a następnie kalcynowano w temperaturze 823 K. Otrzymane katalizatory oznaczono w następujący sposób: 5Cr/SBA-1t, 5Cr/SBA-1h i 5Cr/SBA-1o, gdzie pierwsza cyfra i ostatnia litera w zapisie oznaczają odpowiednio procentową zawartość chromu i bromek alkilowy użyty do syntezy surfaktantu¹.

2.2. Badania katalityczne

Proces odwodornienia prowadzony był metodą ciągłą w kwarcowym mikroreaktorze przepływowym pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 823 K. Produkty analizowano *on-line* stosując chromatograf gazowy GC Agilent 6890N, który wyposażony był w dwie kolumny pakowane (Hayesep Q i sita molekularne 5A) oraz detektor TCD. Surowcem była mieszanka gazowa o składzie molowym: CO₂/C₃H₈/He = 5/1/9. Całkowite objętościowe natężenie przepływu wynosiło 30 cm³/minutę. Masa katalizatora wynosiła 200 mg, a wielkość ziaren mieściła się w zakresie 0,2–0,3 mm. Każdorazowo przed procesem katalizator odgazowywano w przepływie suchego helu przez 30 min w temperaturze 823 K.

Stopień konwersji propanu (C), wydajność propenu (Y) oraz selektywności do węglowodorów uzyskane w procesie odwodornienia propanu w obecności CO₂ (S_i) obliczono na podstawie poniżej przedstawionych ogólnych równaniach:

$$C = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{a_i}{a_s} n_i}{\sum_{i=1}^N \frac{a_i}{a_s} n_i + n_s} \cdot 100\% \quad S_i = \frac{\left(\frac{a_i}{a_s}\right) \cdot n_i}{\sum_{i=1}^N \frac{a_i}{a_s} n_i + n_s} \cdot 100\% \quad Y = \frac{\left(\frac{a_i}{a_s}\right) \cdot n_i}{\sum_{i=1}^N \frac{a_i}{a_s} n_i + n_s} \cdot 100\%$$

¹ t – bromek N,N,N-trietylo-N-tetradecyloamoniowy, h – bromek N,N,N-trietylo-N-heksadecyloamoniowy, o – bromek N,N,N-trietylo-N-oktadecyloamoniowy.

gdzie:

- N – liczba produktów,
- a_i – liczba atomów węgla w cząsteczce produktu i ,
- a_s – liczba atomów węgla w cząsteczce substratu s ,
- n_i – liczba cząsteczek produktu i ,
- n_s – liczba cząsteczek nieprzereagowanego substratu.

W obliczeniach nie uwzględniono tworzącego się w trakcie procesu depozytu węglowego, który oznaczono w próbkach katalizatorów po procesie. Wyniki oznaczeń wskazują, że masa propanu, który przereagował do depozytu węglowego, nie przekracza 0,5% wprowadzonego do reaktora w trakcie procesu.

2.3. Badania fizykochemiczne

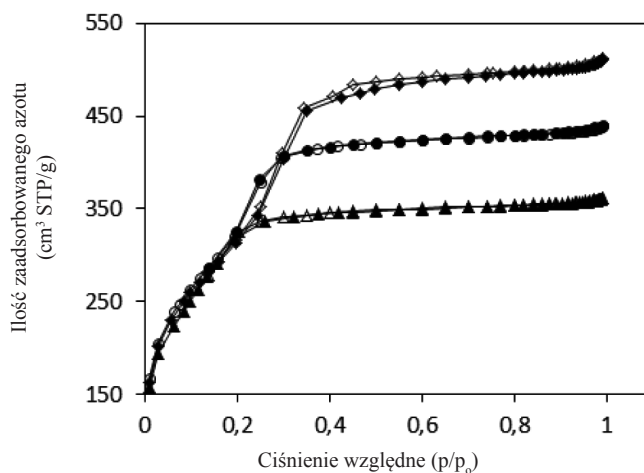
Pomiary niskotemperaturowej adsorpcji azotu przeprowadzono w temperaturze 77 K stosując aparat ASAP 2020 firmy Micromeritics. Powierzchnię właściwą materiałów SBA-1 wyznaczono metodą BET. Pomiary wykonano w zakresie ciśnień względnych $P/P_o = 0,05 - 0,15$. Rozkład porów w materiale SBA-1 został obliczony za pomocą metody BJH z krzywej desorpcji. Objętość porów została określona na podstawie objętości zaadsorbowanego azotu przy ciśnieniu względnym w zakresie $P/P_o = 0,95 - 0,98$.

