

POLITECHNIKA KRAKOWSKA



im. Tadeusza Kościuszki

WYDZIAŁ INŻYNIERII I TECHNOLOGII CHEMICZNEJ KATEDRA CHEMII I TECHNOLOGII ORGANICZNEJ

Praca doktorska

Badanie aktywności wybranych katalizatorów tlenkowych w reakcji odwodornienia propanu do propenu w obecności ditlenku węgla

Kamila Zeńczak-Tomera

PROMOTOR: Prof. dr hab. inż. Jan Ogonowski, prof. PK

KRAKÓW 2022

Składam serdeczne podziękowania Panu Prof. dr hab. inż. Janowi Ogonowskiemu, za opiekę naukową podczas wykonywania badań, cierpliwość i wyrozumiałość.

Pragnę w szczególny sposób podziękować Panu dr hab. inż. Piotrowi Michorczykowi, za poświęcony czas, cenne rady i wskazówki, a także Wszystkim tym, którzy byli dla mnie nieocenionym wsparciem podczas realizacji niniejszej pracy.

Spis treści Wykaz stosowanych skrótów	6
1. Wstęp	7
2. Cel pracy	9
Część literaturowa	
3. Propen jako cenny surowiec przemysłowy	10
4. Katalityczne odwodornienie parafin	11
4.1. Termodynamika procesu odwodornienia	12
4.2. Utleniające odwodornienie parafin	13
4.3. Odwodornienie propanu w obecności CO ₂	15
5. Ditlenek węgla – właściwości, źródła i utylizacja	19
6. Materiały mezoporowate – charakterystyka, synteza i zastosowanie	25
6.1. Krzemionkowe materiały mezoporowate	25
6.2. Inne krzemionkowe materiały mezoporowate	
6.3. Materiały typu SBA	
0.4. Charakterystyka kizennonki typu SBA-15	
7. Katalizatory tlenkowe w odwodornieniu parafin z CO_2	35
7.1. Katalizatory wanadowe	
7.2. Katalizatory chromowe	
Część eksperymentalna	
8. Stosowane odczynniki	39
8.1 Odczynniki użyte do syntezy katalizatorów	39
8.2. Gazy stosowane w badaniach	39
9. Synteza mezoporowatych krzemionek typu SBA-15, SBA-1 i MCM-41 oraz ukłać katalitycznych na osnowie wanadu i chromu	lów 40
9.1. Synteza mezoporowatych nośników	40
9.1.1. Synteza mezoporowatego nośnika typu SBA-15	40
9.1.2. Synteza mezoporowatego nośnika typu SBA-1	40
9.1.3. Synteza mezoporowatego nośnika typu MCM-41	41
9.2 Synteza katalizatorow wanadowych.	41
9.2.1. Synteza katalizatorow wanadowych naniesionych na mezoporowate nosnik typu SBA 15 MCM 41 i komercyjna krzemionke	1 /1
9.2.2. Synteza katalizatorów wanadowych promowanych wybranymi kationami metali	
naniesionych na mezoporowaty nośnik typu SBA-15	42
9.3. Synteza katalizatorów chromowych	42
9.3.1. Synteza katalizatorów chromowych naniesionych na mezoporowate nośnik typu i SBA-1 oraz komercyjną krzemionkę	u SBA-15 42
10. Aparatura i metodyka badań	44
10.1. Stanowisko badawcze i sposób prowadzenia prowadzenia procesu odwodornienia z udziałem CO ₂	z 44
10.2. Badanie temperaturowo-programowanej redukcji wodorem	
10.3. Badanie temperaturowo-programowanej redukcji tlenkiem węgla	46
10.4. Badanie niskotemperaturowej sorpcji azotu	46
10.5. Pomiary masy depozytów węglowych	46
10.6. Badanie składu tazowego katalizatorów metodą dytrakcji promieniowania rentgenowskiego XRD	46
rempeno voluceo mice	

10.7. Badania UV-Vis DRS 10.8. Analizy ICP	47 47
 10.9. Badania inikrostruktury cząstek	47 47 ch
krzemionkowych	49 49
10.11.2. Testy katalityczne 10.11.3. Badania <i>in situ</i> UV-Vis DRS	49 51
Wyniki badań i dyskusja	
11. Właściwości katalityczne i katalityczne wybranych materiałów	52
11.1. Charakterystyka nośników i układów katalitycznych	52
11.1.1. Badania mikrostruktury	52
11.1.2. Obrazowanie mikrostruktury katalizatora mezoporowatego nośnika SBA-15 11.1.3. Obrazowanie mikrostruktury katalizatora 5VO./SBA-15	53
11.1.4.Pomiar powierzchni właściwej oraz charakterystyka teksturalna katalizatorów	
wanadowych	56
11.1.5. Analiza tekstury katalizatora	58
11.1.6. Badanie składu fazowego katalizatora metodą XRD	60
11.1.7. Badania temperaturowo-programowanej redukcji tlenkiem wegla	02
11.1.9. Badania UV-Vis DRS/Badania spektralne w zakresie UV-Vis metodą odbicia	05
rozproszonego (UV-Vis DRS)	66
11.2. Testy katalityczne – opis	67
 11.2.1. Badanie wpływu zawartości wanadu na aktywność katalityczną katalizatora wanadowego osadzonego na mezoporowate krzemionce typu SBA-15 (VO_x/SBA-1 11.2.2. Badanie zachowania katalitycznego układu 5VO_x/SBA-15 w różnych temperaturaci 11.2.3. Badanie katalizatora 5VO_x/SBA-15 w cyklach pracy – dezaktywacja odwracalna i nieodwracalna katalizatora w procesie odwodornienia propanu w obecności ditlen wegla. 	5)67 ch69 iku
 11.2.1. Badanie wpływu zawartości wanadu na aktywność katalityczną katalizatora wanadowego osadzonego na mezoporowate krzemionce typu SBA-15 (VO_x/SBA-111.2.2. Badanie zachowania katalitycznego układu 5VO_x/SBA-15 w różnych temperaturace 11.2.3. Badanie katalizatora 5VO_x/SBA-15 w cyklach pracy – dezaktywacja odwracalna i nieodwracalna katalizatora w procesie odwodornienia propanu w obecności ditlen węgla 11.2.4. Badania <i>operando</i> UV-Vis DRS procesu odwodornienia i utleniającego odwodorn propanu na katalizatorza VO (SBA-15) 	5)67 ch69 iku 72 ienia 72
 11.2.1. Badanie wpływu zawartości wanadu na aktywność katalityczną katalizatora wanadowego osadzonego na mezoporowate krzemionce typu SBA-15 (VO_x/SBA-1 11.2.2. Badanie zachowania katalitycznego układu 5VO_x/SBA-15 w różnych temperaturace 11.2.3. Badanie katalizatora 5VO_x/SBA-15 w cyklach pracy – dezaktywacja odwracalna i nieodwracalna katalizatora w procesie odwodornienia propanu w obecności ditlen węgla	5)67 ch69 ku 72 ienia 73 w
 11.2.1. Badanie wpływu zawartości wanadu na aktywność katalityczną katalizatora wanadowego osadzonego na mezoporowate krzemionce typu SBA-15 (VO_x/SBA-1 11.2.2. Badanie zachowania katalitycznego układu 5VO_x/SBA-15 w różnych temperaturace 11.2.3. Badanie katalizatora 5VO_x/SBA-15 w cyklach pracy – dezaktywacja odwracalna i nieodwracalna katalizatora w procesie odwodornienia propanu w obecności ditlen węgla	5)67 ch69 ku 72 ienia 73 w 77
 11.2.1. Badanie wpływu zawartości wanadu na aktywność katalityczną katalizatora wanadowego osadzonego na mezoporowate krzemionce typu SBA-15 (VO_x/SBA-1 11.2.2. Badanie zachowania katalitycznego układu 5VO_x/SBA-15 w różnych temperaturace 11.2.3. Badanie katalizatora 5VO_x/SBA-15 w cyklach pracy – dezaktywacja odwracalna i nieodwracalna katalizatora w procesie odwodornienia propanu w obecności ditlen węgla	5)67 ch69 iku 72 ienia 73 w 73 w 73
 11.2.1. Badanie wpływu zawartości wanadu na aktywność katalityczną katalizatora wanadowego osadzonego na mezoporowate krzemionce typu SBA-15 (VO_x/SBA-111.2.2. Badanie zachowania katalitycznego układu 5VO_x/SBA-15 w różnych temperaturace 11.2.3. Badanie katalizatora 5VO_x/SBA-15 w cyklach pracy – dezaktywacja odwracalna i nieodwracalna katalizatora w procesie odwodornienia propanu w obecności ditlen węgla	5)67 ch69 iku 72 ienia 73 w 73 w 73 w 82
 11.2.1. Badanie wpływu zawartości wanadu na aktywność katalityczną katalizatora wanadowego osadzonego na mezoporowate krzemionce typu SBA-15 (VO_x/SBA-111.2.2. Badanie zachowania katalitycznego układu 5VO_x/SBA-15 w różnych temperaturace 11.2.3. Badanie katalizatora 5VO_x/SBA-15 w cyklach pracy – dezaktywacja odwracalna i nieodwracalna katalizatora w procesie odwodornienia propanu w obecności ditlen węgla	5)67 ch69 iku 72 ienia 73 w 73 w 82 82
 11.2.1. Badanie wpływu zawartości wanadu na aktywność katalityczną katalizatora wanadowego osadzonego na mezoporowate krzemionce typu SBA-15 (VO_x/SBA-111.2.2. Badanie zachowania katalitycznego układu 5VO_x/SBA-15 w różnych temperaturace 11.2.3. Badanie katalizatora 5VO_x/SBA-15 w cyklach pracy – dezaktywacja odwracalna i nieodwracalna katalizatora w procesie odwodornienia propanu w obecności ditlen węgla	5)67 ch69 iku 72 ienia 73 w 73 w 82 82 82
 11.2.1. Badanie wpływu zawartości wanadu na aktywność katalityczną katalizatora wanadowego osadzonego na mezoporowate krzemionce typu SBA-15 (VO_x/SBA-11.2.2. Badanie zachowania katalitycznego układu 5VO_x/SBA-15 w różnych temperaturace 11.2.3. Badanie katalizatora 5VO_x/SBA-15 w cyklach pracy – dezaktywacja odwracalna i nieodwracalna katalizatora w procesie odwodornienia propanu w obecności ditlen węgla	5)67 ch69 iku 72 ienia 73 w 73 w 73 w 73 73 w 73 w 73 w 74
 11.2.1. Badanie wpływu zawartości wanadu na aktywność katalityczną katalizatora wanadowego osadzonego na mezoporowate krzemionce typu SBA-15 (VO_x/SBA-111.2.2. Badanie zachowania katalitycznego układu 5VO_x/SBA-15 w różnych temperaturace 11.2.3. Badanie katalizatora 5VO_x/SBA-15 w cyklach pracy – dezaktywacja odwracalna i nieodwracalna katalizatora w procesie odwodornienia propanu w obecności ditlen węgla	5)67 ch69 iku 72 ienia 73 w 73 w 82 82 82 82 82 82 82
 11.2.1. Badanie wpływu zawartości wanadu na aktywność katalityczną katalizatora wanadowego osadzonego na mezoporowate krzemionce typu SBA-15 (VO_x/SBA-11 11.2.2. Badanie zachowania katalitycznego układu 5VO_x/SBA-15 w różnych temperaturace 11.2.3. Badanie katalizatora 5VO_x/SBA-15 w cyklach pracy – dezaktywacja odwracalna i nieodwracalna katalizatora w procesie odwodornienia propanu w obecności ditlen węgla	5)67 ch69 iku 72 ienia 73 w 73 w 73 w 72 ienia 72 ienia 72 ienia 72 w 72 ienia 72 ienia 72 ienia 72 w 72 ienia 73 w 74
 11.2.1. Badanie wpływu zawartości wanadu na aktywność katalityczną katalizatora wanadowego osadzonego na mezoporowate krzemionce typu SBA-15 (VO_x/SBA-1 11.2.2. Badanie zachowania katalitycznego układu 5VO_x/SBA-15 w różnych temperaturace 11.2.3. Badanie katalizatora 5VO_x/SBA-15 w cyklach pracy – dezaktywacja odwracalna i nieodwracalna katalizatora w procesie odwodornienia propanu w obecności ditlen węgla	5)67 ch69 iku 72 ienia 73 w 73 w 73 w 73 w 72 ienia 72 ienia 72 ienia 72 ienia 72 ienia 72 ienia 72 ienia 73 w 73 w 74 73 w 74
 11.2.1. Badanie wpływu zawartości wanadu na aktywność katalityczną katalizatora wanadowego osadzonego na mezoporowate krzemionce typu SBA-15 (VO_x/SBA-111.2.2. Badanie zachowania katalitycznego układu 5VO_x/SBA-15 w różnych temperaturaci 11.2.3. Badanie katalizatora 5VO_x/SBA-15 w cyklach pracy – dezaktywacja odwracalna i nieodwracalna katalizatora w procesie odwodornienia propanu w obecności ditlen węgla	5)67 ch69 iku 72 ienia 73 w 73 w 73 w 72 ienia 72 ienia 72 ienia 72 ienia 72 ienia 72 ienia 72 ienia 72 ienia 72 ienia 72 ienia 72 ienia 73 w 73 w 73 w 74
 11.2.1. Badanie wpływu zawartości wanadu na aktywność katalityczną katalizatora wanadowego osadzonego na mezoporowate krzemionce typu SBA-15 (VO_x/SBA-111.2.2. Badanie zachowania katalitycznego układu 5VO_x/SBA-15 w różnych temperaturau 11.2.3. Badanie katalizatora 5VO_x/SBA-15 w cyklach pracy – dezaktywacja odwracalna i nieodwracalna katalizatora w procesie odwodornienia propanu w obecności ditlen węgla	5)67 ch69 iku 72 ienia 73 w 73 w 73 w 73 w 72 ienia 72 ienia 72 ienia 72 ienia 72 ienia 72 ienia 72 ienia 72 ienia 73 w 73 w 73 w
 11.2.1. Badanie wpływu zawartości wanadu na aktywność katalityczną katalizatora wanadowego osadzonego na mezoporowate krzemionce typu SBA-15 (VO_x/SBA-11 11.2.2. Badanie zachowania katalitycznego układu 5VO_x/SBA-15 w różnych temperatura 11.2.3. Badanie katalizatora 5VO_x/SBA-15 w cyklach pracy – dezaktywacja odwracalna i nieodwracalna katalizatora w procesie odwodornienia propanu w obecności ditlen węgla	5)67 ch69 iku 72 ienia 73 w 73 w 73 w 72 ienia 72 ienia 72 ienia 72 72 ienia 72 ienia 72 ienia 72 ienia 72 ienia 73 w 73 w 73 w 74 solution
 11.2.1. Badanie wpływu zawartości wanadu na aktywność katalityczną katalizatora wanadowego osadzonego na mezoporowate krzemionce typu SBA-15 (VO_x/SBA-11 11.2.2. Badanie zachowania katalitycznego układu 5VO_x/SBA-15 w różnych temperatura 11.2.3. Badanie katalizatora 5VO_x/SBA-15 w cyklach pracy – dezaktywacja odwracalna i nieodwracalna katalizatora w procesie odwodornienia propanu w obecności ditlen węgla	5)67 ch69 iku 72 ienia 73 w 73 w 73 w 72 ienia 72 w 72 ienia 72 w 72 ienia 72 w 72 ienia 72 w 72 w 72 w 72 w 72 w 73 w 73 w 73 w
 11.2.1. Badanie wpływu zawartości wanadu na aktywność katalityczną katalizatora wanadowego osadzonego na mezoporowate krzemionce typu SBA-15 (VO_x/SBA-11.2.2. Badanie zachowania katalitycznego układu 5VO_x/SBA-15 w różnych temperatura 11.2.3. Badanie katalizatora 5VO_x/SBA-15 w cyklach pracy – dezaktywacja odwracalna i nieodwracalna katalizatora w procesie odwodornienia propanu w obecności ditlen węgla. 11.2.4. Badania <i>operando</i> UV-Vis DRS procesu odwodornienia i utleniającego odwodorn propanu na katalizatora VO_x/SBA-15 mowanego wybranymi kationami metal w procesie odwodornienia propanu z CO₂. 11.3. Katalizatory chromowe na nośnikach krzemionkowych – omówienie wyników	5)67 ch69 iku 72 ienia 73 w 73 w 73 w 72 ienia 72 ienia 72 ienia 72 ienia 72 ienia 72 ienia 72 ienia 72 ienia 72 ienia 72 ienia 72 ienia 73 w 73 w 73 w 73 w

11.4.5.1. Tekstura, struktura i skład fazowy katalizatorów po procesie odwodornienia	
z i bez CO ₂	123
11.4.5.2. Skład chemiczny katalizatorów po procesach odwodornienia z i bez CO ₂	125
11.4.5.3. Tekstura i redukowalność katalizatorów regenerowanych – stabilność pracy w	
cyklach	127
12. Wnioski	130
13. Literatura	132
14. Streszczenie	138
15. Summary	139

Wykaz stosowanych skrótów

AOS	– Average Oxidation State – średni stopień utlenienia
BET	– pomiar powierzchni właściwej metodą Brunauera-Emmeta-Tellera
BJH	- dystrybucja porów na podstawie równania Barreta, Joynera i Halendy
DH	- Dehydrogenation - odwodornienie
DH-CO ₂	– odwodornienie w obecności ditlenku węgla
EPR v ESR	 Electron paramagnetic resonance (EPR) or electron spin resonance (ESR) – spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego
FTIR	 Fourier-transform infrared spectroscopy – Spektroskopia fourierowska w podczerwieni
ICP	– spektrometria ze wzbudzeniem plazmowym (w plazmie indukowanej)
LM	– mikroskop świetlny
MCM	- Mobil Composition of Matter - sita molekularne
МТО	– Methanol to olefin – otrzymywanie olefin z metanolu
MTP	- Methanol to propene - otrzymywanie propenu z metanolu
ODH	- Oxidative Dehydrogenation - utleniające odwodornienie
RWGS	– Rewerse Water Gas Shift – odwrócona reakcja gazu syntezowego
SEM	- Scanning electron microscope - skaningowy mikroskop elektronowy
t-AmOH	– alkohol tertamylowy
TEM	- Transmission electron microscopy - Transmisyjny mikroskop elektronowy
TEOS	– ortokrzemian tetraetylu
TGA	– Thermogravimetric analysis – Termoanaliza różnicowa
TMB	- 1,3,5-trimetylobenzen
TPR	- Temperature programmed reduction - termicznie programowana redukcja
UV-Vis DRS	– badania spektralne w zakresie UV-Vis metodą odbicia rozproszonego
XRD	– X-ray diffraction – dyfraktometria rentgenowska

1. Wstęp

Poszukiwanie tanich źródeł cennych surowców technologicznych jest obiektem badań wielu grup badawczych. Szczególnie istotne są lekkie alkany C₁-C₄, które z racji niskiej ceny i powszechnej dostępności są bardzo atrakcyjne technologicznie. Tego typu weglowodory są bardzo często używane jako paliwo, ale przede wszystkim są głównym surowcem do otrzymywania nienasyconych weglowodorów. Obecnie bowiem przemysł chemiczny bazuje na olefinach będących podstawowym materiałem wyjściowym do pozyskiwania cennych produktów [1-3]. Istnieje wiele metod pozwalających otrzymać olefiny. Wśród nich można wyróżnić przede wszystkim pirolizę olefinową i kraking katalityczny, jak również metatezę olefin, procesy MTO i MTP. Ciagle rosnace zapotrzebowanie na nienasycone węglowodory sprawiło, że dużą rolę w pozyskiwaniu opisywanych surowców odgrywa odwodornienie parafin (zwłaszcza propanu do propenu i izobutanu do izobutenu). Skuteczność tego procesu potwierdzają liczne statystyki i sam fakt, że choćby w roku 2000 otrzymano około 7 milionów ton propenu i butenów. Popularnymi technologiami stosującymi katalityczne odwodornienie są procesy Catofin (Houdry), Oleflex (UOP) czy też FBD (Snamprogetti). We wszystkich procesach stosowane są katalizatory Cr₂O₃/Al₂O₃, różnice wynikają z innych rozwiązań technologicznych (typów reaktorów, sposobów wprowadzania katalizatora) [4, 5].

Odwodornienie katalityczne parafin jest reakcją endotermiczną, ograniczoną przez równowagę termodynamiczną – wiąże się to z regułą Le Chatelier'a-Braun'a. By uzyskać wysoką konwersję konieczne jest prowadzenie procesu w wysokiej temperaturze i przy niskim ciśnieniu. Niestety, wraz ze wzrostem równowagowego stopnia konwersji wzrasta liczba reakcji ubocznych (izomeryzacja, kraking, polimeryzacja), obserwuje się powstawanie depozytu węglowego i spadek aktywności katalizatora. Owe niepożądane efekty wpływają bezpośrednio na niską selektywność i wydajność procesu oraz przerwy w produkcji związane z koniecznością okresowej regeneracji katalizatora [6]. Ciekawym rozwiązaniem technologicznym pozwalającym zniwelować w/w wady tradycyjnego odwodornienia jest prowadzenie tego procesu wobec akceptorów wodoru między innymi: O₂, N₂O lub CO₂. Obecnie dużym zainteresowaniem cieszą się procesy z udziałem ditleneku węgla [7]. Zakłada się, że w obecności ditlenku węgla olefiny powstają na dwa sposoby: na drodze utleniającego odwodornienia (1) oraz w reakcji katalitycznego odwodornienia (2):

$$C_n H_{2n+2} + CO_2 = C_n H_{2n} + CO + H_2$$
(1)

$$C_n H_{2n+2} = C_n H_{2n} + H_2 \tag{2}$$

$$H_2 + CO_2 = CO + H_2O \tag{3}$$

Wodór powstający w reakcji dehydrogenacji reaguje z CO₂ – RWGS z ang. *Reverse Water-Gas Shift* (3), dzięki czemu ciśnienie cząstkowe wodoru maleje. W efekcie obserwuje się wzrost konwersji węglowodoru. Dodatkową zaletą wiążącą się z obecnością CO₂ jest jego udział w zgazowaniu powstającego podczas odwodornienia depozytu węglowego

 $(C + CO_2 = 2CO (4))$, co pozwala wydłużyć czas pracy katalizatora [8]. Spośród lekkich alkenów propen cieszy się coraz większym zainteresowaniem. Obiektem poszukiwań stały się zatem materiały katalizujące proces odwodornienia propanu w obecności CO_2 [9]. Zauważono, że katalizatory chromowe osadzone na nośnikach wykazują zadowalającą aktywność i selektywność w omawianym procesie. Jako nośniki mogą służyć, między innymi: Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ czy SiO₂. Katalityczne właściwości katalizatorów chromowych na nośnikach zależą od kwasowości/zasadowości tlenku stanowiącego nośnik. Liczne badania wykazały, że katalizator Cr_2O_3 / SiO₂ doskonale spełnia pokładane w nim nadzieje. Takahara i Saito [10] stwierdzili, że odwodornienie propanu w obecności CO_2 i z udziałem Cr_2O_3 na nośniku ma duży potencjał technologiczny. Zauważyli ponadto, że CO_2 wykazuje efekt wzmacniający działanie Cr_2O_3 naniesionego na krzemionkę. Stosowane krzemionki (żel krzemionkowy, MCM-41, MSU, SBA-3) pozwala na otrzymanie katalizatorów charakteryzujących się wysoką aktywnością katalityczną [11].

2. Cel pracy

Celem niniejszej pracy jest badanie aktywności wybranych katalizatorów tlenkowych w reakcji odwodornienia propanu do propenu w obecności ditlenku węgla jako łagodnego utleniacza.

By zrealizować cel:

- Zsyntezowano serie katalizatorów wanadowych i chromowych osadzonych na różnych typach mezoporowatej krzemionki – SBA-15, SBA-1 i MCM-41, a także na tradycyjnym SiO₂.
- W oparciu o testy katalityczne wyselekcjonowano z każdej serii katalizator prezentujący wysoką aktywność i selektywność w reakcji odwodornienia propanu do propenu z udziałem CO₂ (DHP-CO₂).
- Bazując na charakterystyce fizykochemicznej określono skład fizykochemiczny poszczególnych układów katalitycznych przed i po procesie DHP-CO₂.
- Aby dokonać oceny zmian stopnia utlenienia katalizatora następujących podczas procesu oraz regeneracji wykonano badania *in situ* UV-Vis DRS.

Dzięki otrzymanym wynikom badań, można było wysnuć wnioski związane z obecnością CO₂ i wpływu dyspersji katalizatora w procesie DHP-CO₂.

3. Propen jako cenny surowiec przemysłowy

Propen uznawany jest za jeden z bazowych surowców w technologii chemicznej. Już kilka lat temu jego globalna produkcja osiągnęła 100 mln/ton rocznie i w dalszym ciągu prezentuje tendencję rosnącą. Szacuje się, że do 2023 wyniesie 130 MMT [12, 13]. Wzrost zapotrzebowania na propen wynika z dynamicznego rozwoju przemysłu tworzyw sztucznych – ponad 50% otrzymanego propenu jest zużywana w syntezie polipropylenu. Propen jest również istotnym substratem w syntezie akrylonitrylu, alkoholi w syntezie OXO, tlenku propylenu, chlorku allilu, izopropanolu, akroleiny i kwasu akrylowego czy też kumenu.

Propen otrzymuje się przede wszystkim w procesach pirolizy olefinowej i krakingu katalitycznego. Nieustające zainteresowanie olefiną sprawia, iż konieczne jest poszukiwanie nowych, alternatywnych metod syntezy propenu, w których C_3H_6 będzie otrzymywany z wysoką selektywnością. Obiecującymi metodami pozyskiwania propenu okazuje się proces metatezy czy proces MTP (otrzymywanie propenu z metanolu) lub MTO (otrzymywanie olefin z metanolu). Wartym uwagi jest także proces odwodornienia propanu, w którym to stosunkowo tani i w małym stopniu zagospodarowany substrat można przekształcić w nienasycony odpowiednik. Pomimo kilku niedogodności technologicznych, tj. silnej endotermiczności, konieczności dodawania inertów, proces sprawdza się w warunkach przemysłowych – procesy *Oleflex* i *Catofin*. Aby ograniczyć powyższe wady, postuluje się prowadzenie procesu odwodornienia w atmosferze utleniającej. Obecność akceptora wodoru, np. O_2 czy CO_2 , umożliwia pracę w niższej temperaturze poprzez zmianę stałej równowagi termodynamicznej. W procesie odwodornienia stosuje się katalizatory tlenkowe (najczęściej chromowe, wanadowe, galowe, manganowe czy żelazowe) i katalizatory metaliczne, m. in. platyna osadzona na nośniku [14-18].

4. Katalityczne odwodornienie parafin

Techniczna realizacja katalitycznego odwodornienia parafin nastręcza wielu problemów, mimo prostoty równania reakcji. Jednym z powodów są termodynamiczne ograniczenia związane z równowagą reakcji odwodornienia, kolejnym zaś – endotermiczność reakcji.

$$C_{3}H_{8} = C_{3}H_{6} + H_{2} \left(\Delta H_{298}^{\circ} = +124,3 \text{ kJ mol}^{-1}\right)$$
(5)

Wyższe temperatury reakcji prowadzą do krakingu termicznego zarówno stosowanych alkanów jak i powstających alkenów. Prowadzi to do obniżenia selektywności do pożądanych produktów. Należy zatem szukać rozsądnego kompromisu pomiędzy selektywnością do alkenów a konwersją alkanów.

Tworzące się olefiny są mniej stabilne niż odpowiadające im alkany – zachodzą niepożądane reakcje następcze, szczególnie przy wysokim stopniu konwersji.

Rozważając równowagę reakcji pomiędzy alkanami, alkenami i wodorem, korzystne jest przesunięcie jej w kierunku alkenów, poprzez obniżenie ciśnienia parcjalnego alkanu lub przez usunięcie powstającego wodoru.

Aby obniżyć ciśnienie parcjalne alkanu, odwodornienie może zachodzić w zakresie podciśnienia (proces CATOFIN) bądź strumień zasilający zawierający surowiec może być rozcieńczony parą wodną (proces STAR lub proces Linde/BASF-PDH).

Energia wymagana do odłączenia dwóch atomów wodoru z alkanu jest w małym stopniu niezależna od liczby atomów węgla alkanu. W przypadku wyższych alkanów, jest ona równa 113 kJ mol⁻¹ przy powstawaniu alkenu z wewnętrznym podwójnym wiązaniem, zaś

137 kJ mol⁻¹ dla etanu. Oznacza to, że energia wymagana do przeprowadzenia odwodornienia lekkich alkanów (etanu czy propanu) jest niewiele wyższa niż w przypadku alkanów o dłuższym łańcuchu [7, 19].

Aby zapewnić wysoką temperaturę procesu, konieczne jest również podgrzewanie mieszaniny reakcyjnej przed wprowadzeniem do strefy, w której znajduje się katalizator lub wstępne podgrzewanie katalizatora po regeneracji.

W reakcjach termicznego krakingu otrzymuje się niskie alkany – zwłaszcza metan, a także znaczne ilości depozytu węglowego. Ponadto, katalizator może katalizować reakcje izomeryzacji, oligomeryzacji, hydrogenolizy, dehydrocyklizacji czy też powstawania związków z kilkoma wiązaniami podwójnymi.

Depozyt węglowy pojawiający się na powierzchni katalizatora, odpowiedzialny jest za jego dezaktywację. Z tego też powodu depozyt jest regularnie wypalany w sposób ciągły (jak np. w procesie Oleflex) lub cykliczny (np. w procesie STAR) [19].

Usunięcie wodoru powstającego podczas odwodornienia jest możliwe dzięki wprowadzeniu gazu zawierającego tlen m.in. powietrze. Pionierskie prace w tej dziedzinie wykonali Imai (odwodornienie etylobenzenu) oraz Imai i Jan (prace dotyczące odwodornienia lekkich alkanów). Istotną reakcją wodoru z tlenem jest selektywne spalanie wodoru (z ang. *Selective Hydrogen Combustion* – SHC).

Jest także możliwa reakcja wodoru z tlenem w obecności stałych układów redox, będących donorami tlenu. Wówczas taki proces nazywany jest REDOX. Poprzez selektywne utlenianie wodoru usuwa się go z mieszaniny reakcyjnej, co prowadzi do wzrostu przereagowania propanu, ale także ogrzewana jest mieszanina reakcyjna *in situ* ciepłem egzotermicznego spalania H₂:

 $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O (\Delta H_{298}^\circ = -242,0 \text{ kJ mol}^{-1})$ (6)

W ostatnim czasie skupiono uwagę na procesie utleniającego odwodornienia lekkich alkanów (etanu, propanu i butanu), gdyż taka koncepcja procesu pozwala efektywniej przeprowadzić reakcje odwodornienia. Tradycyjne odwodornienie parafin pozwala otrzymać odpowiednie olefiny i wodór w silnie endotermicznym procesie, który powinien być prowadzony w temperaturach powyżej 600°C. W przypadku wysokich temperatur, mogą zachodzić inne niepożądane reakcje, prowadzące do powstawania depozytu węglowego, zatem katalizator wymaga częstej regeneracji.

$$C_n H_{2n+2} = C_n H_{2n} + H_2 \tag{2}$$

W przypadku reakcji w obecności tlenu:

$$C_n H_{2n+2} + \frac{1}{2} O_2 = C_n H_{2n} + H_2 O$$
(7)

W warunkach utleniających wymagane jest odprowadzenie ciepła egzotermicznych reakcji ze strefy reakcyjnej. Reakcja ODH alkanów w obecności CO₂ przebiega następująco:

$$C_{n}H_{2n+2} + CO_{2} = C_{n}H_{2n} + CO + H_{2}O$$
(8)

Oprócz alkenu otrzymuje się H₂O i CO, który jest głównym produktem ubocznym [19].

4.1. Termodynamika procesu odwodornienia

Odwodornienie alkanów przebiega zgodnie z równaniem reakcji (9):

$$\mathbf{R}-\mathbf{C}\mathbf{H}_2\mathbf{C}\mathbf{H}_3 = \mathbf{R}-\mathbf{C}\mathbf{H}_2 = \mathbf{C}\mathbf{H}_2 + \mathbf{H}_2 \tag{9}$$

Proces przebiega ze wzrostem objętości, a efekt energetyczny jest silnie endotermiczny. Według reguły przekory Le Chatelier'a-Braun'a uzyskanie wysokiego stopnia konwersji alkanu jest możliwe, w wysokiej temperaturze przy obniżonym ciśnieniu.

Procesowi odwodornienia towarzyszą liczne reakcje uboczne. W przypadku odwodornienia wyższych węglowodorów nasyconych prawdopodobne ścieżki reakcji są bardziej złożone niż dla propanu. Możliwe jest powstawanie, m.in. związków cyklicznych. Wysoka temperatura procesu sprzyja pirolizie olefinowej, ale także reakcjom oligomeryzacji, aromatyzacji czy cyklizacji. By osiągnąć stosunkowo wysoką selektywność i wydajność do żądanych olefin, przemysłowe procesy odwodornienia prowadzi się przy krótkim czasie kontaktu. Energie wiązań C-H w cząsteczce parafiny mają zbliżoną wartość, zatem każde z wiązań C-H jest tak samo prawdopodobnie uprzywilejowane w reakcji odwodornienia. Ma to wpływ na selektywność powstawania olefin. Produkty reakcji ubocznych mają bezpośredni wpływ na tworzenie się depozytu węglowego. Powstający depozyt węglowy blokuje powierzchnię katalizatora powodując dezaktywację kontaktu, tym samym wpływając na niższą aktywność kontaktu. Konieczna jest więc okresowa regeneracja złoża katalitycznego np. poprzez wypalanie depozytu węglowego.

Interesującym rozwiązaniem technologicznym jest zastosowanie reaktorów membranowych pozwalających na selektywną dyfuzję wodoru przez półprzepuszczalne membrany [6, 19, 20].

4.2. Utleniające odwodornienie parafin

Utleniające odwodornienie propanu w obecności tlenu cząsteczkowego przebiega według równania reakcji (10):

$$C_{3}H_{8} + \frac{1}{2}O_{2} = C_{3}H_{6} + H_{2}O(\Delta H_{298}^{\circ} = -117,6 \text{ kJmol}^{-1})$$
(10)

W przeciwieństwie do tradycyjnego odwodornienia, w przypadku procesu utleniającego odwodornienia nie istnieją ograniczenia termodynamiczne. Dla utleniającego odwodornienia, całkowite przereagowanie alkanu jest możliwe nawet w niskich temperaturach. Wymaga to odpowiednich układów aktywnych w niskich temperaturach.

Wprowadzenie akceptora wodoru do reakcji odwodornienia przesuwa równowagę reakcji w kierunku olefiny. Utleniające odwodornienie staje się rekcją egzotermiczną, a osadzanie depozytu węglowego ograniczone.

$$C_n H_{2n+2} = C_n H_{2n} + H_2 \tag{2}$$

$$-RTlnK_{p} = \Delta G^{\circ}_{CnH2n} - \Delta G^{\circ}_{CnH2n+2}$$
(11)

$$C_{n}H_{2n+2} + A = C_{n}H_{2n} + 2HA$$
(12)

13

$$-RTlnK_{p} = \Delta G^{\circ}_{CnH2n} + 2\Delta G^{\circ}_{HA} - \Delta G^{\circ}_{CnH2n}$$
(13)

Energie swobodne powstawania alkanów w niskich temperaturach są niższe niż odpowiadających im alkenom i dlatego alkany są trwalsze od alkenów. Jeśli A jest silnym akceptorem wodoru, energia swobodna powstawania HA (ΔG_{HA}°) ma ujemną wartość, a K_p przyjmuje dodatnią wartość; równowaga przesuwa się w prawo, reakcja może być rozważana jako nieodwracalna nawet w niskich temperaturach [21]. Cząsteczki, takie jak tlen, halogenki czy związki siarki mogą służyć jako akceptory wodoru, jednakże najczęściej stosuje się tlen. Energia swobodna powstawania wody (228,7 kJmol⁻¹) jest znacznie większa niż energia swobodna związana z odwodornieniem (~ 84 kJmol⁻¹) i reakcja (7):

$$C_n H_{2n+2} + \frac{1}{2} O_2 = C_n H_{2n} + H_2 O$$
(7)

jest praktycznie nieodwracalna, a ciepło powstawania wody (234 kJmol⁻¹) sprawia, że reakcja staje się silnie egzotermiczna.

Tlen obecny w środowisku reakcyjnym może także zostać wbudowany w cząsteczkę węglowodoru, tworząc utlenione produkty, czy też może doprowadzić do spalania. Wszystkim tym procesom towarzyszą ujemne zmiany w energii swobodnej. Tak więc, katalizator powinien być tak projektowany, by ułatwiał usunięcie wodoru z cząsteczki alkanu, które jest pierwszym krokiem w sekwencji reakcji utleniania i ograniczał powstawanie produktów głębokiego utleniania.

Utleniające odwodornienie lekkich alkanów do alkenów przebiega przez równoległe i następcze etapy utleniania. Utleniające odwodornienie może być przedstawione za pomocą następującego schematu:



Alkeny są głównymi produktami utleniającego odwodornienia, podczas gdy CO i CO₂ mogą powstawać w bezpośrednim lub wtórnym spalaniu alkenów.

Tlenki wanadu i molibdenu są głównymi składnikami w aktywnych katalizatorach utleniającego odwodornienia alkanów, a etap aktywacji wiązania C-H przy użyciu sieciowych

atomów tlenu katalizatora wpływa na szybkość reakcji. Szybkość jest odwrotnie proporcjonalna do energii wiązania C-H, a alkeny mają zwykle jedno lub więcej wiązań C-H słabszych niż te w wyjściowym alkanie. Tak więc duże wartości stosuneku k₃/k₁ prowadzą do obniżenia selektywności do alkenów. Maksymalne wydajności otrzymane w utleniającym odwodornieniu niższych alkanów są następujące: 56% etan/eten, 38% dla

n-butan/buteny+butadien i 25% propan/propen. Istotne ograniczenia związane są z granicami wybuchowości, palnością węglowodorów i koniecznością usuwania ciepła ze strefy reakcyjnej [21, 22].

4.3. Odwodornienie propanu w obecności CO₂

Przemysł chemiczny potrzebuje ogromnych ilości nienasyconych węglowodorów, by móc sprostać oczekiwaniom producentów konkretnych wyrobów. Pozyskiwanie lekkich alkenów opierało się dotychczas na pirolizie olefinowej gazu ziemnego i benzyny ciężkiej oraz na katalitycznym krakingu frakcji naftowych. Interesującą koncepcją staje się możliwość konwersji niższych alkanów do odpowiadających im związków nienasyconych – dehydrogenacja.

Najniższym węglowodorem mogącym brać udział w wyżej opisanym procesie jest etan. Odwodornienie etanu przebiega w następujący sposób (14):

$$C_2 H_6 = C_2 H_4 + H_2 \tag{14}$$

gdzie wydzielający się wodór stanowi produkt uboczny. Procesowi sprzyja wyższa temperatura (przy ciśnieniu p = 1 atm), co wynika z termodynamiki reakcji. Wraz ze wzrostem temperatury równowaga przesuwa się w stronę produktów. By osiągnąć około 50% konwersję etanu, temperatura musi wynosić ponad 700°C (~720°C). Ponadto liczba cząsteczek produktów znacznie wzrasta w porównaniu do liczby molekuł substratów. Katalityczne odwodornienie w bardzo wysokich temperaturach prowadzi do otrzymania wielu niekorzystnych produktów, które powstały w reakcjach ubocznych (podczas izomeryzacji, polimeryzacji i in.).

W przeciwieństwie do innych alkanów, aktywowanie etanu wymaga szczególnie wysokich temperatur. By zmniejszyć zużycie energii w produkcji etenu, proponowane jest prowadzenie utleniającego odwodornienia etanu [7] (15):

$$C_2H_6 + 0,5O_2 = C_2H_4 + H_2O$$
(15)

Związanie wodoru – powstanie wody – za pomocą dodanego do strefy reakcyjnej czynnika utleniającego w trwałe połączenie termodynamiczne przesuwa równowagę reakcji w kierunku

powstawania związku nienasyconego [23]. Mimo wielu zalet proces obarczony jest wadami: niską selektywnością pożądanych olefin, która wywołana jest przede wszystkim przez silne utlenienie; koniecznością odprowadzenia ciepła oraz łatwopalnością mieszaniny reakcyjnej. Wymienione wady są na tyle istotne, że zachodzi potrzeba zastąpienia tlenu cząsteczkowego łagodniejszymi czynnikami utleniającymi np. N₂O lub CO₂ [24].

Dużym zainteresowaniem cieszy się obecnie ditlenek węgla, który z racji powszechnej dostępności i odpowiednich właściwości stosowany jest w procesach odwodornienia propanu, izobutanu, etylobenzenu czy podczas utleniającego sprzęgania metanu.

Użycie CO₂ jako utleniacza dla częściowego utlenienia niższych parafin może stać się ważną droga dla lepszego wykorzystania gazu ziemnego. Powszechnie wiadomo, że jednym z głównych składników gazu ziemnego jest CO₂, a pozostałymi substancjami metan i niższe węglowodory nasycone. Pożądanymi zatem przemianami byłyby te, które przy udziale CO₂ i alkanów C₁ – C₂ pozwoliłyby bezpośrednio otrzymać niższe olefiny i inne cenne produkty [25].

Odwodornienie propanu jest wysoce endotermiczną reakcją. Proces przebiega w temperaturze 520-620°C przy ciśnieniu atmosferycznym i z użyciem katalizatora – platyny bądź katalizatorów chromowych. Wysoka aktywność i selektywność katalizatorów chromowych na nośnikach w procesie odwodornienia $C_3 - C_4$ jest znana od wielu lat. W przemyśle chemicznym szeroko stosowano do tej pory katalizatory chromowe naniesiono na tlenek glinu, obecnie dużym zainteresowaniem cieszą się nośniki krzemionkowe [26].

Tak jak w przypadku etanu, tak i dla propanu zastosowanie ditlenku węgla wpływa na równowagę chemiczną reakcji. Podczas dehydrogenacji propanu w obecności CO_2 głównymi produktami są propen i tlenek węgla. Propen powstaje w reakcji utleniającego odwodornienia, z CO_2 (16):

$$C_{3}H_{8} + CO_{2} = C_{3}H_{6} + CO + H_{2}O$$
(16)

lub podczas katalitycznego odwodornienia propanu (5):

$$C_3H_8 = C_3H_6 + H_2$$
(5)

Powstający w reakcji (5) wodór powoduje redukcję CO₂ do CO – RWGS:

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O$$
 (3)

Reakcja (16) przy większym udziale molowym CO₂ może prowadzić do powstania tlenku węgla i wodoru (17):

$$C_3H_8 + 3CO_2 = 6CO + 4H_2 \tag{17}$$

W procesie mogą również powstawać metan i eten – na drodze redukcji lub termicznego rozpadu propanu [27].

Sukces zastosowania ditlenku węgla w odwodornienia propanu z udziałem katalizatorów

Cr-Si-O wynika przede wszystkim z utleniających właściwości CO₂, a reakcje przedstawiają się następująco:

$$C_{3}H_{8} + CrO_{x} = C_{3}H_{6} + CrO_{x-1} + H_{2}O$$
(18)

$$CrO_{x-1} + CO_2 = CrO_x + CO$$
⁽¹⁹⁾

Przedstawione powyżej reakcje stanowią mechanizm utleniająco – redoksowy Marsa i van Krevlena. Dzięki takiemu mechanizmowi katalizator regeneruje się i wraca do pierwotnej, aktywnej formy [28].