Temperaturowo programowaną redukcję katalizatorów chromowych wodorem (TPR-H2) przeprowadzono w kwarcowym reaktorze przepływowym połączonym z chromatografem gazowym wyposażonym w detektor TCD. Do testów zastosowano mieszaninę redukującą N_2/H_2 (95/5% obj., Air Liquide) o całkowitym objętościowym natężeniu przepływu wynoszącym 30 cm^3/min . Masa katalizatora wynosiła 100 mg, a wielkość ziaren mieściła się w zakresie 0,2–0,3 mm. Przed badaniem TPR próbki poddano procesowi odgazowania (temperatura 823 K, 30 K/min, czas odgazowania 30 minut w przepływie He 30 cm^3/min). Po odgazowaniu reaktor ochłodzono do temperatury pokojowej, a następnie po zamianie helu na mieszkankę redukującą badane katalizatory ponownie ogrzewano do temperatury 923 K przy liniowym naroście temperaturowym 10 K/min.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Charakterystyka fizykochemiczna nośników

Przed naniesieniem chromu na powierzchnię mezoporowatych nośników, scharakteryzowano ich właściwości sorpcyjne. Izotermy adsorpcji i desorpcji otrzymanych materiałów przedstawiono na rysunku 1, z kolei wyznaczone na ich podstawie powierzchnie właściwe (S_{BET}), całkowite objętości porów (V_p) i średnie wartości średnicy porów (D_p) zestawiono w tabeli 1. Można zauważyć, że wszystkie izotermy adsorpcji i desorpcji dla otrzymanych nośników są podobne. Zgodnie z przyjętą klasyfikacją IUPAC dotyczącą materiałów porowatych, kształt uzyskanych izoterm można zaklasyfikować do typu IV, który jest charakterystyczny dla ciał stałych posiadających mezopory. Ponadto izotermy adsorpcji-desorpcji nie tworzą pętli histerezy, co, jak wskazują Srinivasu i Vinu [16] oraz Balasubramanian i współbadacze [17], jest cechą charakterystyczną SBA-1 wynikającą z niewielkich rozmiarów mezoporów.

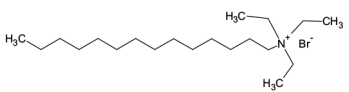
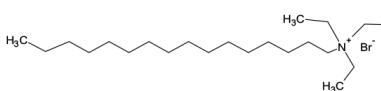
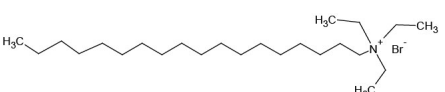


Rys. 1. Izotermy adsorpcji i desorpcji azotu w temperaturze 77 K dla nośników SBA-1t (▲) SBA-1h (●) i SBA-1o (◆). Puste symbole – krzywa desorpcji, wypełnione symbole – adsorpcji

Fig. 1. N_2 adsorption – desorption isotherms for supports SBA-1t (▲) SBA-1h (●) i SBA-1o (◆) at 77 K. The empty symbols – desorption isotherms, the full symbols – adsorption isotherms

Tabela 1

Charakterystyka materiałów 5Cr/SBA-1x

Nośnik	Szablon kształtotwórczy	Powierzchnia właściwa [m ² /g]	Całkowita objętość porów [cm ³ /g]	Średni wymiar porów [nm.]
SBA-1t	 Bromek N-tetradecylo-N,N,N-trietyloamoniowy	1140	0,36	2,3
SBA-1h	 Bromek N-heksadecylo-N,N,N-trietyloamoniowy	1219	0,68	2,6
SBA-1o	 Bromek N-oktadecylo-N,N,N-trietyloamoniowy	1194	0,94	2,8

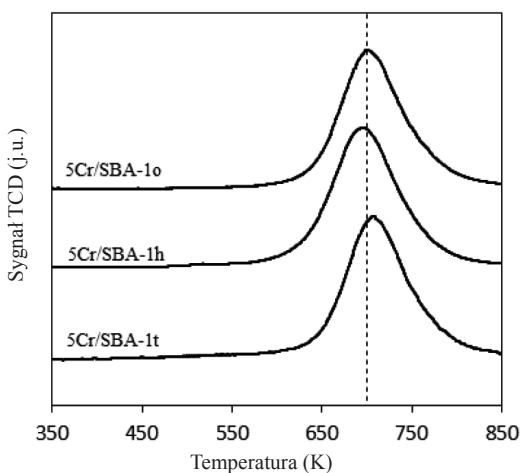
Również cechą charakterystyczną SBA-1 jest to, że na izotermach adsorpcji-desorpcji nie ma wyraźnego przejścia pomiędzy zakresami ciśnień względnych (P/P_0), przy których zachodzi wielowarstwowa adsorpcja azotu i kondensacja kapilarna.