Odwodornienie izobutanu do izobutenu podobnie jak propanu do propenu może przebiegać jedno- lub dwustopniowo:

- jednostopniowo:

$$iC_4H_{10} + CO_2 = C_4H_8 + CO + H_2O$$
 (20)

- dwustopniowo:

$$C_4 H_{10} = C_4 H_8 + H_2 \tag{21}$$

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O$$
 (22)

Nie wiadomo, która z dróg procesu jest bardziej prawdopodobna. Zakłada się więc, że obydwa mechanizmy przebiegają jednocześnie. Funkcje jakie może pełnić CO₂ zależne są od rodzaju katalizatora oraz warunków procesowych. Ditlenek węgla może zatem:

- być czynnikiem obniżającym prężność cząstkową reagentów,
- pełnić rolę modyfikatora właściwości kwasowo zasadowych powierzchni katalizatora,
- trwale wiązać wodór, co pozwala przesunąć stan równowagi chemicznej w kierunku tworzenia alkenu,
- zgazowywać depozyt węglowy ($CO_2 + H_2 = CO + H_2O$ reakcja Boudouarda),
- ponownie utleniać zredukowaną powierzchnię katalizatora tlenkowego zgodnie z mechanizmem redoksowym Marsa i van Krevlena [29].

Oprócz niższych parafin, procesowi odwodornienia mogą ulegać związki aromatyczne. Najpowszechniej wykorzystywanym w dehydrogenacji aromatem jest etylobenzen. To właśnie z etylobenzenu otrzymuje się cenny dla przemysłu chemicznego monomer – styren. Reakcja odwodornienia przebiega w wysokiej temperaturze: 600-700°C, w obecności bardzo dużej ilości pary wodnej. Zaobserwowano jednakże, iż w procesie prowadzonym w taki

sposób, znaczny procent ciepła utajonego jest tracony podczas kondensacji pary wodnej. Konieczne okazało się znalezienie innego, korzystniejszego rozwiązania. Związkiem stanowiącym remedium na ową niedogodność jest ditlenek węgla. Podstawową zaletą CO₂ jest fakt, że zawsze zachowuje postać gazową i nie ma problemów ze skraplaniem.

Odwodornienie etylobenzenu do styrenu w środowisku ditlenku węgla zamiast pary wodnej uważa się za proces energooszczędny (zaoszczędza się 10 razy więcej energii) i przyjazny naturze. Proces w obecności CO₂ może przebiegać dwojako:

- jednostopniowo:

$$Ph - CH_2CH_3 + CO_2 = Ph - CH = CH_2 + CO + H_2$$
 (23)

- dwustopniowo:

 $Ph - CH_2CH_3 = Ph - CH = CH_2 + H_2$ (24)

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O$$
 (25)

Równowagowa wydajność styrenu w obecności CO_2 , niezależnie czy w ścieżce jednostopniowej czy dwustopniowej, jest wyższa niż w reakcji z parą wodną. Ponadto użycie ditlenku węgla zamiast pary pozwala na obniżenie temperatury reakcji.

Najnowszym katalizatorem procesu jest tlenek żelaza (III) naniesiony na tlenek glinu, który spełnia zadanie przy ciśnieniu atmosferycznym i w temperaturze 525-600°C [30, 31].

CO₂ to łagodny utleniacz, który może być wykorzystany w utleniającym odwodornieniu parafin (etanu, propanu, butanów) czy też etylobenzenu. Dodanie CO₂ do substratu wpływa na wzrost selektywności lub wydajności żądanego produktu.

Odwodornienie z udziałem CO_2 stanowi obiecującą propozycję dla procesów odwodornienia.

Ditlenek węgla spełnia zatem różne funkcje, które zależą głównie od rodzaju katalizatora i reakcji chemicznej, co tylko upewnia nas, że CO₂ jest surowcem godnym uwagi.

5. Ditlenek węgla – właściwości, źródła i utylizacja

 CO_2 jest bezbarwnym i bezzapachowym gazem. CO_2 występuje w naturze i służy jako źródło węgla w procesie fotosyntezy roślin. CO₂ odgrywa istotną rolę w gospodarce węglowej Ziemi, a także stanowi nieodzowny składnik cyklu życiowego roślin i zwierzat [33-34]. Jego obecność w atmosferze szacuje się obecnie na 0,038% obj. (377 ppmv) [32]. Ditlenek wegla w dużym stopniu wpływa na globalny efekt cieplarniany. Zminimalizowanie jego emisji z różnych źródeł jest przedmiotem badań wielu grup naukowców na całym świecie. Fundamentalnie krytycznym problemem jest fakt, iż społeczeństwo zużywa więcej zasobów niż w rzeczywistości potrzebuje, ponieważ "wyrzuca się" więcej energii jako odpad zamiast posłużyć się nią ponownie; a w konsekwencji emituje się więcej gazów cieplarnianych oraz zanieczyszczeń do środowiska na jednostkę użytecznej, wytworzonej energii. Podstawowy powód wzrostu emisji antropogenicznego CO₂ stanowi alarmujące wręcz zwiększenie zużycia paliw kopalnych. Dodatkowo, obserwuje się ciągły wzrost ludności na świecie, a co za tym idzie wzrost konsumpcji przypadającej na mieszkańca, przede wszystkim w krajach gospodarczo. Zastosowanie odnawialnych źródeł energii czy rozwiniętych też zoptymalizowanie procesów spalania paliw kopalnych nie zdołają temu zapobiec, tak więc zmiany klimatyczne w kolejnych latach staną się nieuniknione. Aktualnie blisko 80% światowej produkcji energii oparte jest na procesie spalania paliw kopalnych. Niestety, proces obarczony jest skutkami ubocznymi, z których emisja znacznych ilości zanieczyszczeń do atmosfery, w tym CO₂, przysparza wiele problemów. Mimo, iż do tej pory nie ma niepodważalnego wyjaśnienia związanego z genezą ocieplania klimatu średnio o 0,5°C podczas ostatniego stulecia, to panuje powszechna zgodność co do potrzeby podejmowania aktywnych metod, ograniczających emisję gazów cieplarnianych, a przede wszystkim CO₂. Zmiany klimatyczne, które przypisuje się działalności człowieka, wywołały intensyfikacje badań dotyczących opracowania technologii mających na celu zredukowanie emisji antropogenicznego CO₂ [35].

Konwersja surowców z użyciem CO₂ jako drugiego substratu jest istotną propozycją dla chemii C₁, dla której kluczowymi surowcami są właśnie ditlenek węgla i metan.

Podstawową zaletą wtórnie użycie CO₂ jest możliwość stosowania go do wytworzenia nowych produktów, od chemikaliów po paliwa.

Pozytywy wynikające ze stosowania CO₂ mają różnorodny charakter. Wśród nich można wymienić:

- ditlenek węgla w przeciwieństwie do ropy naftowej stanowi odnawialny surowiec naturalny,
- wytworzenie produktów z użyciem CO₂ może prowadzić do nowych materiałów,
 np. polimerów,
- CO₂ jest tanim, nietoksycznym surowcem, który powoli wypiera z rynku trujące i szkodliwe substancje, takie jak np. fosgen,
- możliwość znalezienia nowych ścieżek pozyskiwania produktów i intermediatów [25].

Przedsięwzięcia, których celem jest zminimalizowanie stężenia CO₂ w atmosferze wiążą się z wprowadzeniem nowych i zmodernizowaniem obecnych technologii produkcji energii z paliw kopalnych, by polepszyć sprawność konwersji i zagospodarowania energii elektrycznej, a także rozwinąć energetykę bazującą na paliwach jądrowych i źródłach odnawialnych. Jako że nie jest możliwe absolutne zastąpienie paliw kopalnych paliwem jądrowym, jak również odnawialnymi źródłami energii, niezbędne stają się działania dążące do unieszkodliwienia lub zagospodarowania CO₂, który powstaje w procesach przemysłowych.

Koncepcja synergii technologii produkcji paliw syntetycznych z węgla z reaktorem jądrowym to jedna z alternatyw pozwalających na zagospodarowanie ditlenku węgla. Powstający w elektrowni węglowej CO₂ i H₂ stanowią surowiec do produkcji paliw. Ciepło odpadowe z reaktora jądrowego służy jako źródło energii. Tlen, który powstaje w procesie, można użyć podczas spalania węgla, dzięki czemu wzrośnie efektywność procesu przemiany węgla w energię elektryczną, a także umożliwi to eliminację emisji tlenków azotu. Dodatkowe korzyści, które są konsekwencją prowadzonego w ten sposób procesu, to zmniejszenie emisji CO₂ i ponadplanowy przychód ze sprzedaży nadmiarowego O₂ (produktu ubocznego przy wytwarzaniu wodoru), w efekcie koszty ulegają obniżeniu do blisko 0,5 USD/dm³ [36]. Wyżej opisana koncepcja synergii może być ograniczona do elektrowni węglowych i rafinerii wytwarzającej paliwa syntetyczne. Jedynie nieznaczną ilość CO₂ emitowanego przez elektrownie węglowe można stosować w syntezie chemicznej. Warte podkreślenia jest również możliwość użycia CO₂ w produkcji metanolu. Drugi niezbędny substrat – wodór, otrzymywać można na drodze elektrolizy wody w oparciu o energię z odnawialnych źródeł energii wiatrowej lub wodnej bądź energii jądrowej:

 $3 H_2 + CO_2 = CH_3OH + H_2O$ $\triangle H = 49.9 \text{ kJ/mol}$

(26)

Koszt paliw syntetycznych zależy jednocześnie od kosztu wytworzenia wodoru. Katalityczne uwodornienie ditlenku węgla do metanolu jest ciekawą propozycją dla przemysłu chemicznego. Stanowi bowiem alternatywę dla syntezy opartej na gazie syntezowym. Konieczne jest jednak opracowanie nowych, innowacyjnych katalizatorów, ponieważ dotychczas stosowane w przemyśle układy katalityczne do syntezy metanolu, tj. CuO/ZnO/Al₂O₃, ulegają dezaktywacji wraz ze wzrostem stężenia CO₂ w środowisku reakcyjnym [37-39].

Inną koncepcją mającą na celu produkcję paliw z udziałem CO_2 z powietrza jest idea "Zielona Wolność". Pomysł zakłada produkcję na dużą skalę benzyny bądź paliwa lotniczego, lub metanolu z ditlenku węgla wychwytywanego z powietrza i wodoru (elektroliza wody). Metoda została przedstawiona przez badaczy z Narodowego Laboratorium w Los Alamos. Silną stroną omawianej propozycji jest zastosowanie sprawdzonych technologii, wysoki stopień zaawansowania technologicznego, a także duże prawdopodobieństwo zrealizowania tej koncepcji w najbliższym czasie. Koncepcja zyskała aprobatę niezależnych ekspertów i wzbudziła ciekawość przemysłu. Istotą proponowanej technologii jest nowatorski sposób separacji i wychwytywania CO_2 z powietrza. Zintegrowanie go z funkcjonującymi technologiami zapewniłoby możliwość produkcji wolnych od związków siarki, ciekłych paliw i związków organicznych z konkurencyjnych cenowo surowców [35, 37, 40].

Na Rys.1 przedstawiono schemat produkcji syntetycznego paliwa z ditlenku węgla, powietrza i wody. "Zielona Wolność" zakłada otrzymywać 3 miliony litrów paliwa syntetycznego albo 5000 ton metanolu na dzień.



Rys.1. Schemat procesu produkcji syntetycznych paliw z ditlenku węgla z powietrza i wody [35]

Interesującą propozycją zagospodarowania CO₂ jest także metoda pozyskiwania metanu z jego hydratów z równoczesną sekwestracją ditlenku węgla. Według tej koncepcji wydobywanie metanu związanego w postaci hydratów odbywa się poprzez jednoczesne zastąpienie go ditlenkiem węgla. Powstawanie hydratu ditlenku węgla jest procesem egzotermicznym, zaś ciepło tworzenia hydratu CO₂ jest większe od ciepła rozkładu hydratów metanu:

$$CO_{2(g)} + n H_2O = CO_2(H_2O)_n \bigtriangleup H_f = -57,98 \text{ kJ/mol}$$
 (27)

$$CH_4(H_2O)_n = CH_{4(g)} + n H_2O \quad \triangle H_f = 54,48 \text{ kJ/mol}$$
 (28)

Obiecującą propozycję technologiczną stanowi technologia wychwytu i składowania CO_2 w specjalnie wybranych formacjach geologicznych (CCS – CO_2 Capture and Storage) [41].

Geologiczne składowanie ditlenku węgla pozwala unieszkodliwić znaczne ilości tego gazu, rzędu milionów ton, które pochodzą z przemysłowych źródeł emisji (elektrownie, elektrociepłownie, huty żelaza i stali, cementownie czy zakłady chemiczne. Ocenia się, że wyeksploatowane złoża gazu ziemnego i ropy naftowej, zbiorniki pozostałe po eksploatacji ropy naftowej i głębokie poziomy wodonośne/solankowe, stanowią idealne miejsca do sekwestracji CO₂.

Ditlenek węgla można również zagospodarować w procesach chemicznych. Przykładem takich procesów są m. in. synteza poliwęglanów, suchy reforming metanu czy odwodornienie lekkich alkanów.

Ciekawy sposób pozyskiwania poliwęglanów stanowi metoda bezfosgenowa, która polega na reakcji ditlenku węgla z epitlenkami. Syntezę prowadzi się pod ciśnieniem od kilkudziesięciu do kilkuset atmosfer w rozpuszczalnikach, np. w dioksanie w temperaturze od 30 do 100°C, stosując związki metaloorganiczne jako katalizatory.

Such reforming metanu to kolejna technologia zagospodarowania ditlenku węgla (29): $CH_4 + CO_2 = 2 H_2 + 2CO$ (29)

Proces ten pozwala na syntezę z metanu i ditlenku węgla gazu syntezowego, w którym stosunek H₂:CO wynosi 1:1. Przykładowo, podczas konwersji metanu z parą wodną ów stosunek wynosi 3:1 (CH₄ + H₂O = 3 H₂ + CO (30)), a otrzymany gaz syntezowy znajduje zastosowanie w procesie produkcji wodoru, zaś w procesie częściowego utleniania metanu (CH₄ + $\frac{1}{2}$ O₂ = 2 H₂ + CO (31)) stosunek H₂:CO jest równy 2:1, a powstający gaz syntezowy może być użyty w syntezie metanolu [35].

Obecnie trwają wzmożone badania nad suchym reformingiem metanu. Główną korzyścią płynącą z tego procesu, jest otrzymanie gazu o wysokiej czystości. W przypadku reformingu

parowego mieszanina poreakcyjna zawiera ok. 2% nieprzereagowanego metanu, natomiast dla suchego reformingu metanu <0,1%. Stosunek molowy H₂:CO równy 1:1 umożliwia na zastosowanie gazu syntezowego, bez dodatkowych czynności technologicznych, do kolejnych syntez chemicznych, np. synteza poliwęglanów, formaldehydu czy alkoholi OXO. Należy jednak pamiętać, iż w reakcji suchego reformingu metanu mogą mieć miejsce także reakcje równoległe i następcze, które prowadzą do obniżenia stosunku H₂:CO. Reakcje, które mają wpływ na wartość tego stosunku, to m. in. odwrócona reakcja WGS [42-44]:

$$\mathrm{CO}_2 + \mathrm{H}_2 = \mathrm{CO} + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \tag{3}$$

i tzw. reakcja Sabatiera (32):

$$CO_2 + 4 H_2 = CH_4 + 2 H_2O$$
(32)

W minionych dekadach skupiono wiele uwagi nad zagospodarowaniem CO₂ w procesach technologicznych, w których ditlenek węgla pełni rolę źródła węgla.

Nie tak dawno zaproponowano zastosowanie CO₂ jako źródła tlenu czy też utleniacza, ponieważ może on być rozważany jako alternatywny (łagodny) utleniacz czy też "nośnik" tlenu.

Użycie CO_2 jako utleniacza dla częściowego utlenienia niższych parafin może stać się ważną drogą dla lepszego zagospodarowania gazu ziemnego. Jednym ze składników gazu ziemnego jest CO_2 . Pożądanymi zatem przemianami byłyby te, które przy udziale CO_2 i alkanów C_1 - C_2 pozwoliłyby bezpośrednio otrzymać niższe olefiny i inne cenne produkty [42].

Odwodornienie alkanów w obecności ditlenku węgla do odpowiednich olefin ocenia się na obiecującą alternatywę dla tradycyjnego odwodornienia i utleniającego odwodornienia (utleniacz – O_2), które boryka się z problemami głębokiego utlenienia czy też powstawaniem znacznych ilości depozytu węglowego. Metoda ta ma dwie podstawowe zalety, przede wszystkim pozwala trwale wiązać CO_2 , a ponadto powstający w procesie tlenek węgla wykorzystać w reakcji karbonylowania. Ditlenek węgla okazuje się być również efektywnym utleniaczem dla utleniającego sprzęgania metanu (USM) do etanu i etylenu.

Na podstawie danych literaturowych stwierdza się, iż ditlenek węgla w procesach odwodornienia pełni złożoną rolę. CO₂ może być rozcieńczalnikiem lub medium grzewczym, równocześnie będąc reagentem. Promująca rola ditlenku węgla jest rezultatem jego udziału w reakcji selektywnego, utleniającego odwodornienia alkanów, jak również w reakcji Boudouarda i reakcji redukcji CO₂ wodorem.

Istotne jest również biochemiczne zagospodarowanie CO₂ ściśle wiążę się procesem fotosyntezy, w którym to rośliny pobierają i przetwarzają ditlenek węgla. Monitoring stężenia

CO₂ umożliwia zatem kontrolę wzrostu roślin – stymulację lub inhibitowanie. Metoda ta znalazła zastosowanie w rolnictwie i ogrodnictwie, a także w przemyśle przetwórczym. Koncepcja ta znalazła zastosowanie w produkcji biomasy z udziałem bakterii lub zielonych alg morskich.

Roczne przemysłowe zużycie CO_2 jest w przybliżeniu równe 120 Mt, podczas gdy całkowita emisja CO_2 wynosi 24 Gt. Powyższe dane stanowią wielkie wyzwanie dla naukowców, których zadaniem będzie opracowanie nowych, efektywnych sposobów zagospodarowania ditlenku węgla [45].

6. Materiały mezoporowate – charakterystyka, synteza i zastosowanie

Sita molekularne to selektywne adsorbenty o jednolitym rozmiarze porów. Zjawisko adsorpcji może zachodzić jedynie w przypadku substancji, których cząsteczki są mniejsze od porów sita – większe cząsteczki nie adsorbują się.

Za najlepszy przykład substancji wykazujących właściwości sitowo-molekularne uważane są zeolity. Są to krystaliczne glinokrzemiany, których struktura oparta jest na wewnętrznym systemie komór bądź kanałów o określonych wymiarach. Układ wewnętrznych porów powstaje podczas termicznego usuwania wody krystalizacyjnej ewentualnie innych cząsteczek. Nie powoduje to rekrystalizacji, natomiast przestrzenie zawierające wcześniej wodę stają się nowym, wewnętrznym systemem porów. Pory mogą być zajmowane przez ściśle określone, tj. o odpowiednich rozmiarach, cząsteczki adsorbatu.

Zeolitowe systemy porowate to ponad pięćdziesiąt różnorodnych struktur. Układy powstałe z wieloczłonowych pierścieni (6-, 8-, 10- lub 12-) pozwalają otrzymać sita molekularne o zróżnicowanej porowatości: wąskoporowate (0,3-0,4 nm), średnioporowate (0,4-0,6 nm), a także szerokoporowate (0,7-0,8 nm).

Dodanie związków organicznych takich jak aminy, sole amin czy też innych okazało się kluczowym etapem dla postępu w syntezie sit molekularnych. Wprowadzane substancje organiczne, tzw. szablony kształtotwórcze, które usuwa się poprzez ekstrakcję albo obróbkę termiczną, wykazują znaczny wpływ na kierunek krystalizacji, a ich rozmiar odgrywa znaczącą rolę w tworzeniu określonych porów (średnicy) końcowego produktu [46].

6.1. Krzemionkowe materiały mezoporowate

W 1992 roku zaprezentowano nowy rodzaj sit molekularnych. Struktury zsyntezowane przez Mobil Research and Development Corporation (Mobil Oil Corporation) były amorficzne, charakteryzowały się wąskim zakresem dystrybucji porów, zaś ich średnica przekraczała 2 nm. Zgodnie z definicją Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) otrzymano materiały mezoporowate, których rozmiary porów obejmują zakres 2-50 nm. Istotnym etapem syntezy okazało się narastanie nieorganicznego prekursora wokół cylindrycznych micel wytworzonych w wodnym roztworze środków powierzchniowo czynnych. Prezentowaną grupę krzemionkowych sit cząsteczkowych o niskiej gęstości (z ang. *ordered mesoporous structures* lub *large pore mesoporous structures*) nazwano M41S [46, 47].

Mezoporowate materiały cieszą się dużym zainteresowaniem wielu grup badaczy [46-48]. Właściwości, takie jak wysoka dystrybucja porów, jednolita struktura oraz silnie

rozwinięta powierzchnia właściwa, jak również możliwość ich zastosowania jako katalizatory, nośniki katalizatorów, adsorbenty czy szablony kształtotwórcze dla innych materiałów, potwierdzają atrakcyjność mezoporowatych sit molekularnych. Wyżej wymienione zalety sprawiają, iż prowadzone badania skupiają się na sposobie syntezy, kontroli struktury i rozmiarów porów, poprawieniu strukturalnej stabilności oraz nowych mechanizmach syntezy.

Do wspomnianej grupy można zaszeregować wiele materiałów, przy czym jako pierwsze otrzymano struktury znane jako *Mobil Composition of Matter* – MCM.

Wśród materiałów MCM można spotkać różnorodne struktury, tj. MCM-41, który charakteryzuje się strukturą heksagonalną, jednowymiarową, MCM-48 o strukturze regularnej, trójwymiarowej czy MCM-50 będący materiałem warstwowym dwu- lub jednowymiarowym (Rys. 2). Wiele czynników takich jak: właściwości szablonu kształtotwórczego (matrycy), pH żelu, rodzaj substancji pomocniczych, czas i temperatura reakcji hydrotermalnej czy też warunki usuwania szablonu kształtotwórczego, wpływa na właściwości fizykochemiczne, w tym również na stopień uporządkowania sit molekularnych [47, 49-51].

Szczególnie istotny jest dobór szablonu kształtotwórczego, którym zazwyczaj są związki powierzchniowo czynne (surfaktanty).

Surfaktanty w roztworze wodnym powyżej krytycznego stężenia micelarnego (cmc) tworzą micele, które są cząstkami koloidalnymi. Dowolna micela może składać się z kilkudziesięciu, a nawet kilkuset cząsteczek surfaktanta.



Rys. 2. Różnorodne uporządkowanie materiałów mezoporowatych: A – heksagonalne (MCM-41, SBA-15), B – kubiczne (MCM-48, SBA-1), C – lamelarne (MCM-50) [52].

Uporządkowanie cząsteczek surfaktanta jest zróżnicowane, a ponadto zależy od jego stężenia w roztworze. W przypadku niskich stężeń zauważa się pojedyncze cząsteczki związku powierzchniowo czynnego, po przekroczeniu krytycznego stężenia micelizacji obserwuje się

tworzenie fazy izotropowej, natomiast przy dalszym wzroście stężenia powstaje faza ciekłokrystaliczna.

Faza ta może wykazywać uporządkowanie:

- heksagonalne,
- regularne,
- lamelarne (płytkowe).

Sposób uporządkowania cząsteczek związku powierzchniowo czynnego bezpośrednio wpływa z kolei na strukturę porowatą materiału mezoporowatego.

Zmiany fazowe monitorowane są poprzez kontrolę pH, zaś w zależności od rodzaju surfaktanta syntezuje się materiały z porami o różnym rozmiarze i kształcie. Parametrem ściśle związanym z wielkością przestrzeni wewnętrznych jest parametr *g*, czyli efektywny parametr upakowania agregatu jonowego związku powierzchniowo czynnego. Wartość parametru obliczana jest z następującej zależności matematycznej:

$$g = \frac{V}{a_0} \cdot l$$

V – całkowita objętość surfaktanta wraz z rozpuszczalnikiem umieszczonym pomiędzy łańcuchami

- a₀ efektywna powierzchnia "głowy" surfaktanta
- l-kinetyczna długość "ogona" surfaktanta

Wyliczenie efektywnego parametru upakowania, którego wartości zawierają się w przedziale $\langle 0,1 \rangle$ dla danego związku powierzchniowo czynnego i badanego układu, pozwalają wstępnie oszacować jakiego rodzaju będzie otrzymana struktura. Wpływ parametru *g* na rodzaj powstającej mezoporowatej struktury przedstawia się następująco:

- gdy g < ¹/₂: za pomocą miceli sferycznych otrzymuje się mezoporowatą fazę regularną
 (p\Pm3m) lub heksagonalną (P6₃/mmc),
- gdy $\frac{1}{3} \le g \le \frac{1}{2}$: za pomocą miceli sferycznych otrzymuje się mezoporowatą fazę heksagonalna (P6/m) lub regularna (Ia3d),
- gdy $\frac{1}{2} \le g \le 1$: dzięki agregatowi w postaci micel cylindrycznych i micelom globularnym otrzymuje się regularną fazę mezoporowatą (Ia3d) lub warstwową [46, 53].

Użycie dodatków takich jak hydrofobowy 1,3,5-trimetylobenzen (TMB) czy polarnego alkoholu t-amylowego jest w stanie doprowadzić do zmiany struktur materiału mezoporowatego poprzez uprzednie zmiany w geometrii surfaktanta. Alkohol t-amylowy wchodząc do hydrofobo-hydrofilowej palisady łańcucha przyczynia się do utworzenia struktury heksagonalnej materiału SBA-3, podczas gdy zastosowanie niepolarnego TMB, dzięki połączeniu się z hydrofobową częścią miceli umożliwia powstanie MCM-50.

Istotnym etapem syntezy krzemionkowych materiałów mezoporowatych jest sposób usuwania szablonu kształtotwórczego. W tym celu stosuje się obróbkę cieplną w różnych temperaturach i atmosferze gazowej, przemywanie wodą lub ekstrakcję roztworami wodnoalkoholowymi z dodatkiem kwasów bądź elektrolitów.

W zależności od wybranej drogi syntezy otrzymuje się zróżnicowane nanoporowate materiały krzemionkowe. Sposób powstawania wspomnianych materiałów starano się tłumaczyć w oparciu o kilka teorii. Pierwszy z mechanizmów został zaproponowany przez Becka i współpracowników [53]. Mechanizm ten zakłada uporządkowaną samoorganizację micel analogiczną jak dla ciekłych kryształów – LCT (ang. *liquid crystal templating*). Kolejny etap mechanizmu może przebiegać dwojako. Pierwsza koncepcja postuluje osiadanie nieorganicznego prekursora na agregacie micelarnym, a następnie jego kondensację (Rys. 3). Potwierdzeniem takiego mechanizmu są dane eksperymentalne uzyskane w obecności związku powierzchniowo czynnego o stężeniu większym niż cmc.



Rys. 3. Synteza krzemionkowych materiałów mezoporowatych [54].

Drugie rozwiązanie zakłada samoorganizowanie przy udziale powstającej wspólnej fazy pośredniej, która pozwala na utworzenie agregatu o zdefiniowanej morfologii. Wyniki badań wskazują, iż synteza materiałów mezoporowatych jest możliwa do przeprowadzenia w obecności surfaktanta, którego stężenie jest wyraźnie niższe niż wymagane do utworzenia fazy ciekłokrystalicznej. Zatem druga propozycja uważana jest za bardziej właściwą. Pożądaną strukturę fazy ciekłokrystalicznej osiąga się dzięki zastosowaniu określonego stężenia prekursora nieorganicznego. W oparciu o badania i analizy rentgenograficzne XRD, a także pomiary przy użyciu jądrowego rezonansu magnetycznego ¹⁴N NMR, zaproponowano

[55] nowy, zmodyfikowany mechanizm LCT - MLCT (z ang. Modified Liquid Crystal Templating). W tym przypadku krzemowy prekursor, który ulega rozpuszczeniu w wodnym roztworze związku powierzchniowo czynnego, dzięki czemu wspomaga powstawanie ciekłokrystalicznej, uporządkowanej fazy. Wspomaganie polega na początkowym utworzeniu równoległych warstw między rzędami cylindrycznych micel. Ułożenie heksagonalne otrzymuje się poprzez narastanie pośredniego kompleksu typu związek powierzchniowo czynny-prekursor nieorganiczny, pomiędzy agregatami cylindrycznymi. Zwiększając stężenie prekursora nieorganicznego, np. krzemionki, obserwuje się powstawanie grubszych warstw, co prowadzi do otrzymania fazy lamelarnej. Zbliżone cechy wykazuje mechanizm wyrównywania gęstości ładunku (z ang. Charge Density Matching Mechanism), badany przez Monnier'a i Stucky'ego [56]. Powstawanie heksagonalnej fazy MCM-41 z fazy lamelarnej zachodzi poprzez oddziaływania elektrostatyczne: kationowa "głowa" surfaktanta - anionowy agregat krzemianowy. Gdy prekursor krzemianowy ulegnie skondensowaniu, gęstość ładunku zostaje obniżona, co prowadzi do zmiany równowagi oddziaływania z "głową" surfaktanta, czego efektem jest transformacja struktury warstwowej w heksagonalną. Zakłada się również, iż obecność uporządkowanej fazy ciekłokrystalicznej albo cylindrycznych micel nie jest wymagana przed dodaniem prekursora, by otrzymać materiał mezoporowaty. Hipotezę tę potwierdzają poniższe obserwacje [46, 57]:

- możliwe jest otrzymanie fazy heksagonalnej przy zastosowaniu bromku, chlorku, a także wodorotlenku cetylotrimetyloamoniowego,
- obecność surfaktantów o krótszych łańcuchach, które nie tworzą micel cylindrycznych w wodzie, np. chlorek i wodorotlenek dodecylotrimetyloamoniowy, sprzyja otrzymaniu fazy heksagonalnej,
- fazy takie jak MCM-41 lub MCM-48 można otrzymać w temperaturach < 70°C wówczas micele cylindryczne nie są stabilne,
- matrycę heksagonalną kompleksu pośredniego: surfaktant prekursor nieorganiczny, można uzyskać poprzez dodanie izotropowego roztworu zawierającego tylko monomer surfaktanta, np. 1% roztworu bromku cetylotrimetyloamoniowego.

W oparciu o przedstawione powyżej wnioski zaproponowano [46, 57] mechanizm tworzenia kooperatywnego CTM (z ang. *Cooperative templating mechanizm*), który znany jest także pod akronimem SLC – z ang. *Silicatropic liquid crystal*. Pomiędzy micelami cylindrycznymi, kulistymi oraz pojedynczymi cząsteczkami surfaktantu występuje równowaga dynamiczna do momentu wprowadzenia prekursora nieorganicznego. Między surfaktantem a dodanym prekursorem następuje wymiana jonowa. Następnie tworzy się para jonowa, surfaktant –

prekursor nieorganiczny, która ma charakter kompleksu pośredniego. W kompleksie pośrednim zachodzi dysocjacja micel surfaktantu, a para jonowa przyłącza się do nowo powstałej mezofazy.

6.2. Inne materialy mezoporowate krzemionkowe

Mezofaza typu FSM-16 (*ang. folder sheets materials*), tak jak materiał MCM-41, prezentuje heksagonalny układ porów. Jednakże ścieżka syntezy jest nieco inna. Substratem wyjściowym jest kanemit – naturalny, warstwowy polikrzemian. Początkowo zachodzi wymiana jonów sodowych w kanemicie na kationy heksadecylotrimetyloamoniowe.

W kolejnych stadiach proces tworzenia FSM-16 zachodzi poprzez pośrednie produkty przejściowe charakteryzujące się zróżnicowanym stopniem uformowania. Mezoporowate sita molekularne oznaczone symbolem KIT-1, otrzymane w roku 1997 przez zespół Ryoo prezentuje podobny rozmiar porów i dużą powierzchnię właściwą jak MCM-41. KIT-1 ma wysoką trwałość termalną i hydrotermalną w stosunku do materiałów omówionych wcześniej. Struktura tego materiału charakteryzuje się trójwymiarowym systemem kanałów o niskim stopniu uporządkowania. Ponadto, wspomniana struktura jest zbliżona do trójwymiarowej postaci dwuwymiarowej powierzchni korala, którą nazwano koralem mózgowym (z ang. *brain coral*). Niezwykle podobną strukturę prezentuje materiał LMU-1 (*Ludwig Maximilians Universität*) [58].

Mezoporowate sita molekularne typu MSU-G uchodzą za interesującą grupę materiałów, gdyż wykazują strukturę gąbczastą. Oznaczone w ten sposób struktury zawierają jedną bądź dwie warstwy krzemionkowe o grubości równej w przybliżeniu 3 nm, natomiast mezopory są prostopadłe albo równoległe do tych warstw.

Synteza materiału typu HMS wymaga słabo kwaśnego środowiska reakcyjnego. Pierwszorzędowe aminy z długimi łańcuchami węglowodorowymi, np. dodecyloamina, służą jako szablony kształtotwórcze, natomiast tworząca się struktura charakteryzuje się niskim stopniem uporządkowania typu heksagonalnego. Aby powstała mezofaza HMS, wymagana jest obecność alkoholi. Jeśli zastosuje się niejonowe polimery bądź bloki kopolimerów, wówczas mamy do czynienia z mezofazą MSU. Okazuje się, że ta struktura jest jeszcze mniej zorganizowana niż materiał HMS. Wynika to z mniejszego uporządkowania samych micel.

6.3. Materiały typu SBA

Zespół Zhao [59] jako pierwszy opisał nową rodzinę uporządkowanych krzemionkowych materiałów mezoporowatych otrzymując materiały SBA – Santa Barbara

Amorphous. Wspomniane krzemionki mają pory wielkości 2-30 nm, a do ich syntezy, prowadzonej przy niskich wartościach pH – używa się kationowych (alkiloamoniowych) surfaktantów bądź niejonowych (alkilowych oligomerycznych surfaktantów politlenku etylenu lub blokowych kopolimerów polialkenotlenków).

Materiały krzemionkowe typu SBA powstają w oparciu o związki powierzchniowo czynne, których budowę określa się jako C_{n-s-m} – typ GEMINI lub C_{n-s-1} , charakterystyczny dla SBA-20 klatkowej strukturze i heksagonalnym układzie porów. SBA-1 i SBA-3 otrzymywane są przy pH < 7 przy użyciu surfaktantów z dużą "głową" hydrofilową.

Wśród materiałów typu SBA można wyróżnić także formy SBA-11 czy SBA-15. Aby je pozyskać używa się alkilowych oksyetylenowanych (PEO) związków powierzchniowo czynnych, niejonowego trójblokowego kopolimeru oraz gwiaździstego kopolimeru dwublokowego. W temperaturze pokojowej i przy kwasowym pH niejonowe trójblokowe kopolimery mogą tworzyć jedynie struktury heksagonalne, natomiast niejonowe oligomeryczne ZPCz prowadzą do powstania form regularnych i heksagonalnych.

Materiał o regularnej budowie, taki jak SBA-11, można otrzymać używając $C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{10}OH$ ($C_{16}EO_{10}$), a SBA-12 o heksagonalnej strukturze stosując $C_{18}EO_{10}$. Gdy liczba grup polioksyetylenowych ZPCz nie przekracza 10 jednostek EO, powstają fazy lamelarne. SBA-15 wykazujący heksagonalny układ charakteryzuje się niespotykanie dużą odległością międzypłaszczyznową, bliską 11 nm. Jego synteza opiera się na trzyblokowych kopolimerach polioksyetylenowo-polioksypropylenowo-polioksyetylenowych (PEO-PPO-PEO). Przykład może stanowić Pluronic P123 o budowie PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀. Używając kopolimeru Pluronic F127 (PEO₁₀₆PPO₇₀PEO₁₀₆) syntezuje się SBA-16. Stosunek PEO/PPO może ulegać zmianom. Prowadzi to do uzyskania różnych faz w zależności od wartości PEO/PPO:

- ~ 0,1 (niski stosunek) otrzymuje się lamelarne krzemiany,
- ~ 0.3 (średni stosunek) otrzymuje się struktury heksagonalne,
- ~ 1,5 (wysoki stosunek) otrzymuje się struktury regularne.

Struktury materiałów typu SBA mogą być modyfikowane. W przypadku SBA-15 obecność anionów fluorkowych sprawia, że materiał wykazuje dość regularne ułożenie pałeczek. Ponadto, jego synteza jest bardzo ekonomiczna ze względu na niski koszt reagentów, energii, znikomą toksyczność i łatwy odzysk związku powierzchniowo czynnego [60, 61].

6.4. Charakterystyka krzemionki typu SBA-15

Materiał SBA-15 jest mezoporowatą krzemionką o uporządkowanej strukturze kanałów. Ze względu na wytrzymałość (warunki syntezy), możliwość regulacji średnicy porów i kreowania morfologii cząsteczek, krzemionka SBA-15 jest jednym z najczęściej stosowanych mezoporowatych materiałów z rodziny SBA. Przykładowo, specyficzne właściwości SBA-15 sprawiają, że jest on używany w systemach dostarczania leków (DDSs). Zadaniem tych układów jest stałe dostarczanie substancji leczniczych, co eliminuje liczbę dawek leków przyjmowanych przez pacjentów.

SBA-15 charakteryzuje się heksagonalnym ułożeniem cylindrycznych porów. W przypadku tego materiału napotyka się na dwoisty charakter układu porów, tj. system mezoporów połączony kanałami mikroporów (Rys. 4.).

W odróżnieniu do MCM-41 materiał SBA-15 zawiera nieregularne mikropory umieszczone w ściankach regularnych mezoporów. Mikropory łączą zatem uporządkowane mezopory tworząc wspólną sieć 3D mikro- i mezoporowatą. Po raz pierwszy SBA-15 zostało opisane przez zespół Zhao w roku 1998. SBA-15 otrzymywane jest na bazie matrycy polimerowej – Pluronic P123,w temperaturze 40-140°C (temperatura hydrotermalna). Takie warunki syntezy sprawiają, że rozmiar porów zawarty jest w zakresie od 6,5 do 10,0 nm, zaś grubość ścianek równa jest 3,1-4,5 nm, czyli jest znacznie grubsza niż w przypadku MCM-41. Dzięki temu materiał SBA-15 prezentuje większą stabilność, zarówno termalną, jak i hydrotermalną [62-64].



Rys. 4. Dualny układ porów SBA-15 [63].

Dowiedziono, iż struktura ścian SBA-15 jest zupełnie inna niż MCM-41, mimo, że materiały można przyporządkować do tej samej grupy przestrzennej - p6mm. Trójblokowy kopolimer pełni funkcję nie tylko szablonu kształtotwórczego, ale także wprowadza do struktury jednostki EO kształtując w ten sposób hybrydowe, organiczno-nieorganiczne ścianki. Znajduje to potwierdzenie w badaniach ¹H, ¹³C i ²⁹Si NMR. Po kalcynacji (usunięciu Pluronic'u P123), w strukturze ujawniają się mezo- i mikropory. Na obrazie dyfrakcyjnym

materiału SBA-15 nie wykrywa się żadnego piku przypisanego mikroporom ze względu na ich nieuporządkowane rozmieszczenie, natomiast badania niskotemperaturowej sorpcji azotu pokazują ich obecność (1-3 nm). Na podstawie badań sorpcyjnych wykazano, że mikropory stanowią blisko 30% całkowitej objętości porów SBA-15. Mikroporowatość może być zachowana w znacznym stopniu nawet po kalcynacji w 900°C, jednakże prawdopodobnie całkowicie zanika przy 1000°C. Dodając korozpuszczalnik, np. alkohol etylowy lub niewielkie ilości soli, zaburza się micelarne środowisko kopolimeru eliminując w ten sposób obecność mikroporów. Modyfikowanie powierzchni SBA-15 grupami oktylodimetylosilowymi także powoduje zanik (lub blokadę) mikroporowatości [57, 62-64].

Krzemionkę SBA-15 badano dla wielu zastosowań w katalizie, operacjach separacji czy przy otrzymywania zaawansowanych materiałów optycznych. W szczególności SBA-15 funkcjonalizowane poprzez wbudowanie heteroatomów, np. Al czy Ti, jak również poprzez wiązania z organosilanami przejawiają obiecującą aktywność katalityczną (rekultywacji metali ciężkich). SBA-15 modyfikowane za pośrednictwem organosilanami znalazło zastosowanie przy sekwestracji i uwalnianiu protein. Syntezowane w ten sposób materiały spotykane są w tzw. miękkiej litografii; znalazły zastosowanie jako falowody (światłowody), a po kolejnej modyfikacji jonami jako bez zwierciadłowe lasery [57, 62-64].

Czyste materiały krzemionkowe są elektrycznie obojętne, więc nie wykazują kwasowości według Brönsteda. Bardzo trudno jest zsyntezować SBA-15 zawierające w swej strukturze heteroatomy ze względu na silnie kwaśne środowisko reakcji. Wiele wysiłku poświęcono, aby w strukturę SBA-15 wbudować atomy glinu, tytanu czy wanadu za pośrednictwem metody bezpośredniej syntezy bądź na drodze post-syntezowej. Metoda post-syntezy zawsze wymaga złożonych warunków eksperymentalnych, a tlenki metali mają tendencję do pojawiania się na zewnętrznej powierzchni katalizatora, blokując kanały.

Krzemionka SBA-15 jest bardzo obiecującym adsorbentem do separacji lotnych związków organicznych (LZO). Materiał badano jako potencjalny adsorbent lekkich węglowodorów, takich jak metan, etan, etylen, acetylen, propan i propylen. Zauważono, iż pojemność adsorpcyjna SBA-15 w stosunku do etylenu i propylenu była większa niż wobec analogów nasyconych. Adsorpcyjną selektywność przypisuje się obecności mikroporów w ściankach SBA-15. Liczne badania wykazały, że adsorpcja różnych węglowodorów, podobnie jak rozdzielanie mieszanin alkanu i alkenu, a także węglowodorów aromatycznych może być kontrolowana rozmiarami mikroporów [57, 62-64].

Istotnym zastosowaniem krzemionki SBA-15 jest synteza uporządkowanych mezoporowatych węgli (CMK-3) gdzie pełni ona rolę stałej matrycy. W 2000 roku Jun

33

i współpracownicy [65] przedstawili ścieżkę syntezy odwrotnej repliki węglowej uporządkowanej krzemionki SBA-15. CMK-3 zbudowany jest z równoległych prętów węglowych, które połączone są znacznie cieńszymi włóknami węglowymi. Tak więc synteza materiału węglowego CMK-3 wykazała, że SBA-15 ma rzeczywiście mikro-mezoporowatą strukturę 3D, co zaprezentowano uprzednio w artykule [66]. Nanoporowate węgle cieszą się wyjątkowym zainteresowaniem naukowców ze wzglądu na ich zróżnicowane zastosowanie w adsorpcji, katalizie, separacji, magazynowaniu gazów czy elektrochemii. Syntezy z użyciem stałych matryc typu SBA-15, stosuje się jako topowy sposób otrzymywania uporządkowanych mezoporowatych węgli (CMK-3) o pożądanej strukturze oraz właściwościach adsorpcyjnych. Wzmożone badania naukowe aktualnie skupiają się na uproszczeniu, optymalizacji i udoskonaleniu syntez z zastosowaniem tego typu matryc.

7. Katalizatory tlenkowe w odwodornieniu parafin z CO₂

Odwodornienie lekkich alkanów w obecności ditlenku węgla jest rozważane jako jedna z alternatywnych metod otrzymywania cennych alkenów z większą wydajnością niż w przypadku nieutleniającego odwodornienia. Ponadto, we wspomnianym procesie zużywa się CO₂, dzięki czemu zostaje on efektywnie zagospodarowany. Badania te wynikają z dużego zapotrzebowania na propen, który w ostatnich latach stał się jednym z ważniejszych surowców petrochemicznych używanych w produkcji różnorodnych polimerów i intermediatów chemicznych, takich jak: polipropylen, akrylonitryl, alkohole OXO, alkohol izopropylowy, kwas akrylowy czy tlenek propylenu.