Z danych zestawionych w tabeli 1 wynika, że katalizatory otrzymane przy zastosowaniu różnych szablonów kształtotwórczych charakteryzują się różną średnicą porów i różną powierzchnią właściwą. Największą powierzchnie właściwą posiada SBA-1h (1219 m²/g). Nieco mniejszą ma nośnik SBA-1o, natomiast najmniejszą SBA-1t. Nie obserwuje się jednak wyraźnego powiązania pomiędzy średnicą porów, a powierzchnią właściwą materiałów.

Można natomiast zaobserwować zależność pomiędzy długością fragmentu hydrofobowego surfaktantu, a średnim wymiarem porów nośnika i ich całkowitą objętością (tabela 1). Kierunek zmian jest zgodny z założeniami, tzn. ze wzrostem długości łańcucha hydrofobowego cząsteczki surfaktantu rośnie rozmiar porów i ich objętość. Wydłużenie łańcucha hydrofobowego z 14 do 18 atomów węgla powoduje zwiększenie wielkości porów o ok 0,5 nm i objętości porów o 0,58 cm³/g.

3.2. Redukowalność katalizatorów

Na rysunku 2 przedstawiono wyniki badań TPR-H₂ dla katalizatorów zawierających 5% mas. chromu. Pomiary wykonano dla kalcynowanych próbek katalizatorów.



Rys. 2. Profile TPR-H₂ dla świeżych katalizatorów chromowych naniesionych na nośniki SBA-1 otrzymane przy użyciu różnych szablonów kształtotwórczych

Fig. 2. Profiles of H₂-TPR of fresh chromium catalysts on SBA-1 supports synthesized using various templates

Na wszystkich profilach H₂-TPR jest obecny jeden pik z maksimum zlokalizowanym przy ok. 700 K, który jest charakterystyczny dla redukcji Cr⁶⁺ związanego z nośnikiem do form Cr³⁺ i Cr²⁺. Na krzywych nie ma dodatkowego maksimum niskotemperaturowego (w zakresie 550–600 K), które zaobserwowaliśmy poprzednio w przypadku katalizatorów Cr/SBA-1 otrzymywanych metodą bezpośrednią przy zawartościach chromu 4% mas. i większej [18]. Zazwyczaj obecność maksimum niskotemperaturowego przypisuje się redukcji Cr⁶⁺ na powierzchni krystalitów α-Cr₂O₃. Zatem obecność niskotemperaturowego maksimum świadczyłaby o obecności krystalicznego α-Cr₂O₃, który charakteryzuje się niewielką

aktywnością katalityczną. Brak tego maksimum redukcyjnego świadczyć może o większej dyspersji chromu uzyskanej prostą techniką impregnacji w porównaniu z metodą bezpośredniej syntezy katalizatora Cr/SBA-1, w której prekursor chromowy wprowadzany jest na etapie syntezy nośnika SBA-1.

W tabeli 2 przedstawiono ilościowe wyniki badań TPR-H₂. Porównując uzyskane wartości z danymi dotyczącymi tekstury katalizatorów (tabela 1), można zauważyć korelację pomiędzy powierzchnią właściwą nośnika a liczbą mikromoli przereagowanego wodoru podczas redukcji katalizatora. Im większa jest powierzchnia właściwa, tym większa jest liczba mikromoli przereagowanego wodoru oraz większy jest stosunek molowy H₂/Cr. Wyniki te pozostają w zgodzie z naszymi wcześniejszymi badaniami, na podstawie których dowiedliśmy, że liczba redukowalnych form chromu (takich które mogą reagować z wodorem) rośnie ze wzrostem powierzchni właściwej materiału [15].

W czwartej kolumnie tabeli 2 obliczono liczbę mikromoli Cr⁶⁺ w świeżym katalizatorze (liczba redukowalnych form chromowych). Wartość tą wyznaczono na podstawie stechiometrii reakcji ($2\text{CrO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$) przy założeniu, że redukcji wodorem ulega wyłącznie chrom w postaci Cr⁶⁺, oraz że zredukowany chrom znajduje się na 3+ stopniu utlenienia. Uzyskane wyniki wskazują, że w badanej serii katalizatorów Cr/SBA-1 o identycznej architekturze porów i metodzie syntezy liczba redukowalnych centrów chromowych rośnie ze wzrostem powierzchni właściwej. Na liczbę redukowalnych centrów wydaje się nie mieć wpływu rozmiar porów i ich objętość.