Jak dotąd przebadano wiele układów (zarówno nośnikowanych jak i bez nośnika) takich jak Cr [27, 67-77], Ga [27, 77-83], Zn [84], Fe [85], V [73, 86, 87], In [88, 89] czy Mn [90, 91] jako katalizatory dla odwodornienia propanu do propenu w obecności CO₂. Wyniki tych badań doprowadziły do następujących wniosków:

W obecności CO₂, propen otrzymywany jest równocześnie podczas odwodornienia i utleniającego odwodornienia. Promujący efekt CO₂ można tłumaczyć zarówno jego udziałem w bezpośrednim utlenianiu propanu do propenu (16) jak i w reakcji RWGS (3), która przesuwa równowagę odwodornienia propanu (5).

$$C_{3}H_{8} + CO_{2} = C_{3}H_{6} + CO + H_{2}O$$
(16)

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O \tag{3}$$

$$C_3 H_8 = C_3 H_6 + H_2 \tag{5}$$

Bezpośrednia utleniająca ścieżka z CO₂ jest proponowana w przypadku tlenków redoksowych, podczas gdy w przypadku nieredoksowych materiałów, takich jak katalizatory Ga-O, CO₂ uczestniczy głównie w usuwaniu CO₂ w reakcji RWGS.

- Tlenkowe katalizatory, które są aktywne w nieutleniającym odwodornieniu propanu są również aktywne w procesie z CO₂. Wśród badanych materiałów, kontakty chromowe i galowe są najbardziej aktywne i selektywne.
- W zależności od natury nośnika, CO₂ może wywierać promujący lub hamujący efekt na właściwości katalityczne. Jest to widoczne w przypadku nośnikowanych katalizatorów chromowych i galowych. CO₂ wywiera negatywne działanie na Cr₂O₃/Al₂O₃, podczas gdy promujący efekt jest obserwowany Cr₂O₃/SiO₂ [10, 72, 76]. W przypadku materiałów galowych CO₂ zwiększa aktywność katalityczną układu Ga₂O₃/TiO₂ w procesie odwodornienia, natomiast dla katalizatorów Ga₂O₃/Al₂O₃ i Ga₂O₃/ZrO₂ obserwuje się odwrotny efekt [80].

7.1. Katalizatory wanadu

Najbardziej znaczącym i niemetalurgicznym zastosowaniem wanadu jest kataliza, która pochłania blisko 5 % rocznej produkcji wanadu [92].

Tlenkowe katalizatory wanadowe osadzone na nośnikach są bardzo złożonymi nieorganicznymi materiałami, które odgrywają ważną rolę w katalizie heterogenicznej.

Nośnikowane katalizatory wanadowe mogą być przygotowane różnymi metodami. Impregnacja jest najłatwiejszą i najczęściej stosowaną metodą preparatyki nośnikowanych katalizatorów wanadowych. Określenie impregnacja oznacza procedurę, podczas której pewna objętość wodnego lub niewodnego roztworu zawierającego sól wanadu jest adsorbowana w porach nieorganicznego tlenku. Należy wyróżnić dwie procedury dotyczące impregnacji. Jeśli nośnik jest zanurzony w nadmiarze roztworu, wówczas mamy do czynienia z mokra impregnacia. Impregnacia, podczas której jest możliwa dokładniejsza kontrola zawartości wanadu zwana jest suchą impregnacją, impregnacją w objętości bądź impregnacją pierwszej wilgotności. W tym przypadku nośnik kontaktowany jest z roztworem o określonym stężeniu, odpowiadającym w ilości całkowitej objętości nośnika lub nieco mniejszej. Maksymalna zawartość możliwa do otrzymania w pojedynczej impregnacji jest ograniczona przez rozpuszczalność reagentów i jeśli jest to konieczne, należy zastosować wielokrotna impregnację. V₂O₅ słabo rozpuszcza się w wodnych i niewodnych roztworach, więc proponuje się, by źródło wanadu stanowił metawanadan amonu (wodny roztwór) lub wodny roztwór metawanadanu amonu z kwasem szczawiowym (bądź winowym). Otrzymuje się granatowy roztwór zawierający $(NH_4)_2[VO(C_2O_4)_2]$, a wanad jest na +4 stopniu utlenienia. Zaletą tej metody jest znacznie większa ilość rozpuszczonego NH₄VO₃ mimo, że związek trudno rozpuszcza się w wodzie. Kwas szczawiowy pełni rolę czynnika redukującego, który skutkuje powstaniem V⁴⁺. Oddziaływanie tego jonowego kompleksu szczawianu z nośnikiem (oznaczonego jako S) może zachodzić na drodze wymiany jonowej [93] (33):

$$2S-OH + (NH_4^+)_2[VO(C_2O_4)_2]^{2-} = (S-kation^+)_2[VO(C_2O_4)_2]^{2-} + 2NH_4OH$$
(33)

Gdy następuje sorpcja tych kompleksów z kwaśnych roztworów o pH<2, powierzchniowe grupy hydroksylowe są protonowane i powierzchnia nośnika ma dodatni ładunek (34):

$$S-OH + H^{+} = (S-OH_{2})^{+}$$
 (34)
Reakcja podstawienia ligandu może teraz zachodzić równocześnie z wymianą jonową. Podstawienie ligandu pociąga za sobą wymianę ligandów metalicznych kompleksów na grupy funkcyjne nośnika:

$$(S-OH_2)^{+} + [VO(C_2O_4)_2]^{2-} = (S-O)_{2-x}[VO(C_2O_4)^{2-x}] + xH_2C_2O_4$$
(35)

W przypadku niewodnej impregnacji używa się np. acetyloacetonianu wanadylu (VO(acac)₂) jako związek wanadu lub VO(OC₂H₅)₃ albo VO(OC₃H₇)_{3;} impregnuje się wówczas z metanolu bądź innego organicznego rozpuszczalnika. Po impregnacji materiał jest kalcynowany w atmosferze powietrza w wysokiej temperaturze (np. 500°C), a na powierzchni powstają formy VO_x [**Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.**-96].

Grafting jest definiowany jako usunięcie z roztworu związku zawierającego wanad poprzez interakcję z grupami hydroksylowymi na powierzchni nieorganicznego nośnika. Często używa się roztworów VOCl₃ w CCl₄ lub w benzenie, aby otrzymać zdyspergowaną fazę VO_x na różnorodnych nieorganicznych tlenkach. Niewodne roztwory VO(O'Bu), również używano z pozytywnym skutkiem. Wielokrotny grafting pozwala otrzymać monowarstwę VO_x na powierzchni tlenkowego nośnika. Inną techniką jest chemiczne osadzanie/nanoszenie par (CVD), które stosuje lotne nieorganiczne lub organometaliczne związki, by nanieść je na powierzchnię nośnika poprzez reakcję z hydroksylowymi grupami nośnika. Interesującym związkiem, prekursorem wanadu dla tej metody preparatyki, okazują się VCl₄ i VOCl₃, i ich interakcja z SiO₂, TiO₂ oraz Al₂O₃, która została szczegółowo opisana [97-100]. Dobrą kontrolę osadzania wanadu daje również technika osadzania warstw atomowych (ALD z ang. *Atomic Layer Deposition*), którą przykładowo w pracy [101] użyto do syntezy serii katalizatorów V/SiO₂ i V/Al₂O₃.

Choć stosowano wiele różnych metod preparatyki nośnikowanych katalizatorów wanadowych, wszystkie te układ katalityczne zawierały takie same struktury tlenku wanadu po procesie kalcynacji [102]. Tak więc metoda preparatyki nie ma decydującego wpływu na lokalne środowisko koordynacji nośnikowanego tlenku wanadu. Jakkolwiek wpływa na ilość tlenku wanadu, który może być osadzany na określonym nośniku tlenkowym bez powstawania krystalicznego V_2O_5 . Tak więc, metoda preparatyki może wpływać na rodzaj powierzchniowych form VO_x .

7.2. Katalizatory chromowe

Jak dotąd przebadano wiele układów (zarówno nośnikowanych jak i bez nośnika) takich jak Cr [27, 67-77], Ga [27, 77-83], Zn [84], Fe [85], V [73, 86, 87], In [88, 89] czy Mn [90,

91] jako katalizatory dla odwodornienia propanu do propenu w obecności CO₂. Wyniki tych badań prowadzą do ogólnych wniosków, które zamieszczono we wstępie rozdziału 7.

Aktywność katalityczna katalizatorów chromowych naniesionych na krzemionkę (Cr/krzemionka) zależy od różnych czynników: stopnia utlenienia, struktur Cr czy interakcji chrom-krzemionka. Te czynniki są zaś zależne od typu chromowego prekursora, warunków preparatyki (np. temperatury kalcynacji), zawartości chromu i właściwości krzemionkowego nośnika (np. punkt izoelektryczny). Chrom na różnych stopniach utlenienia $(3^+, 5^+, 6^+)$ jest obecny na powierzchni utlenionych katalizatorów. Poniżej monowarstwowego pokrycia krzemionki, formy utlenienia chromu na wyższych stopniach utlenienia, głównie Cr⁶⁺, dominują w formie mono- i polichromianów. Te wysoce zdyspergowane i całkowicie dostępne dla substratów są uważane za aktywne lub za prekursory centrów aktywnych [Błąd! Nie zdefiniowano zakładki., 70, 103-106]. Jeżeli zawartość chromu przewyższa monowarstwowe pokrycie, wówczas powstaje amorficzny i krystaliczny α-Cr₂O₃ [106]. Powstawanie krystalicznego α-Cr₂O₃, który jest najbardziej stabilnym tlenkiem chromu, jest przyspieszone przy wysokich temperaturach i nadmiarze wody [107]. Obecność α -Cr₂O₃ na powierzchni krzemionki ma negatywny wpływ na aktywność katalityczną, gdyż wszystkie atomy chromu nie są dostępne dla cząsteczek substratu. Ponadto, krystaliczny α-Cr₂O₃ jest odporny na działanie wodoru lub tlenu co sprawia, że jest bezużyteczny jako katalizator. Powyższy ogólny opis dotyczący katalizatorów Cr/krzemionka wskazuje, że aktywnym układom, odpowiadają zdyspergowane formy chromowe. Wiele uwagi poświecono aby otrzymać mezoporowate nośniki o silnie rozwiniętej powierzchni właściwej, które są nośnikami dla zdyspergowanych form chromu. Materiały te mają 2-4 razy większą powierzchnię właściwą niż komercyjne silikażele i jednolitą strukturę porów. Jak dotąd badano różne materiały zawierające chrom (MCM-41, SBA-1, SBA-15 i MSU-x) i przygotowane za pomocą różnorodnych technik w procesie odwodornienia propanu w obecności CO₂ [5, 47, 67, 69, 70, 97].

Część eksperymentalna

8. Stosowane odczynniki

8.1. Odczynniki użyte do syntezy katalizatorów

- HO(CH₂CH₂O)₂₀(CH₂CH(CH₃)O)₇₀(CH₂CH₂O)₂₀, Pluronic P123 (~ 5 800 g/mol) Aldrich

- Si(OCH₂CH₃)₄, ortokrzemian tetraetylu (98%) Aldrich
- HCl, kwas solny (35-38 % r-r) Chempur
- NaOH, wodorotlenek sodu (40,00 g/mol) Chempur
- CH₃(CH₂)₁₅N(Br)(CH₃)₃, bromek cetylotrimetyloamoniowy (364,45 g/mol) PK
- NH₄VO₃, metawanadan amonu (116,98 g/mol) POCh Gliwice
- **VOSO**₄·**xH**₂**O**, siarczan wanadylu hydrat (163,00 g/mol człon nieuwodniony; 97 %)

Aldrich

- V_2O_5 , pentatlenek wanadu (181,88 g/mol) POCh Gliwice
- SiO₂·xH₂O, żel krzemionkowy szerokoporowaty (60,08 g/mol człon nieuwodniony)

POCh Gliwice

- HNO3, kwas azotowy (V) (65 % r-r) POCh Gliwice
- NH_{3(aq)}, amoniak (25 % r-r) POCh Gliwice
- C_2H_5OH , alkohol etylowy (96 %, cz.d.a.) Chempur
- HO₂CCH(OH)CH(OH)CO₂H, kwas winowy (150,09 g/mol; 99,5 %) POCh Gliwice
- Cr(NO₃)₃·9H₂O, azotan chromu (400,15 g/mol) POCh Gliwice
- Ga(NO₃)₃·8H₂O, azotan galu (399,73 g/mol) Fluka AG
- KNO3, azotan potasu (101,10 g/mol) POCh Gliwice
- Ca(NO₃)₂·4H₂O, azotan wapnia (236,15 g/mol) POCh Gliwice
- Mg(NO₃)₂·6H₂O, azotan wapnia (256,41 g/mol) POCh Gliwice
- Ce(NO₃)₃·6H₂O, azotan ceru (434,12g/mol) POCh Gliwice
- woda destylowana

8.2. Gazy stosowane w badaniach

- C₃H₈ (99,6 %) Linde Gaz Polska
- CO₂ (99,96 %) Linde Gaz Polska
- He (99,999 %) Linde Gaz Polska
- O_2 (99,96 %) Linde Gaz Polska
- Powietrze (99,96 %) Linde Gaz Polska
- $H_2/N_2~(5{,}0053003~\%~/~94{,}9946)$ AirLiquid
- CO/He (5%/95%) AirLiquid

- 9. Synteza mezoporowatych krzemionek typu SBA-15, SBA-1 i MCM-41 oraz układów katalitycznych na osnowie tlenku wanadu i chromu
- 9.1. Synteza nośników mezoporowatych

9.1.1. Synteza nośnika mezoporowatego typu SBA-15

Syntezę mezoporowatej krzemionki typu SBA-15 prowadzono w środowisku kwaśnym używając kopolimeru blokowego Pluronic P123 jako szablonu kształtotwórczego, z kolei jako źródło krzemu zastosowano ortokrzemianu tetraetylu (TEOS).W typowym postępowaniu mieszano 60 cm³ wody destylowanej ze 120 g 2M kwasu solnego i 8 g Pluronic'u P123. Gdy roztwór stał się transparentny, wkroplono 18,2 cm³ TEOS. Po wprowadzeniu źródła krzemu roztwór mieszano przez 20 h w temperaturze 35°C (400 obr/min), a następnie mieszaninę ogrzewano w warunkach statycznych w naczyniu polipropylenowym w temperaturze 90°C przez 24 h. Następnie powstały osad odsączono na lejku Büchnera i suszono (bez przemywania) w temperaturze pokojowej przez 24 h. Kalcynację przeprowadzono w strumieniu powietrza ogrzewając otrzymany materiał od temperatury pokojowej do 550°C.

9.1.2. Synteza nośnika mezoporowatego typu SBA-1

Syntezę nośnika krzemionkowego typu SBA-1 o strukturze kubicznej (grupa symetrii Pm3n) prowadzono w środowisku silnie kwaśnym (HCl, pH<2) używając ortokrzemianu tetraetylu (TEOS) jako źródła krzemu. Bromek heksadecylotrietyloamoniowy (BrHDTEA) posłużył jako czynnik kształtotwórczy, który otrzymano w reakcji trietyloaminy z bromkiem heksadecylowym metodą opisaną w pracy [108].

Według przepisu, BrHDTEA, otrzymano w reakcji trietyloaminy (12,3 cm³) z bromkiem heksadecyloamoniowym (52 cm³) w środowisku bezwodnego alkoholu etylowego (300 cm³). Po zmieszaniu, mieszaninę reakcyjną ogrzewano do temperatury wrzenia (utrzymując tą temperaturę przez 72 h) pod chłodnicą zwrotną (zabezpieczoną przed wilgocią). Następnie roztwór ochłodzono, a rozpuszczalnik usunięto na wyparce próżniowej. Powstały jasnożółty osad rozpuszczono w minimalnej ilości chloroformu. Kolejno, wytrącono powstały BrHDTEA poprzez wkroplenie do roztworu octanu etylu. Otrzymany biały osad odsączono, a następnie przekrystalizowano jeden raz z mieszaniny aceton-octan etylu.

Mezoporowaty nośnik (SBA-1) otrzymano na podstawie przepisu opisanego w pracy [2]. Sporządzono roztwór składający się z destylowanej wody (1157 cm³), kwasu chlorowodorowego (556 cm³, 37%) i bromku cetylotrietyloamoniowego (CTEABr, 10 g). Roztwór schłodzono do temperatury 0°C, po czym wprowadzono przy ciągłym mieszaniu

TEOS (28 cm³) po wcześniejszym schłodzeniu do temperatury 0°C. Skład otrzymanego żelu był następujący: TEOS:CTEABr:HCI:H₂O=1:0.2:56:700. Po wprowadzeniu TEOS roztwór mieszano w temperaturze 0°C przez 5 godzin, by w dalszej kolejności szybko ogrzać (w ok. 20 min.) do temperatury wrzenia. Roztwór utrzymywano w temperaturze wrzenia przez 60 minut, a następnie odsączono na gorąco. Odsączony osad suszono w suszarce próżniowej w 40°C przez noc, a następnie kalcynowano w przepływie powietrza ogrzewając stopniowo próbkę przez 9 godzin od temperatury pokojowej do 550 °C i przez 10 godzin izotermicznie w 550°C [109].

9.1.3. Synteza nośnika mezoporowatego typu MCM-41

Syntezę krzemionki przeprowadzono w środowisku zasadowym. Źródło krzemionki stanowił ortokrzemian tetraetylu jako szablon kształtotwórczy użyto chlorku trietylocetyloamoniowego. Użyte składniki połączono ze sobą stale mieszając za pomocą mieszadła magnetycznego z liczbą obrotów 400 obr/min w następującej kolejności: woda destylowana – 525 g, roztwór chlorku trietylocetyloamoniowego – 45,3 cm³ i wodę amoniakalną (25% mas.) – 44 cm³. Po ustabilizowaniu się temperatury wkraplano 48,6 cm³ (2-3 krople/s) ortokrzemianu tetraetylu (TEOS). Po jego wprowadzeniu mieszano otrzymany

roztwór w tej samej temperaturze jeszcze przez 1 h. Powstały osad suszono w temperaturze pokojowej. Następnie materiał suszono w temperaturze 100°C przez 6 h, po czym poddano go obróbce cieplnej ogrzewając stopniowo od temperatury pokojowej do 600°C z szybkością 2 °C·min⁻¹, zaś po osiągnięciu tej temperatury izotermicznie przez okres 12 h w celu całkowitego usunięcia szablonu kształtotwórczego.

9.2. Synteza katalizatorów wanadowych

9.2.1. Synteza katalizatorów wanadowych naniesionych na mezoporowaty nośnik typu SBA-15, MCM-41 i komercyjną krzemionkę

Katalizatory wanadowe naniesione na mezoporowatą krzemionkę typu SBA-15 (nVO_x /SBA-15, gdzie n oznacza masową zawartość wanadu) otrzymano metodą impregnacji pierwszej wilgotności. Metawanadan amonu (NH_4VO_3) – źródło wanadu, rozpuszczono w wodzie destylowanej wraz z 4 g kwasu winowego. Stężenie roztworów dobrano tak, aby zawartość wanadu po kalcynacji wynosiła odpowiednio od 1% do 20% mas. Następnie nośnik impregnowano przygotowanymi roztworami. W kolejnym etapie katalizatory suszono przez 24 h w temperaturze pokojowej i kalcynowano w temperaturze 550°C przez 6 h w strumieniu powietrza. Dla porównania, przygotowano serię katalizatorów wanadowych naniesionych na

komercyjną krzemionkę SiO₂ (POCh) według tej samej procedury. Analogicznie przygotowano serię katalizatorów wanadowych na mezoporowatej krzemionce typu MCM-41 - nVO_x/MCM-41, gdzie n oznacza masową zawartość wanadu.

9.2.2. Synteza katalizatorów wanadowych naniesionych na mezoporowatą krzemionkę typu SBA-15 promowanych wybranymi kationami metali

Katalizator VO_x/SBA-15, gdzie zawartość masowa wanadu wynosiła 5%, poddano modyfikacjom wybranymi kationami metali (Cr^{3+} , Ga^{3+} , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ce^{2+}). W tym celu wprowadzono do wodnego roztworu metawanadanu amonu sole azotanowe kolejnych metali tak, aby stosunek masowy metal/wanad wynosił 1:5 i 1:10. Wszystkie kontakty otrzymano w oparciu o impregnację metodą pierwszej wilgotności.

9.3. Synteza katalizatorów chromowych

9.3.1. Synteza katalizatorów chromowych naniesionych na mezoporowate nośniki typu SBA-15 i SBA-1 oraz komercyjne krzemionki

Serię katalizatorów chromowych o zawartości chromu 0,7; 2,1; 3;4 i 6,8% mas. otrzymano metodą impregnacji "pierwszej wilgotności" i naniesiono na mezoporowatą krzemionkę typu SBA-15 używając $Cr(NO_3)_3$ ·9H₂O (cz.d.a. POCh) jako źródło chromu. Przed impregnacją nośniki krzemionkowe suszono przez 12 h w temperaturze 120°C. Impregnowano 1 g nośnika (SBA-1) 4 cm³ wodnego roztworu $Cr(NO_3)_3$ podczas gdy komercyjne krzemionki (SiO₂-p, POCh i SiO₂-a, Aldrich) traktowano 0,8 cm³ roztworu prekursora. Materiały poddane impregnacji, suszono przez noc w temperaturze pokojowej i w temperaturze 60°C przez kolejne 12 godzin, a następnie kalcynowano w temperaturze 550°C przez 6 godzin w atmosferze powietrza. Po kalcynacji z otrzymanych materiałów przygotowano pastylki, które rozdrobniono do frakcji 0,2-0,3 mm. Otrzymaną frakcję stosowano w testach katalitycznych, przyjmując następujące serii: Crx/SBA-15 (gdzie: x = zawartość Cr w % mas.).

Serię katalizatorów chromowych naniesionych na mezoporowatą krzemionkę typu SBA-1 również otrzymano metodą impregnacji "pierwszej wilgotności" [69]. Aby zaimpregnować SBA-1, użyto wodnych roztworów Cr(NO₃)₃ (cz.d.a. POCh), o tak dobranym stężeniu, by po wysuszeniu i kalcynacji zawartość Cr wynosiła odpowiednio 1, 2, 3, 5, 7, 10 i 15% mas. Impregnowano 3 g nośnika (SBA-1) 12 cm³ wodnego roztworu Cr(NO₃)₃. Materiały poddane impregnacji, suszono przez noc w temperaturze pokojowej i w temperaturze 60°C przez

kolejne 12 godzin, a następnie kalcynowano w temperaturze 550°C przez 6 godzin w atmosferze powietrza.

Po kalcynacji z otrzymanych materiałów przygotowano pastylki, które rozdrobniono do frakcji 0,2-0,3 mm. Ów frakcję stosowano w testach katalitycznych, przyjmując następujące oznaczenia: Crx/SBA-1 (gdzie: x = zawartość Cr w % mas.).

10. Aparatura i metodyka badań

10.1. Stanowisko badawcze i sposób prowadzenia procesu DH-CO2

Odwodornienie propanu do propenu w obecności CO₂ prowadzono metodą ciągłą w kwarcowym reaktorze przepływowym. Każdorazowo masa katalizatora użytego do testu katalitycznego wynosiła 200 mg, a uziarnienienie $\emptyset = 0,2\div0,3$ mm. Proces prowadzono w zakresie temperatur 550-650 °C, pod ciśnieniem atmosferycznym. Całkowite objętościowe natężenie przepływu substratów wynosiło 30 cm³/min, przy czym stosunek objętościowy C₃H₈:CO₂:He wynosił standardowo (jeśli nie podano inaczej, tj. bez dodatku O₂ lub bez CO₂) 1:5:9. Katalizator przed procesem odgazowywano przez 30 min w atmosferze powietrza (15 min) i gazu inertnego (kolejne 15 min). Schemat stanowiska badawczego przedstawiono na rysunku 4. Reagenty analizowano na chromatografie gazowym Agilent 6890N wyposażonym w układ dwóch kolumn i detektor TCD. Kolumna wypełniona sitami molekularnymi 13X

(3 m \times 3 mm) posłużyła do analizy CH₄ i CO, zaś druga – zawierająca polimeryczne wypełnienie Haysep (3 m \times 3 mm) – zapewniła rozdział C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈, C₃H₆, H₂, CO₂ i H₂O. Przykładowy chromatogram z położeniem wszystkich produktów reakcji przedstawiono na rysunku 6. Obie kolumny poprzez zawór przełączający były podpięte do jednego detektora.



Rys. 5. Schemat stanowiska do pomiarów właściwości katalitycznych otrzymanych katalizatorów w procesie odwodornienia propanu w obecności CO₂.





10.2. Badania temperaturowo-programowanej redukcji wodorem

Badania termoprogramowanej redukcji wodorem (TPR-H₂) prowadzono w reaktorze kwarcowym stosując mieszankę H₂/N₂, przy całkowitym, objętościowym natężeniu przepływu gazów równym 30 cm³·cm⁻¹. Schemat stosowanej aparatury przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7. Schemat stanowiska do badań TPR-H₂. Oznaczenia: 1,2 i 3 – masowe regulatory przepływu; 4 – mieszalnik (rura kwarcowa wypełniona szkłem o uziarnieniu 0,3-0,45 mm); 5 – zawór trójdrożny; 6 – termopara Fe-CuNi mierząca temperaturę w złożu katalizatora; 7 – mikroreaktor kwarcowy; 8 – piec grzewczy; 9 – wata kwarcowa; 10 – cyfrowy regulator temperatury pieca; 11 – termopara Fe-CuNi sterująca temperaturą pieca; 12 – komputer; 13 – złoże katalizatora; 14 – detektor TCD.

Każdorazowo próbka katalizatora (100 mg) była odgazowywana w strumieniu suchego helu przez 30 min w temperaturze 600°C, a następnie chłodzona do temperatury pokojowej. Analizę prowadzono z liniowym narostem temperatury (10°/min.) do temperatury 800°C. Ubytek wodoru w strumieniu wyjściowym analizowano za pomocą detektora TCD. Do kalibracji ilościowej detektora użyto NiO.

10.3. Badania temperaturowo-programowanej redukcji tlenkiem węgla

Badania TPR-CO prowadzono w analogiczny sposób jak badania TPR-H₂ z tą różnicą, iż końcowa temperatura redukcji próbki wynosiła 860°C.

10.4. Badania niskotemperaturowej sorpcji azotu

Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu dla katalizatorów wanadowych wyznaczono w temperaturze -196°C za pomocą aparatury adsorpcyjnej Micromeritics ASAP 2020. Przed pomiarem próbki odgazowywano w temperaturze 250°C przez 9 h. Powierzchnię właściwą "S_{BET}" katalizatorów wyznaczono metodą Brunauer'a-Emett'a-Teller'a przy ciśnieniu względnym p/p₀ = 0,05-0,25, natomiast średnią wartość średnicy porów "D_{BJH}" metodą Barrett'a-Joyner'a-Halendy. Całkowitą objętość porów "V_P" wyznaczono przy ciśnieniu względnym p/p₀ = 0,98 dla katalizatorów wanadowych, a dla katalizatorów chromowych przy 0,95.

10.5. Pomiary masy depozytów węglowych

Pomiary masy depozytów węglowych na powierzchni katalizatorów wanadowych wykonano analizatorem CHN firmy Perkin Elmer 2400. Pomiar dla każdej próbki powtórzono dwukrotnie. Odważka potrzebna do jednego oznaczenia CHN wynosi 2,0-2,5 mg (mikrowaga z dokładnością do 0,001 mg). W razie potrzeby próbkę homogenizowano metodą ucierania. Depozyty węglowe katalizatorów chromowych określono na podstawie analizy TGA-DTA.

10.6. Badania składu fazowego katalizatorów metodą XRD

Skład fazowy wybranych katalizatorów wanadowych wyznaczono metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Próbki katalizatora przed i po procesie dokładnie rozdrobniono przed wykonaniem analizy. Analizę rentgenograficzną wykonano za pomocą dyfraktometru Panalytical X'pert Pro wyposażonego w kamerę rentgenograficzną CuKα o napięciu 40 kV i natężeniu 30 mA. Dyfraktogramy proszkowe zarejestrowano w dwóch

zakresach kątów 2 Theta = $0,5-10^{\circ}$ i $10-70^{\circ}$ przy skoku kąta 2 Theta równym 0,025, w temperaturze pokojowej.

10.7. Badania UV-Vis DRS

Badania spektralne w zakresie UV-Vis techniką rozproszenia wstecznego przeprowadzono stosując spektrofotometr Ocean Optics HR 2000H (czas integracji 100 ms, 100 skanów), który wyposażony jest w lampę deuterowo-halogenową Ocean Optics DH-2000 BAL i sondę optyczną GetProbe FCR-7UV400A-2ME-HTX. Badania przeprowadzono w temperaturze pokojowej w zakresie długości fali 200-800 nm stosując BaSO₄ jako wzorzec. Każdorazowo przed pomiarami próbki katalizatorów suszono w temperaturze 120°C przez 8 godzin. Wyniki przedstawiono w formacie Kubelka-Munka ((K-M) = $(1 - R)^2/2R$; gdzie R – współczynnik odbicia).

10.8. Analizy ICP

Pomiary spektrometryczne ICP zostały użyte do określenia ilościowej zawartości fazy aktywnej w katalizatorach. Analizy wykonano na aparacie Perkin Elmer ELAN 6100. Próbki rozpuszczano w mieszaninie kwasów: HF i HNO₃.

10.9. Badania mikrostruktury cząstek

Badania techniką mikroskopii świetlnej wykonano za pomocą mikroskopu AxioIMAGER M1m firmy ZEISS. Obserwacje mikrostruktur techniką skaningowej mikroskopii elektronowej wykonano wysokorozdzielczym mikroskopem elektronowym Merlin Gemini II, wyposażonym w działo elektronowe z emisją polową (FEG) oraz detektor EDX Quantax 800 i oprogramowanie firmy Brucker.

Obserwacje mikrostruktur techniką transmisyjnej mikroskopii elektronowej wykonano przy użyciu transmisyjnego mikroskopu Tecnai G2 TWIN firmy FEI z katodą LaB₆, detektorem EDX i oprogramowaniem TIA firmy EDAX.

10.10. Badania in-situ UV-Vis w trakcie procesu odwodornienia propanu z i bez CO₂ oraz budowa stanowiska do badań *operando*

W trakcie wybranych reakcji odwodornienia przeprowadzono badania *operando* UV-Vis DRS. Uproszczony schemat stanowiska do pomiarów aktywności katalitycznej zaopatrzonego w wysokotemperaturową sondę do badań spektralnych przedstawia rysunek 8.



Rys. 8. Schemat układu do badań katalitycznych i spektralnych. Oznaczenia:
1 - spektofotometr UV-Vis (HR2000+), 2 - lampa halogenowo-deuterowa (DH2000-BAL),
3 - kwarcowe przewody optyczne, 4 - wysokotemperaturowa sonda optyczna (FCR-7UV400A-2ME-HTX), 5 - komputer sterujący spektrofotometrem, 6 - głowica reaktora z układem regulacji położenia sondy, 7 - piec grzewczy, 8 - cyfrowy regulator temperatury,

9 - chromatograf gazowy, 10 - kontroler regulatorów masowych przepływu,

11-13 - regulatory masowe przepływu (Brenkhorst), 14 - mikroreaktor, 15 - termopara Fe-CuNi, 16 - komputer sterujący praca chromatografu.

10.11. Badania fizykochemiczne i testy katalityczne katalizatorów chromowych na nośnikach krzemionkowych

10.11.1. Charakterystyka

Całkowita zawartość chromu została określona metodą spektrometrii ICP (Perkin Elmer ELAN 6100). Próbki katalizatorów rozpuszczono w mieszaninie kwasów: HF i HNO₃. Ilość Cr^{6+} w świeżym katalizatorze była określona na podstawie chemicznej analizy Bunsena-Ruppa [110]. Metoda ta polega na traktowaniu próbki świeżego katalizatora stężonym kwasem solnym, który prowadzi do redukcji jonów Cr^{6+} do Cr^{3+} według formalnego równania reakcji (36):

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Cl^{-} + 14H^{+} = 3Cl_2 + 2Cr^{3+} + H_2O$$
(36)

Wydzielający się Cl_2 jest określany ilościowo na podstawie jodometrycznego miareczkowania. Należy zauważyć, że w tej metodzie, Cr^{5+} (jeśli są obecne w próbce) są określane wspólnie z formami Cr^{6+} . Jakkolwiek, ilość powstających centrów na nośnikowanym katalizatorze oszacowano jako niewielką, przeważnie poniżej kilku procent względem całkowitej zawartości chromu [111, 112]. Aparatura przeznaczona do prowadzenia

analizy została opisana przez Derenia i współpracowników [113]. Podczas typowej procedury, 200 mg świeżego katalizatora umieszczano w naczyniu i po oczyszczeniu w przepływie argonu, dodawano 20 cm³ HCl (36% mas., POCh), mieszaninę ogrzewano w 80°C przez 0,5h. Podczas ogrzewania, mieszanina gazów (Ar, Cl₂, H₂O i HCl) przechodziła do drugiego naczynia wypełnionego 0,1M roztworem KI (100 cm³). Jod wydzielający się z roztworu jodku potasu miareczkowano 0,05M roztworem Na₂S₂O₃ w obecności skrobi.

Izotermy adsorpcji-desorpcji azotu wykonano w temperaturze -196°C używając sorpcjometru Quantachrome Autosorb-1. Każdorazowo przed pomiarem próbki katalizatorów odgazowywano w temperaturze 250°C. Powierzchnię właściwą obliczono stosując metodę Brunauer'a-Emett'a-Teller'a (BET) w zakresie ciśnień względnych P/P₀=0,05-0,25. Rozkład wielkości porów określono na podstawie gałęzi krzywej adsorpcji używając modelu Barett'a-Joyner'a-Halendy (BJH). Objętość porów otrzymano z objętości zaadsorbowanego azotu przy P/P₀=0,95 lub przy zbliżonej wartości.

Krzywe XRD dla czystych materiałów mezoporowatych i katalizatorów wyznaczono na aparacie Panalytical X'Pert Pro, przy napięciu 40 kV i natężeniu 30 mA, zaopatrzonego w kamerę CuKα promieniowania rentgenowskiego. Dyfraktogramy nagrano w dwóch zakresach kąta 2 Theta (0,5-6,5° i 5-70°) z rozmiarem kroku 2 Theta 0,0167°, w temperaturze pokojowej.

Obrazy SEM wykonano używając aparatu JEOL JSM-7500F. Do obserwacji mezoporowatej krzemionki osadzono ją w uchwycie dla próbek.

Widma UV-Vis DR wykonano aparatem Ocean Optics HR2000+ (przy czasie integracji 400 ms i 100 skanach) zaopatrzonym w Ocean Optics DH-2000 BAL z halogenowodeuterowym źródłem światła w temperaturze pokojowej. Widma rejestrowano w zakresie długości fal od 210 nm do 800 nm, używając BaSO₄ jako próbki odniesienia. Widma przedstawiono w formacie funkcji Kubelka-Munka: $(F(R)=(1-R)^2/2R; gdzie R-odbicie)$.

Badania termoprogramowanej redukcji wodorem prowadzono w reaktorze kwarcowym stosując mieszankę H₂/N₂ (5/95 %obj./ %obj.) – AirLiquid, przy całkowitym, objętościowym natężeniu przepływu gazów równym 30 cm³·cm⁻¹. Szybkość przepływu mieszanki redukującej regulowano za pomocą kontrolerów masowych przepływu. Każda próbka przed pomiarem była suszona przez 12 h w temperaturze 120°C. Pomiar rozpoczynano 30 min odgazowaniem próbki katalizatora (100 mg) w strumieniu powietrza (99,96 % obj., Linde), a następnie 30 min odgazowaniem w strumieniu suchego helu (99,999 % obj., Linde) w temperaturze 550°C. Następnie próbkę chłodzono do temperatury pokojowej w strumieniu

helu i dokonywano analizy TPR-H₂. Analizę prowadzono z liniowym narostem temperatury (10°/min.) do temperatury 650°C. Ubytek wodoru w strumieniu wyjściowym analizowano za pomocą detektora TCD. Kalibrację konsumpcji wodoru prowadzono z użyciem NiO (99,998%, Aldrich) jako materiałem odniesieniem.

10.11.2. Testy katalityczne

Odwodornienie propanu (99,6% obj., Linde) w obecności CO_2 (99,996% obj., Linde) prowadzono w kwarcowym reaktorze przepływowym zaopatrzonym w termoparę sterującą umieszczoną współosiowo wewnątrz złoża katalizatora. Każdorazowo masa katalizatora użytego do testu katalitycznego wynosiła 200 mg, a uziarnienienie – $\emptyset = 0,2 \div 0,3$ mm.

Badany katalizator ogrzewano w strumieniu suchego argonu (99,999 % obj., Linde) przez 30 min w 550°C, a gdy reakcja startowała wówczas temperaturę wybierano: 550°C lub 650°C. DHP-CO₂ prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym. Całkowite objętościowe natężenie przepływu substratów wynosiło 30 cm³/min., przy czym stosunek objętościowy C₃H₈:CO₂:He wynosił standardowo 1:5:9. Test na pustym reaktorze wskazuje, że w temperaturze 650°C stopień konwersji propanu nie przekracza 2,5%. Obliczenia bazują na opublikowanych w pracy [114] kryteriach i dowodzą, że żadne ograniczenia transferu masy i ciepła nie są obecne w warunkach reakcji.

Otrzymane produkty analizowano na chromatografie gazowym Agilent 6890N wyposażonym w układ dwóch kolumn i katarometr. Kolumna wypełniona sitami molekularnymi 5A posłużyła do analizy CH_4 i CO, zaś druga – zawierająca polimeryczne wypełnienie Haysep Q – zapewniła rozdział C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_3H_6 , H_2 , CO_2 i H_2O .

Szybkość reakcji normalizowano na masę katalizatora (aktywność).

W obliczeniach nie brano pod uwagę stopnia konwersji propanu do depozytu węglowego, ponieważ jego natychmiastowe powstawanie jest zależne od czasu i trudne do oszacowania. Ilość depozytu węglowego oszacowano niezależnie na podstawie powstającego CO i CO₂ podczas utleniającej regeneracji katalizatorów. W tych eksperymentach po 480 min procesu katalizator ogrzewano w strumieniu suchego powietrza z szybkościa 15°C·min⁻¹ od temperatury pokojowej do końcowej temperatury 600°C. Wydzielające się tlenki wegla analizowano chromatografu gazowego za pomocą zaopatrzonego w detektor termokonduktometryczny. Wyniki pokazują, iż w badanym procesie całkowity procent propanu przekształconego do depozytu weglowego nie przekracza 0,5%.

10.11.3. Badania in situ UV-Vis DRS

Podczas odwodornienia propanu do propenu w atmosferze CO₂ z udziałem katalizatora Cr3,8/SBA-1, stopień utlenienia chromu monitorowano na podstawie badań spektralnych w zakresie UV-Vis metodą rozproszenia wstecznego stosując spektrofotometr Ocean Optics HR 2000H (czas integracji 20 ms, 20 skanów) wyposażony w lampę deuterowo-halogenową Ocean Optics DH-2000 BAL i wysokotemperaturową sondę optyczną GetProbe FCR-7UV400A-2ME-HTX, ze światłowodami o wymiarach 7 ×400 µm.

Wyniki badań i dyskusja

11. Właściwości fizykochemiczne i katalityczne wybranych materiałów

11.1 Charakterystyka fizykochemiczna nośników i układów katalitycznych

Wszystkie otrzymane materiały scharakteryzowano wybranymi technikami fizykochemicznymi niezbędnymi do ustalenia ich najważniejszych parametrów, takich jak: tekstura, morfologia, skład fazowy, redukowalność czy skład chemiczny powierzchni.

11.1.1. Badania mikrostruktury

Wykonano badania mikrostruktury nośnika krzemionkowego typu SBA-15 oraz katalizatora o optymalnej zawartości wanadu – 5VO_x/SBA-15 z użyciem technik skaningowej oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

Próbki charakteryzują się wysoką stabilnością hydrotermalną, a ponadto są trwałe w środowisku próżni mikroskopu.

Preparaty przeznaczone do badań przygotowano do wykonania pomiarów z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) i transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM). Uprzednio jednak dokonano wstępnych obserwacji używając mikroskopu świetlnego (LM).

Badania materiałów rozpoczęto od poglądowego obrazowania za pomocą mikroskopu świetlnego. Wyjściowe zdjęcia nośnika i katalizatora przedstawiono na rysunkach 9 i 10. Aglomeraty mezoporowatej krzemionki typu SBA-15 charakteryzowały się niewielką wielkością (w zakresie do 5 μ m), zaś "ziarno" katalizatora 5VO_x/SBA-15 okazało się znacznie większe, tj. o typowej wielkości >100 μ m).



Rys. 9. Mikrofotografia mezoporowatej krzemionki typu SBA-15 (LM).



Rys. 10. Mikrofotografia próbki katalizatora 5VO_x/SBA-15 (LM).

11.1.2. Obrazowanie mikrostruktury mezoporowatego nośnika SBA-15

Obrazowanie mikrostruktury mezoporowatego nośnika SBA-15 za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) przedstawiono przy wzrastających powiększeniach (mikrofotografie a-f) na rysunku 11. Poniższe zdjęcia ukazują łańcuchy aglomeratów proszku o silnie rozbudowanej powierzchni.



Rys. 11. Mikrofotografie mezoporowatej krzemionki typu SBA-15 (SEM).

Podobnie obrazowanie mikrostruktury materiału SBA-15 z użyciem transmisyjnego mikroskopu elektronowego przedstawiono przy wzrastających powiększeniach na wybranych mikrofotografiach (a-f) na rysunku 12. Badania TEM przy większych powiększeniach (od ok. 100 000 razy) pokazały, iż cząstki analizowanej krzemionki mają dobrze rozwiniętą strukturę porowatą o bardzo wysokim stopniu uporządkowania mezoporów.

Rys. 12. Mikrofotografie mezoporowatej krzemionki typu SBA-15 (TEM).

11.1.3. Obrazowanie mikrostruktury katalizatora 5VO_x/SBA-15

Obrazowanie mikrostruktury katalizatora 5VO_x/SBA-15 za pomocą SEM zaprezentowano przy wzrastających powiększeniach na wybranych mikrofotografiach (a-h) na rysunku 13. Można zauważyć, że aglomeraty cząstek badanej próbki nie posiadają morfologii wyraźnych łańcuchów aglomeracyjnych.

Obrazowanie mikrostruktury próbki 5VO_x/SBA15 za pomocą TEM zostało przedstawione przy wzrastających powiększeniach na wybranych mikrofotografiach (a-g) na rysunku 14. Badania TEM przy większych powiększeniach pokazały, że cząstki analizowanego materiału katalitycznego (analogicznie jak w przypadku próbki mezoporowatej krzemionki SBA-15) mają dobrze rozwiniętą strukturę porowatą o bardzo wysokim stopniu uporządkowania mezoporów.



Rys. 13. Mikrofotografia próbki katalizatora 5VO_x/SBA-15 (SEM).

Wykonano kompleksowe badania mikrostruktury dwóch próbek proszków katalitycznych. Badania mikrostruktury wykonano za pomocą mikroskopii LM, SEM, TEM, w przypadku próbki 5VO_X/SBA15.

Aglomeraty cząstek próbki mezoporowate krzemionki typu SBA-15 mają wyraźny charakter łańcuchowy, który nie występuje w przypadku próbki katalizatora 5VO_X/SBA15. Aglomeraty proszku próbki katalizatora mają znacznie większą wielkość w porównaniu do aglomeratów próbki czystego SBA-15.

Analiza cząstek badanych proszków za pomocą TEM pozwala stwierdzić, że analizowane próbki SBA-15 i 5VO_X/SBA15 mają rozwiniętą strukturę porowatą cechującą się bardzo wysokim stopniem uporządkowania mezoporów.



Rys. 14. Mikrofotografia próbki katalizatora 5VO_x/SBA-15 (TEM).

11.1.4. Pomiar powierzchni właściwej oraz charakterystyka teksturalna katalizatorów wanadowych

Adsorpcja gazów jest bardzo ważną metodą pozwalającą na określenie charakterystyki porowatych materiałów, gdyż umożliwia wyznaczenie powierzchni właściwej, objętości porów i funkcji rozkładu porów, a także badanie ich właściwości powierzchniowych. Przy czym adsorpcja azotu jest obecnie standardową techniką stosowaną do wyznaczania powierzchni właściwej ciał stałych i jest podstawową metodą, którą stosuje się do wyznaczania funkcji rozkładu objętości porów.



Rys. 15. Izoterma adsorpcji-desorpcji N₂ dla próbki katalizatora 5VO_x/SBA-15.