Tabela 2

Wyniki badań TPR-H₂ dla materiałów 5Cr/SBA-1x

Katalizator	μmol H ₂ /g _{kat.}	H ₂ /Cr [mmol/mmol]	Cr ⁶⁺ μmol/g _{kat.}	Cr ⁶⁺ μmol/m ²
5Cr/SBA-1t	767	1,17	509	0,446
5Cr/SBA-1h	817	1,24	545	0,447
5Cr/SBA-1o	763	1,16	511	0,427

3.3. Właściwości katalityczne

Jak już wspomniano, nośniki zsyntezowane na bazie różnych środków powierzchniowoczynnych różnią się teksturą i powierzchnią właściwą. Badania katalityczne przedstawione w niniejszym rozdziale miały na celu sprawdzenie czy wspomniane różnice w właściwościach nośników wpływają na ich właściwości katalityczne. W tabeli 3 zestawiono początkowe stopnie konwersji propanu i ditlenku węgla, selektywności do produktów węglowodorowych oraz wydajności propenu, które uzyskano w procesie odwodornienia propanu do propenu w obecności CO₂ w temperaturze 823 K. Najlepsze właściwości katalityczne posiada katalizator 5Cr/SBA-1h. Jakkolwiek różnice w uzyskanych stopniach konwersji propanu, wydajnościach propenu i selektywnościach do propenu są nieznaczne. Niewielkie wahania w właściwościach katalitycznych można przypisać różnicom w liczbie redukowalnych centrów chromowych (tabela 2). Z literatury wynika, że w pierwszych minutach procesu odwodornienia propanu redukowalne formy chromu obecne w kalcynowanym katalizatorze (głównie Cr⁶⁺) ulegają redukcji w wyniku czego powstają zdyspergowane koordynacyjnie

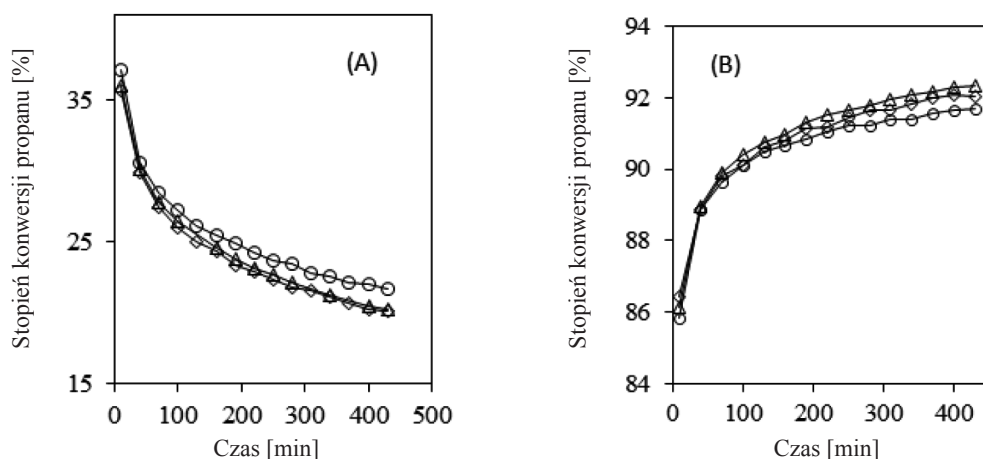
niewysyczone formy chromowe na 2+ i 3+ stopniu utleniania, które uważa się obecnie za centra aktywne. Nie zaobserwowano natomiast znaczącego wpływu średnicy porów na właściwości katalityczne badanych układów.

Tabela 3

**Właściwości katalityczne katalizatorów chromowych w temperaturze 823 K
wyznaczone po 10 min od rozpoczęcia procesu**

Katalizator	Stopień konwersji [%]		Selektywność [%]				Wydajność [%]
	C ₃ H ₈	CO ₂	C ₃ H ₆	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	
5Cr/SBA-1t	36,0	6,8	86,1	2,8	3,6	7,5	31,0
5Cr/SBA-1h	37,1	6,5	85,8	3,2	3,4	7,6	31,8
5Cr/SBA-1o	35,7	6,8	86,4	2,6	3,8	7,2	30,8

Na rysunku 3 przedstawiono odpowiednio zmianę stopnia konwersji propanu i selektywności do propenu w funkcji czasu prowadzenia procesu w temperaturze 823 K.