Na rysunku 15 przedstawiono izotermy adsorpcji i desorpcji azotu w -196°C uzyskane dla 5VO_x/SBA-15. Kształt izoterm we wszystkich przypadkach odpowiada typowi IV według klasyfikacji IUPAC. Jest to typ charakterystyczny dla materiałów o mezoporowatej budowie porów. Ponadto kształty pętli histerezy kondensacji kapilarnej są podobne. Według klasyfikacji podanej przez de Boera histerezy mają kształt typu A. Kształty histerez adsorpcji uzależnione są od charakteru porów obecnych w adsorbencie. Porównując kształty pętli histerezy badanych adsorbentów z wzorcowymi zaproponowanymi przez de Boera w 1958 roku można określić teksturę adsorbentów. Danemu typowi pętli histerezy odpowiada określony kształt porów. Mezoporowatej krzemionce SBA-15 przypisuje się pętlę histerezy typu A, która jest właściwa dla porów o kształcie cylindrycznym o zbliżonym promieniu.

Wyniki analizy porowatości oraz powierzchni właściwej katalizatorów VO_x/SBA-15 i czystego nośnika SBA-15 wyznaczone na podstawie izoterm adsorpcji-desorpcji przestawiono w tabeli 1.

Próbka	V ₂ O ₅ phase	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$\frac{V_{P}}{(cm^{3} \cdot g^{-1})}$	D _{BJH} (nm)
1VO _x /SBA-15	_	652	0,83	5,1
3VO _x /SBA-15	_	597	0,77	5,1
5VO _x /SBA-15	_	548	0,70	5,1
10VO _x /SBA-15	_	413	0,61	5,9
20VO _x /SBA-15	$+^{b}$	182	0,40	8,9

Tabela 1.	Wyniki	analiz	niskotem	peraturowej	adsorpcji	azotu.

Analiza porowatości wskazuje, iż naniesienie fazy aktywnej na nośnik powoduje zmniejszenie średnicy i objętości porów. SBA-15 oprócz mezoporów ma także mikropory. Składnik aktywny może więc osadzać się dodatkowo w pewnym stopniu wewnątrz mikroporów zmniejszając ich średnicę. Powierzchnia właściwa mikroporów stanowi nieznaczny ułamek całkowitej powierzchni katalizatora. Na częściowe zmniejszenie porów wskazują również pomiary powierzchni właściwej metodą BET. Wyznaczona powierzchnia właściwa katalizatora o optymalnej zawartości wanadu (5% mas.) jest około 10 % mniejsza od powierzchni właściwej nośnika.

11.1.5. Analiza właściwości tekstury katalizatora

Przeprowadzono także badania tekstury katalizatora. Na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji azotu wyznaczono porowatość i powierzchnie właściwe czystego nośnika typu SBA-15 oraz katalizatora $5VO_x/SBA-15$ przed i po procesie, jak również po dziesięciu następujących po sobie cyklach (Tabela 2).

Materiał	$\frac{S_{BET}}{(m^2 \cdot g^{-1})}$	$\frac{V_{P}}{(cm^{3} \cdot g^{-1})}$	D _{BJH} (nm)
SBA-15	785	0,91	5,3
VO _x /SBA-15 Świeży	544	0,69	5,7
VO _x /SBA-15 Po 10 cyklach	333	0,56	6,9
VO _x /SBA-15 Po regeneracji	294	0,46	6,7

Tabela 2. Właściwości tekstury katalizatora 5VO_x/SBA-15.

Zarówno powierzchnia właściwa jak i całkowita objętość porów zmniejszają się po przeprowadzonym procesie, podczas gdy średnia wartość średnicy porów rośnie. Wyniki te

dowodzą częściowego zniszczenia struktury porowatej katalizatora, co jak wspomniano wcześniej może być przyczyną częściowej, nieodwracalnej dezaktywacji katalizatora.

Izotermy adsorpcji-desorpcji N_2 i rozkład porów (wyznaczony w oparciu o metodę BJH) dla świeżego katalizatora, jak również po 10 cyklach przedstawiono na rysunku 16. Okazuje się, iż nie ma znaczącej różnicy pomiędzy kształtem izoterm adsorpcji-desorpcji azotu i rozkładem porów, jakkolwiek obserwuje się różnice w przypadku powierzchni właściwej katalizatorów obliczonej na podstawie metody BET (S_{BET}), a także dla całkowitej objętości porów.



Rys. 16. Izotermy adsorpcji-desorpcji N₂ i rozkład porów (wyznaczony w oparciu o metodę BJH) dla świeżego katalizatora, jak również po 10 cyklach.

Podsumowując powyższe rezultaty można stwierdzić, ze nieodwracalna dezaktywacja katalizatora wynika gorszych parametrów tekstury.

Tak więc katalizatory ulegają dwóm typom dezaktywacji – odwracalnej i nieodwracalnej. Pierwszy typ związany jest głównie z powstawanie depozytu węglowego na powierzchni kontaktu (Tabela 3), drugi zaś wynika z częściowej destrukcji, zapadania się struktury mezoporowatej katalizatora (nośnika) – Tabela 2.

Tabela 3. Skład depozytu węglowego dla katalizatora $5VO_x/SBA-15$ po 10 cyklach prowadzenia procesu.

Temperatura prowadzenia	Masa depozytu węglowego	Skład dej	pozytu [%]
procesu	$[mgC^{-1}_{kat})$	С	Н
600°C	9,08	0,90	0,20

11.1.6. Badania składu fazowego katalizatorów metodą XRD

Podstawowym zastosowaniem dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) w procesach katalitycznych jest analiza fazowa katalizatorów. Identyfikacja faz krystalicznych opiera się na równaniu Bragga, dzięki któremu można wyznaczyć odległości płaszczyzn sieciowych w krysztale.

W pracy wykonano badania rentgenograficzne metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego dla serii katalizatorów VO_x/SBA-15. Dla zakresu niskich kątów obserwuje się trzy dobrze zdefiniowane piki. Wartości kątów odpowiadają indeksom odbicia hkl (1 0 0), (1 1 0) i (2 0 0). Tak scharakteryzowane indeksy Millera są właściwe dla dwuwymiarowej heksagonalnej (p6mm) struktury mezoporowatej SBA-15. Ponadto nie zauważa się dyfrakcji dla wyższych wartości kątów, co może sugerować amorficzną budowę krzemionkowych ścian SBA-15 [64].

Intensywność pików słabnie wraz ze wzrostem zawartości wanadu. Wiąże się to z destrukcją heksagonalnej struktury porowatej. Jest to związane z wbudowywaniem struktur wanadowych w ściany nośnika. W zakresie kątów 2theta=10-70°, obserwuje się jedynie nieznaczne, małe piki. Są one obecne jedynie w przypadku próbek o większej zawartości wanadu i dotyczą krystalicznych form V_2O_5 .

Rysunek 16 przedstawia dyfraktogramy dla świeżych próbek katalizatorów VO_x/SBA-15, gdzie zawartość masowa wanadu wynosi 1, 3, 5, 10 i 20%. Pomiary wykonano w zakresie kąta 20 od 0,5 do 4 stopni. Dodatkowo przeprowadzono pomiar dla czystego nośnika mezoporowatego typu SBA-15. Na wykresie przedstawionym na rysunku 16 obserwuje się trzy piki przy 2Theta = $2,72^{\circ}, 4,74^{\circ}, 5,30^{\circ}$.

Krzywe XRD dla serii katalizatorów VO_x/SBA-15, gdzie zawartość wanadu jest mniejsza niż 10% mas., pokazują trzy dobrze zdefiniowane piki dla zakresu niskich kątów 20, które odpowiadają następującym refleksom tj. (1 0 0), (1 1 0) i (2 0 0). Refleksy są właściwe dla heksagonalnej struktury przestrzennej p6mm. Intensywność refleksów maleje gwałtownie po przekroczeniu zawartości wanadu 10% mas. Wyniki znajdują się w identycznej relacji, co wcześniej opisane w literaturze dla mezoporowatych krzemionek np. MCM-41 [115].

W każdym przypadku obserwowano szybki spadek intensywności refleksów pod wpływem impregnacji solą wanadu. Wskazuje to na zniszczenie heksagonalnego uporządkowania mezoporowatego nośnika. Pomiary XRD wskazują, iż dla serii katalizatorów VO_x/SBA-15 krystaliczny V₂O₅ nie powstaje dla zawartości wanadu poniżej 20% mas. (Rys. 17).



Rys. 17. Dyfraktogramy dla świeżych próbek katalizatorów VO_x/SBA-15 w zakresie niskich kątów: (a) 1VO_x/SBA-15, (b) 3VO_x/SBA-15, (c) 5VO_x/SBA-15, (d) 10VO_x/SBA-15 i (e) 20VO_x/SBA-15.

Jedynie w przypadku próbki 20% mas. V obserwuje się bardzo słabe refleksy (o niskiej intensywności) właściwe dla krystalicznego V₂O₅. Wskazuje to na fakt, że dzięki prostej metodzie otrzymywania katalizatorów wanadowych, jaką jest metoda pierwszej wilgotności, można otrzymać wysoce zdyspergowane formy wanadu przy względnie szerokim zakresie zawartości wanadu. Całkowicie odmienną sytuację zauważa się w przypadku katalizatora VO_x/SiO_2 (SiO₂ – komercyjna krzemionka), gdzie zawartość V wynosi 5% mas. Na krzywej XRD widoczne są charakterystyczne refleksy właściwe dla krystalicznego V₂O₅. Jeśli chodzi o katalizatory VO_x/SiO_2 , zdyspergowanie form wanadowych jest znacznie mniejsze ze względu na znacząco mniejszą powierzchnię właściwą nośnika (S_{BET} dla SiO₂ i SBA-15 jest równa odpowiednio 261 cm²/g i 750 cm²/g), dlatego też cząstki krystalicznego V₂O₅ są wykrywane przy pomiarach XRD już przy niższych zawartościach.

Ponadto, wyniki niskotemperaturowej sorpcji azotu wskazują, iż wraz z rosnącą zawartością wanadu dla serii materiałów VO_x/SBA-15 zarówno powierzchnia właściwa (S_{BET)} jak i średnia objętość porów (V_P) drastycznie maleje. Tak duże zmiany w parametrach tekstury są obserwowane po przekroczeniu zawartości 10% mas. V i w dużym stopniu mogą świadczyć o częściowym zniszczeniu struktury SBA-15.

Próbka	Faza V ₂ O ₅
1VO _x /SBA-15	_
3VO _x /SBA-15	_
5VO _x /SBA-15	_
5VO _x /SiO ₂	+
10VO _x /SBA-15	_
20VO _x /SBA-15	$+^{b}$

Tabela 4. Obecność lub jej brak fazy krystalicznej w badanych próbkach katalizatorów.

^b Bardzo słabe refleksy XRD.

Brak refleksów od faz krystalicznych może też być spowodowany niewielką ilością wprowadzanych składników. Technika XRD nie jest czułą metodą, często przy zawartościach poniżej 2-3% mas. i dużym stopniu rozdrobnienia, fazy krystaliczne nie są obserwowane, pomimo, iż są obecne i wykrywane innymi technikami, np. przy użyciu spektroskopii Ramana.

11.1.7. Badania temperaturowo-programowanej redukcji wodorem

Badania temperaturowo programowanej redukcji wodorem - TPR-H₂ pozwoliły określić stopień utlenienia wanadu w zredukowanym katalizatorze.

Właściwości redoksowe serii katalizatorów VO_x/SBA-15 badano podczas procesu temperaturowo programowanej redukcji wodorem, a następnie dokonano pomiarów porównawczych dla próbki VO_x/SiO₂ (5% mas. V) – Rys.18. Wszystkie krzywe TPR-H₂ dla materiałów VO_x/SBA-15 prezentują pojedynczy pik redukcyjny, który koresponduje z redukcją V⁺⁵ do V⁺⁴ i/lub V⁺³. Ponadto, wraz ze wzrastającą zawartością wanadu od 1 do 20% mas. rośnie konsumpcja wodoru, a maksimum redukcyjne systematycznie przesuwa się w kierunku wyższych temperatur, tj. od 525°C do 570°C. Wspomniany pik redukcyjny przypisywany jest dobrze zdyspergowanym monomerom – izolowanym tetraedrom. Sugeruje się, iż opisywany spadek redukowalności – objawiający się jako wzrost temperatury maksimum – spowodowany jest stopniowym powstawaniem wanadowych form polimerycznych oraz fazy krystalicznej V₂O₅. Powyższe formy są trudniej redukowalne. Wraz ze wzrostem zawartości masowej wanadu w katalizatorze zwiększa się powierzchnia piku pochodzącego od redukujących się form wanadowych.

Na profilu redukcyjnym katalizatora $5VO_x/SiO_2$ widoczne są dwa maksima redukcyjne. Wspomniane maksima redukcyjne przesunięte są w stronę wyższych temperatur, co bezpośrednio wiąże się z obecnością krystalicznej fazy V_2O_5 czy innych wanadowych agregatów. Powstawanie tych struktur obserwowane jest łatwiej na komercyjnej krzemionce, gdyż ta charakteryzuje się mniejszą powierzchnią właściwą. Pierwsze, usytuowane jest przy temperaturze 570°C – podobnie jak w przypadku próbki 20VO_x/SBA-15, zaś drugie maksimum umiejscowione jest w obszarze wyższych temperatur (645°C) i związane jest z redukcją polimerycznych form V⁺⁵, których podstawę stanowi V₂O₅.

Ponadto na podstawie krzywych TPR-H₂ (konsumpcji wodoru) obliczono średni stopień utlenienia (z ang. *Average Oxidation State* – AOS) zredukowanych próbek (Tabela 5). Wartości AOS maleją wraz ze wzrostem zawartości wanadu sugerując w ten sposób, iż polimeryczne formy wanadowe, jak i krystaliczny V₂O₅ mogą być redukowane w większym stopniu niż formy monomeryczne. Porównując średnie stopnie utlenienia katalizatorów naniesionych na SBA-15 i SiO₂, można dostrzec jak bardzo stopień dyspersji wpływa na stopień utlenienia wanadu w zredukowanych próbkach. Najbardziej pożądane formy wanadowe – izolowane tetraedry związane bezpośrednio z nośnikiem (V-O-Si) zapobiegają głębokiej redukcji z V⁺⁵ na V⁺³.

Porównując próbki o tej samej zawartości wanadu można zauważyć, iż redukcja katalizatorów VO_x/SBA-15 zachodzi w niższych temperaturach niż ich analogów o identycznej zawartości wanadu osadzonych na komercyjnej krzemionce. Różnice w

redukowalnościach są związane ze stopniem dyspersji wanadu. W przypadku handlowego nośnika krystaliczny V_2O_5 tworzy się przy znacznie mniejszej zawartości wanadu i trudniej ulega redukcji. Dodatkowym dowodem tworzenia się aglomeratów V_2O_5 jest obecność drugiego maksimum redukcyjnego w zakresie temperatur 612-635°C.

Zastosowanie nośnika o silnie rozwiniętej powierzchni właściwej pozwala uzyskać wysoki stopień dyspersji składnika aktywnego. W przypadku serii katalizatorów wanadowych osadzonych na mezoporowatym nośniku w zakresie zawartości 1-20% mas. V nie stwierdzono maksimum wysokotemperaturowego. Świadczy to o wysokim stopniu dyspersji wanadu.

Powyższe wyniki badań TPR-H₂ potwierdzają, że powstawanie zdyspergowanych form wanadowych jest uprzywilejowane na powierzchni mezoporowatej krzemionki SBA-15.



Rys. 18. Profile TPR-H₂ dla kalcynowanych katalizatorów wanadowych: (a) 1VO_x/SBA-15, (b) 3VO_x/SBA-15, (c) 5VO_x/SBA-15, (d) 10VO_x/SBA-15 (e) 20VO_x/SBA-15 i (f) 5VOx/SiO₂.

Tabela 5. Zestawienie danych uzyskanych na podstawie TPR-H₂.

Szacuje się, iż pokrycie krzemionkowego nośnika wanadem na poziomie monomolekularnej warstwy wynosi blisko 1 atom wanadu na nm². Zaobserwowano, że pokrycie obejmujące jedną warstwę jest spełnione, gdy zawartość wanadu nie przekracza 4 % mas. substancji aktywnej. W związku z tym sugeruje się powstawanie wanadowych aglomeratów, gdzie zawartość wanadu jest większa niż wyżej wspomniana wartość. Mając do czynienia z nośnikiem typu SBA-15 w szerokim zakresie zawartości obserwuje się rozproszone formy monomeryczne jak również nisko oligomeryczne, które łatwo ulegają redukcji, a więc nie obserwuje się wysokotemperaturowego maksimum redukcyjnego.

11.1.8. Badania temperaturowo-programowanej redukcji tlenkiem węgla

Dla serii katalizatorów $VO_x/SBA-15$ przeprowadzono badania temperaturowo programowanej redukcji tlenkiem węgla (TPR-CO), a następnie wyniki porównano z badaniami temperaturowo programowanej redukcji wodorem (TPR-H₂).

Można zauważyć, że wraz ze wzrostem zawartości wanadu w katalizatorze, zwiększa się powierzchnia piku pochodzącego od redukujących się form wanadowych. Ponadto, podczas redukcji tlenkiem węgla powstaje, tak jak w przypadku redukcji wodorem, jedno maksimum redukcyjne. Jednakże maksimum powstałe w wyniku redukcji CO jest mniej ostre i przesunięte w kierunku wyższych temperatur – średnio o blisko 100°C dla każdego z układów katalitycznych (Tabela 6).

Na	podstawie	zestawienia	temperatur	maksimów	redukcyjnych	przedstawionego	w tabeli 6,
mo	żna stwierd	zić, że katali	izatory VO _x	/SBA-15 łat	wiej ulegają re	dukcji w atmosfer	rze wodoru.

Próbka	T _{max}	H_2	105	
	(°C)	$(\mu mol \cdot g^{-1})$	AUS	
1VO _x /SBA-15	527	63	4,23	
3VO _x /SBA-15	524	165	4,37	
5VO _x /SBA-15	533	394	4,09	
10VO _x /SBA-15	541	1369	3,55	
20VO _x /SBA-15	567	2357	3,98	
5VO _x /SiO ₂	565,633	681	3,61	

Konsumpcja wodoru jest większa niż konsumpcja tlenku węgla. Zatem układy wanadowe naniesione na mezoporowatą krzemionkę w większym stopniu ulegają redukcji z udziałem wodoru niż tlenku węgla.

Tabela 6. Zestawienie temperatur maksimów redukcyjnych dla TPR-H₂ i TPR-CO.

Próbka	Maksimum redukcyjne	Maksimum
	TPR-H ₂	redukcyjne TPR-CO

K. Zeńczak-Tomera Badanie aktywności wybranych katalizatorów tlenkowych w procesie odwodornienia propanu do propenu w obecności ditlenku węgla

	(°C)	(°C)
1VO _x /SBA-15	527	600
3VO _x /SBA-15	524	623
5VO _x /SBA-15	533	651
10VO _x /SBA-15	541	654
20VO _x /SBA-15	567	672

Badając aktywność katalityczną katalizatorów wanadowych w procesie odwodornienia propanu w obecności ditlenku węgla (DHP-CO₂) dostrzega się powstawanie śladowych ilości wodoru – na poziomie szumów. Można więc przypuszczać, iż podczas DHP-CO₂ katalizator VO_x/SBA-15 ulega redukcji jedynie w niewielkim stopniu. Dodatkowo prowadzenie procesu w optymalnej temperaturze (600°C) zapewniającej wysoki stopień konwersji propanu i selektywność do propenu, zabezpiecza katalizator przed redukcją tlenkiem węgla. Znaczne ilości CO powstające w procesie DHP-CO₂, szczególnie w przypadku wyższych temperatur, sprawiają, iż tlenek węgla może wpływać w dużej mierze na stopień utlenienia kontaktu wanadowego, a w konsekwencji na selektywność do propenu.

11.1.9. Badania spektralne w zakresie UV-Vis metodą odbicia rozproszonego (UV-Vis DRS)

Celem badań spektralnych w zakresie UV-Vis metodą odbicia rozproszonego (UV-Vis DRS) w przypadku omawianych materiałów katalitycznych było uzyskanie informacji o stopniu utlenienia wanadu w świeżej próbce katalizatora. Badania porównawcze wykonano również dla katalizatora 5VO_x/SiO₂, gdzie SiO₂ to komercyjna krzemionka.

Ponadto, dokonano charakterystyki spektralnej metodą UV-Vis DR, aby sprawdzić związek łączący formy VO_x osadzone na SBA-15, gdyż zauważa się, iż energia pasm z przeniesieniem ładunku (CT) $O^{-2} \rightarrow V^{+5}$ maleje wraz rosnącą koordynacją V-O [116]. Widma zrejestrowane w temperaturze pokojowej, wykazywały dwa pasma absorpcyjne: przy długości fali 240 nm i 360 nm (Rys.19).



Rys. 19. Widma UV-Vis DRS dla kalcynowanych katalizatorów wanadowych: (a) $1VO_x/SBA-15$, (b) $3VO_x/SBA-15$, (c) $5VO_x/SBA-15$, (d) $10VO_x/SBA-15$ (e) $20VO_x/SBA-15$ i (f) $5VO_x/SiO_2$.

Maksimum pasma, które usytuowane jest przy długości fali 240 nm przypisywane jest izolowanym tetraedrom VO₄, podczas gdy pasmo 360 nm jest właściwe dla poliwanadanów [116, 117]. Obecność obydwu pasm wskazuje, iż na powierzchni katalizatorów VO_x/SBA-15 otrzymanych metodą pierwszej wilgotności, przy każdej zawartości V, obecne są zarówno formy monomeryczne, jak i polimeryczne. Jakkolwiek w przypadku próbek o niskiej zawartości wanadu (poniżej 5% mas.) intensywność pasma przy długości fali 240 nm jest znacznie większa niż pasma usytuowanego przy 370 nm, potwierdzając w ten sposób, iż w opisywanych materiałach katalitycznych dominują zdyspergowane formy wanadu. Dodatkowo, względna intensywność pasma 370 nm w odniesieniu do pasma 240 nm wzrasta wraz z rosnącą zawartością wanadu, co świadczy o tym, iż ilość form polimerycznych przybywa w takim samym porządku. Powyższe obserwacje sa zgodne z wynikami uzyskanymi dzieki temperaturowo programowanej redukcji wodorem, które również wskazywały na wzrost stopnia polimeryzacji wraz z zawartościa wanadu. W przypadku widma otrzymanego dla katalizatora 5VO_x/SiO₂ zauważalne jest jeszcze jedno pasmo z przeniesieniem ładunku (CT) usytuowane przy długości fali 450 nm, które związane jest z absorbancją powyżej 500 nm. Pasmo to przypisywane jest obecności

poliwanadanów oraz krystalicznego V₂O₅. Istnienie tego pasma wskazuje, iż na powierzchni katalizatora dominują wyżej wspomniane zaglomerowane formy wanadu.