Rys. 3. Zmiana stopnia konwersji propanu (A) i selektywności do propenu (B) w czasie procesu w obecności katalizatorów 5Cr/SBA-1t (Δ), 5Cr/SBA-1h (\circ) i 5Cr/SBA-1o (\diamond)

Fig. 3. Variation of propane conversion (A) and selectivity to propene (B) during the process in the presence of 5Cr/SBA-1t (Δ), 5Cr/SBA-1h (\circ) i 5Cr/SBA-1o (\diamond) catalysts

Można zauważyć, że wszystkie katalizatory ulegają stopniowej dezaktywacji w trakcie procesu. Stopień konwersji propanu zmniejsza się stopniowo w czasie, natomiast selektywność do propenu rośnie z ok 86% po 10 minutach od rozpoczęcia procesu do ok. 92% po 460 minutach. Głównym powodem dezaktywacji katalizatora jest odkładanie się depozytu węglowego. Jakkolwiek, nasze wcześniejsze badania wskazują, że w niewielkim stopniu zachodzi również nieodwracalna dezaktywacja spowodowana niekorzystnym wpływem temperatury na trwałość mezoporowatego nośnika i dyspersję chromu [19].

Ponadto, podobnie jak w przypadku wyników analiz TPR-H₂, średnica porów i ich objętość nie wpływają na początkowe właściwości katalityczne (tab. 3) oraz na szybkość dezaktywacji (rys. 3). Głównym czynnikiem wpływającym na właściwości katalityczne jest powierzchnia właściwa nośnika, która determinuje liczbę redukowalnych centrów chromowych.

4. Wnioski

Badania katalizatorów 5Cr/SBA-1x syntezowanych z użyciem IV-rzędowych soli amoniowych jako szablonów kształtotwórczych wykazały, że na ich właściwości katalityczne w procesie odwodornienia propanu do propenu ma wpływ powierzchnia właściwa nośnika. Ze wzrostem powierzchni rośnie liczba redukowalnych centrów chromowych, a tym samym aktywność katalityczna. Natomiast zmiany tekstury nośnika (w zakresie analizowanym) nie wpływają na właściwości katalityczne.

Literatura

- [1] Nexant, Propylene Technology: The Next Generation, 2007.
- [2] UOP (www.uop.com, dostęp 12.09.2010).
- [3] Silberova B., Fathi M., Holmen A., *Applied Catalysis A: General*, 2004, 276, 17-28.
- [4] Chen M., Xu J., Liu Y.-M., Cao Y., He H.-Y., Zhuang J.-H., *Applied Catalysis A: General*, 2010, 377, 35-41.
- [5] Zhang X., Yue Y., Gao Z., *Catalysts Letters*, 2002, 83, 19-25.
- [6] Pakhomov N.A., Kashkin V.N., Nemykina E.I., Molchanov V.V., Nadtochiy V.I., Noskov A.S., *Chemical Engineering Journal*, 2009, 154, 185-188.
- [7] Michorczyk P., Ogonowski J., Gajek T., *Przemysł Chemiczny*, 2008, 87, 307-310.
- [8] Nakagawa K., Kajita C., Ikenaga N., Nishitani-Gamo M., Andod T., Suzuki T., *Catalysis Today*, 2003, 84, 149-157.
- [9] Michorczyk P., Ogonowski J., *Applied Catalysis A: General*, 2003, 251, 425-433.
- [10] Michorczyk P., Ogonowski J., Kuśtrowski P., Chmielarz L., *Applied Catalysis A: General*, 2008, 349, 62-69.
- [11] Takahara I., Chang W.-C., Mimura N., Saito M., *Catalysis Today*, 1998, 45, 55-59.
- [12] Zhao X., Wang X., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 261, 225-231.
- [13] Kim M.J., Ryoo R., *Chemistry of Materials*, 1999, 11, 487-491.
- [14] Hartmann M., Vinu A., Elangovan S.P., Murugesan V., Böhlmann W., *Chemical Communications*, 2002, 11, 1238-1239.
- [15] Michorczyk P., Ogonowski J., Zeńczak K., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, 349, 1-12.

- [16] Srinivasu P., Vinu A., *Chemistry – A European Journal*, 2008, 14, 3553-3561.
- [17] Balasubramanian V., Anand C., Pal R., Mori T., Bohlmann W., Ariga K., Tyagi A., Vinu A., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 121, 18-25.
- [18] Michorczyk P., Ogonowski J., Niemczyk M., *Applied Catalysis A: General*, 2010, 374, 142-149.
- [19] Michorczyk P., Ogonowski J., *Czasopismo Techniczne*, z. 1-Ch/2009, 51-56.