Badania UV-Vis rozproszenia wstecznego (DRS), podobnie jak badania temperaturowo programowanej redukcji wodorem (TPR-H₂) dla serii katalizatorów VO_x/SBA-15 otrzymanych metodą impregnacji (pierwszej wilgotności) wskazują, iż koncentracja zdyspergowanych centrów wanadowych maleje wraz z zawartością wanadu, tak więc wzrost zawartości wanadu prowadzi do stopniowego obniżenia selektywności.

11.2. Testy katalityczne - opis

11.2.1. Badanie wpływu zawartości wanadu na aktywność katalityczną katalizatora wanadowego osadzonego na mezoporowatej krzemionce typu SBA-15 (VO_x/SBA-15)

Katalizatory wanadowe 1-20 % mas. wanadu osadzone na mezoporowatej krzemionce typu SBA-15 przebadano w procesie odwodornienia propanu do propenu w obecności ditlenku węgla w temperaturze 600°C. Wanad nanoszono na nośnik z wodnych roztworów metawanadanu amonu z dodatkiem kwasu winowego poprzez impregnację metodą pierwszej wilgotności.

Stopień konwersji propanu, wydajność i selektywność do propenu ustalano za każdym razem po 10 minutach od momentu rozpoczęcia procesu (Rys. 20).



Rys. 20. Stopień konwersji propanu, wydajność i selektywność do propenu uzyskane dla katalizatorów wanadowych naniesionych na mezoporowatą krzemionkę typu SBA-15 w funkcji zawartości wanadu (% mas. V).

Maksymalny stopień konwersji propanu, jak i wydajność do propenu osiągnieto przy 5% masowych wanadu. Dalsze zwiększanie zawartości wanadu wpływa na nieznaczne obniżenie stopnia konwersji propanu, co przypuszczalnie spowodowane jest blokowaniem porów matrycy przez impregnat czy też jest efektem tworzenia się krystalicznego V₂O₅. Wspomniane czynniki są odpowiedzialne za częściowe zniszczenie heksagonalnego uporządkowania nośnika SBA-15. Potwierdzeniem tego stanu rzeczy są wyniki badań fizykochemicznych. W pracy wspomniano wcześniej, iż powierzchnia właściwa katalizatorów, jak również intensywność refleksów (XRD) maleje drastycznie wraz z zawartością wanadu. Ponadto, obecność krystalicznego V2O5 może dodatkowo negatywnie wpływać na wydajność i stopień konwersji, bowiem wówczas nie wszystkie wanadowe centra aktywne są dostępne dla reagujących cząsteczek. Należy również zauważyć, iż wraz ze wzrostem zawartości wanadu obserwuje się zmianę zabarwienia próbek, co jest związane z występowaniem form wanadowych o różnym stopniu polimeryzacji. W przypadku katalizatorów o mniejszej zawartości wanadu występują jedynie struktury tetraedryczne, natomiast dla katalizatorów o większej zawartości wanadu właściwe są dimery, jak również bardziej złożone formy polimeryczne (Rys. 21).



Rys. 21. Zmiana zabarwienia próbek w funkcji zawartości wanadu.

Propen otrzymano z selektywnością od 49,3% do 72,4% dla badanej serii katalizatorów VO_x/SBA-15. Obok propenu głównymi produktami reakcji są tlenek węgla, wodór i woda (para wodna). Ponadto, w produktach stwierdzono obecność niewielkich ilości lekkich węglowodorów, takich jak: metan, etylen i etan, które najprawdopodobniej powstają w reakcjach krakingu lub hydrokrakingu. Selektywność do propenu maleje stopniowo wraz ze wzrostem zawartości wanadu, wskazując w ten sposób, że dobrze zdyspergowane centra

wanadowe są bardziej selektywne w badanym procesie niż te spolimeryzowane. Powyższa obserwacja jest w zgodzie z wynikami dla utleniającego odwodornienia propanu do propenu czy też utleniania metanolu tlenem do formaldehydu [116, 118]. W każdym ze wspomnianych procesów wskazywano, iż izolowane tetraedry wanadowe są odpowiedzialne za selektywność do odpowiednich produktów, podczas gdy oligomery i krystaliczny V₂O₅ sprzyjają reakcjom całkowitego utleniania.

Badania fizykochemiczne takie jak: UV-Vis DRS czy TPR-H₂ wskazują, iż w przypadku serii katalizatorów $VO_x/SBA-15$ otrzymanych przez impregnację metodą pierwszej wilgotności stopień dyspersji centrów wanadowych maleje wraz ze wzrostem zawartości masowej wanadu (%mas. V). Tak więc stopniowy wzrost zawartości wanadu przekłada się na łagodnie obniżającą się selektywność do propenu.

11.2.2. Badanie zachowania katalitycznego układu 5VO_x/SBA-15 w różnych temperaturach

Na rysunku 22 przedstawiono zmianę stopnia konwersji propanu, wydajności i selektywności do propenu,w pięciu różnych temperaturach (450°C, 500°C, 550°C, 600°C i 650°C). Można zauważyć, że stopień konwersji w funkcji każdej z temperatur zmniejsza się wraz z upływem czasu. Obniżenie stopnia konwersji w funkcji czasu spowodowane jest tworzeniem depozytu węglowego na powierzchni kontaktu. Z danych literaturowych wynika, że masa powstającego depozytu węglowego rośnie wraz ze wzrostem temperatury procesu, co znajduje przełożenie na zwiększającą się dezaktywację. Zarówno stopień konwersji propanu jak i wydajność do propenu wzrasta wraz ze wzrostem temperatury procesu, podczas gdy selektywność stopniowo maleje. Równocześnie, obserwowany jest wzrost selektywności do produktów ubocznych (tj. metanu, etenu i etanu) wraz ze wzrostem temperatury. Wskazuje to więc na uprzywilejowany przebieg reakcji ubocznych.

Najwyższy stopień konwersji propanu otrzymano w temperaturze 650°C. Otrzymuje się jednak powstawanie produktów ubocznych obniżających selektywność procesu. Jest to spowodowane wzrostem udziału reakcji ubocznych takich jak:

- kraking:
$$C_3H_8 = C_2H_4 + CH_4$$
 (37)

- hydrokraking:
$$C_3H_8 + H_2 = C_2H_6 + CH_4$$
 (38)

czy

- such reforming: $C_3H_8 + 3CO_2 = 6CO + 4H_2$ (17)

które przebiegają w wysokich temperaturach. Ponadto, procentowe spadki stopnia konwersji propanu (i dodatkowo – ditlenku węgla), mierzone jako różnica pomiędzy początkowym (po

10 min trwania procesu) a końcowym (po 220 min trwania procesu) rosną wraz ze wzrostem temperatury procesu (od 4,79 w temperaturze 550°C, do 20,71 w temperaturze 650°C) wskazując, że dezaktywacja katalizatora rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Podobnie wzrost temperatury procesu wpływa na zwiększenie się ilości depozytu węglowego osadzonego na powierzchni katalizatora. Ilość depozytu węglowego jest większa w przypadku procesu odwodornienia propanu z udziałem CO₂, niż bez. Większa ilość depozytu węglowego, która obecna jest w przypadku DHP-CO₂ w porównaniu z procesem prowadzonym w atmosferze gazu inertnego, np. helu, może być wyjaśniona na podstawie większej reaktywności propenu w stosunku do propanu. Jak sugeruje Takehira et al. [75], depozyt węglowy powstaje z większą intensywnością na katalizatorze z propenu niż propanu, tak więc powstawanie propenu skutkuje zwiększoną ilością depozytu węglowego. Zatem ditlenek węgla nie jest wystarczająco efektywnym czynnikiem zgazowującym. Zgodnie z reakcją Boudouarda (CO₂ + C = 2CO (4)).

Pomimo, że podczas procesu odwodornienia propanu w atmosferze gazu inertnego powstają mniejsze ilości depozytu węglowego na powierzchni kontaktu, obserwuje się szybszą dezaktywację katalizatora. Takie zachowanie sugeruje, iż dodatkowym powodem dezaktywacji katalizatora jest redukcja centrów aktywnych kontaktu. Zatem redukcja jest wolniejsza w obecności CO₂ i pozwala utrzymać wyższy stopień utlenienia katalizatora podczas procesu.

Powodem dezaktywacji katalizatora 5VO_x/SBA-15 jest powstający depozyt węglowy i redukcja katalizatora o której świadczą dane dostarczone dzięki temperaturowo programowanej redukcji wodorem czy też tlenkiem węgla (TPR-H₂ czy TPR-CO). Aby zminimalizować skutki procesu dezaktywacji proponuje się, by katalizator po procesie przepłukać w strumieniu suchego powietrza. Ten rodzaj dezaktywacji nazywa się wówczas odwracalną. Jednakże podczas procesu zniszczeniu ulega również struktura porowata. Ponadto, nie można wykluczyć powstawania nieaktywnych form wanadowych. W tym przypadku mówi się o nieodwracalnej dezaktywacji katalizatora.

Z danych literaturowych wynika, że masa depozytu węglowego rośnie wraz ze wzrostem temperatury, co z kolei przekłada się na zwiększoną szybkość dezaktywacji. Tę samą zależność obserwuje się w badanym przypadku. W temperaturze 550°C masa depozytu węglowego wynosi 5,33 mgC·g⁻¹_{kat}, w 600°C – 11,44 mgC·g⁻¹_{kat}, a w 650°C – 14,71 mgC·g⁻¹_{kat}.

K. Zeńczak-Tomera Badanie aktywności wybranych katalizatorów tlenkowych w procesie odwodornienia propanu do propenu w obecności ditlenku węgla



Rys. 22. Zmiany stopnia konwersji propanu (A), wydajności (B) i selektywności do propenu (C) w funkcji czasu.

Temperatura (°C)	Straty w stopniu konwersji (%)	Depozyt (%)	$n_C / n_H^{\ b}$	$n_{C(depozyt)}/n_{C(propan)}^{a}$
550	4,8	0,32	0,02778	0,1991
600	17,5	0,80	0,07246	0,4978
650	20,7	0,89	0,1373	0,5537

Tabela 7. Wpływ temperatury na dezaktywację katalizatora 5VO_x/SBA-15.

^a Różnica pomiędzy początkowym (po 10 min od rozpoczęcia procesu) a końcowym (po 220 min procesu) ^b Ilość depozytu węglowego (analiza CHN)

^c Liczba atomów węgla zawartych w depozycie węglowym na liczbę atomów węgla wprowadzonych z propanem do reaktora podczas 220 min procesu.

11.2.3. Badanie katalizatora 5VO_x/SBA-15 w cyklach pracy - dezaktywacja odwracalna i nieodwracalna katalizatora w procesie odwodornienia propanu w obecności ditlenku węgla
Na rysunku 23 zilustrowano zmianę stopnia konwersji propanu, a także wydajność i selektywność do propenu w trakcie 10 kolejnych cykli, które odbywały się po wcześniejszej regeneracji powietrzem w temperaturze 600°C przez 15 min, a następnie były poddawane oczyszczaniu w strumieniu gazu inertnego – helu, również w temperaturze 600°C.

Stopień konwersji propanu we wszystkich cyklach wykazuje tendencję malejącą. W cyklu I początkowy stopień konwersji wynosi 39,5% i maleje do blisko 22,0% po blisko 220 minutach prowadzenia procesu. Obniżenie się stopnia konwersji podczas każdego etapu odwodornienia jest rezultatem powstawania depozytu węglowego mającego wpływ na dezaktywację katalizatora.



Rys. 23. Zmiana stopnia konwersji propanu oraz wydajności i selektywności do propenu w cyklach pracy-regeneracji-oczyszczania na katalizatorze 5VO_x/SBA-15. ▲ – selektywność do propenu, o – stopień konwersji propanu, ■ – wydajność do propenu.

Spadki aktywności liczone jako różnica między początkowym a końcowym stopniem konwersji maleją w kolejnych cyklach, np. w I cyklu – 17,5%, a w cyklu X – 10,7%. Wydajność do propenu, zarówno początkowa jak i końcowa, w każdym cyklu utrzymują się na stałym poziomie. Początkowa wartość wydajności do propenu wynosi zatem ~ 25,0%, zaś końcowa ~15,5%.

Regeneracja katalizatora powietrzem umożliwia częściowe odzyskanie aktywności. Zestawiając początkowe stopnie konwersji każdego z cykli, obserwuje się sukcesywne obniżanie początkowego stopnia konwersji z 39,5% w cyklu I, do 35,7% w cyklu X. W kolejnych cyklach katalizator stopniowo traci aktywność. Powyższa obserwacja świadczy o tym, iż powodem dezaktywacji katalizatora nie jest jedynie gromadzenie się depozytu węglowego na powierzchni kontaktu. W niewielkim stopniu zachodzi także

dezaktywacjanieodwracalna. Fakt ten jest związany prawdopodobnie z częściową destrukcją mezoporowatej struktury podczas procesu w temperaturze 600°C.

W etapie odwodornienia propanu do propenu w obecności ditlenku węgla, stopień konwersji propanu maleje stopniowo wraz z czasem trwania procesu (TOS) z powodu powstającego depozytu węglowego i redukcji centrów aktywnych na powierzchni katalizatora.

Podsumowując, katalizator 5VO_x/SBA-15 podczas kolejnych procesów ulega dwóm typom dezaktywacji: odwracalnej i nieodwracalnej. Dezaktywacja odwracalna związana jest z powstawaniem depozytu węglowego, który można usunąć poprzez regenerację w strumieniu powietrza. Dezaktywacja nieodwracalna przypuszczalnie jest wynikiem zmian strukturalnych katalizatora. Analogiczne zmiany obserwowano także dla katalizatorów chromowych osadzonych na innym heksagonalnym nośniku mezoporowatym [116]. Wspomniane zmiany strukturalne mogą być spowodowane mniejszą stabilnością hydrotermalną mezoporowatych nośników w porównaniu z komercyjnymi.

11.2.4. Badania *operando* UV-Vis DRS procesu odwodornienia i utleniającego odwodornienia propanu na katalizatorze VO_x/SBA-15

Testy katalityczne przeprowadzono w reaktorze kwarcowym zasilanym strumieniem surowca o stosunku molowym $C_3H_8:CO_2:He:O_2$ wynoszącym odpowiednio: 1:10:14:0, 1:5:9:0, 1:10:4:0, 1:5:8,5:0,5 i 1:0:13,5:0,5. Całkowite natężenie przepływu we wszystkich przypadkach wynosiło 30 cm³·min⁻¹. Proces prowadzono w temperaturze 600°C i pod ciśnieniem atmosferycznym. Każdorazowo w reaktorze umieszczano 200 mg katalizatora o uziarnieniu

 $\emptyset = 0,2-0,3$ mm.

W badaniach zastosowano wysokotemperaturową sondę optyczną zamocowaną w specjalnie opracowanej do tego celu przystawce umieszczonej w reaktorze.

Jak wynika z badań prowadzonych metodą ciągłą CO₂ okazuje się nieefektywnym czynnikiem zgazowującym depozyt węglowy. Skuteczniejszym czynnikiem jest O₂. Z tego też powodu, aby zminimalizować stopień zakoksowania katalizatora 5VO_x/SBA-15 przeprowadzono testy katalityczne podczas których jako dodatkowy substrat reakcji wprowadzono w niewielkich ilościach tlen. Niestety nie można traktować go jako selektywnego czynnika zgazowującego depozyt węglowy, gdyż w warunkach reakcji może reagować z węglowodorami, tlenkiem węgla czy też wodorem.

Wprowadzenie O_2 do środowiska reakcji wpływa na zmniejszenie selektywności do propenu. Maksymalną wartość stopnia konwersji propanu i wydajności propenu uzyskano w procesie prowadzonym z dodatkiem tlenu przy stosunku molowym substratów C_3H_8 : CO_2 :He: $O_2 = 1:5:8,5:0,5$.

Dodatek O₂ do środowiska reakcji nie wpłynął na wydłużenie czasu pracy katalizatora. Zarówno stopień konwersji propanu, jak i selektywność do propenu zmniejszają się w trakcie prowadzenia procesu.

Dezaktywacja katalizatora (różnica pomiędzy początkowym – po 10 min od rozpoczęcia procesu, a końcowym – po 220 min procesu) 5VO_x/SBA-15 w obecności tlenu jest porównywalna z dezaktywacją katalizatora w procesie odwodornienia propanu prowadzonym wyłącznie w obecności CO₂.

Najwyższą selektywność do propenu uzyskano przy stosunku molowym substratów $C_3H_8:CO_2:He:O_2 = 1:0:14:0$ (DHP). Obserwuje się spadek selektywności czasie trwania procesu. Nieco niższa selektywność do propenu uzyskano dla procesu DHP-CO₂ ($C_3H_8:CO_2:He:O_2 = 1:5:9:0$). W tym przypadku obserwuje się stopniowy wzrost selektywności w trakcie procesu. Pośrednie wartości selektywności do propenu otrzymuje się dla $C_3H_8:CO_2:He:O_2 = 1:10:4:0$, a w czasie trwania procesu selektywność do propenu utrzymuje się na stałym poziomie. Selektywność dla procesów DHP-CO₂ w obecności tlenu przyjmuje niskie wartości, gdyż wzrasta udział reakcji ubocznych, szczególnie reakcji utleniania.

Dodatek tlenu do mieszaniny reakcyjnej wpływa na wzrost stopnia konwersji propanu (Rys.24), zatem najwyższe stopnie konwersji uzyskano dla procesów, gdzie do strumienia substratów dodany był tlen. Wraz ze zwiększeniem ilości tlenu wzrastał stopień konwersji propanu. W przypadku, gdy stosunek molowy substratów wynosił C_3H_8 :CO₂:He:O₂ = 1:5:8,5:0,5 – stopień konwersji propanu był najwyższy. Wydajność propenu w każdym badanym przypadku utrzymuje się na podobnym poziomie. Nieznaczne spadki wydajności propenu obserwuje się w przypadku odwodornienia propanu w obecności CO₂ (C_3H_8 :CO₂:He:O₂ = 1:5:9:0

i C_3H_8 : CO_2 :He: $O_2 = 1:10:4:0$). Ciągły spadek wydajności propenu i stopnia konwersji propanu w badanych przypadkach świadczy o bardzo słabych właściwościach utleniających ditlenku węgla w warunkach procesu, co uniemożliwia re utlenienie zredukowanego katalizatora ditlenkiem węgla.

Podjęte próby zahamowania dezaktywacji katalizatora okazały się nieskuteczne. Dodatek tlenu wpłynął w sposób niekorzystny na przebieg odwodornienia propanu, nie powodując przy tym wydłużenie czasu pracy kontaktu.

Równocześnie podczas testów katalitycznych prowadzono badania *operando* UV-Vis DRS procesu odwodornienia i utleniającego odwodornienia propanu w obecności katalizatora 5VO_x/SBA-15. Celem badań było prześledzenie zmian stopnia utleniania wanadu w warunkach procesu odwodornienia przeprowadzonego w obecności i bez udziału czynnika utleniającego.



Rys. 24. (A) Zmiana stopnia konwersji propanu, wydajności do propenu oraz selektywności do propenu w funkcji czasu prowadzenia reakcji na katalizatorze VO_x/SBA-15 (5% mas. V) w zależności od składu molowego substratów. (B) Badanie właściwości katalizatora VO_x/SBA-15 (5% mas. V) metodą *operando* UV-Vis DRS w kolejnych procesach odwodornienia w zależności od składu molowego substratów. Selektywność do propenu – na zielono, stopień konwersji propanu – na czerwono i wydajność do propenu na niebiesko.

W przypadku świeżego katalizatora $5VO_x/SBA-15$ (przed procesem) stwierdzono obecność szerokiego maksimum absorpcyjnego w zakresie długości fal poniżej 250 nm. Obecne w tym zakresie pasma o dużej intensywności są charakterystyczne dla wanadu na +5 stopniu utleniania (przejścia z przeniesieniem ładunku) [116, 119, 120]. Rozważając zmiany spektroskopowe w funkcji czasu prowadzenia procesu stwierdzono, że intensywność pasm charakterystycznych dla wanadu na +5 stopniu utleniania zmniejsza się w początkowym etapie procesu, co dowodzi redukcji wanadu. Równocześnie pojawia się nowe szerokie pasmo o niewielkiej intensywności powyżej 400 nm świadczące o powstawaniu zredukowanych form wanadu na +4 i +3 stopniu utlenienia (przejścia elektronowe typu d-d) – ich intensywność w procesie DHP (bez udziału CO₂) jest nieco niższa niż w przypadku

odwodornienia propanu z udziałem CO₂ (DHP-CO₂). Także maksimum tego piku dla DHP przesunięte jest nieznacznie w kierunku fal o większej długości.

Ponadto, analizując widma zarejestrowane w funkcji czasu można zauważyć, że intensywność pasm rośnie stopniowo w czasie w całym badanym zakresie UV-Vis. Jest to wynikiem tworzenia się depozytu węglowego, którego pojawienie się prowadzi do zaciemnienia próbki katalizatora. Wraz ze wzrostem zaciemnienia katalizatora ilość światła odbitego od próbki – docierającego do detektora – maleje, powodując wzrost intensywności w całym badanym zakresie długości fal. W związku z tym w pracy porównano intensywność pasm przy długości fali 1000 nm (zakres, w którym formy wanadu nie absorbują promieniowania) do oznaczania stopnia zakoksowania (zaciemnienia) katalizatora w procesach odwodornienia utleniającego odwodornienia propanu.

Na rysunku 25 przedstawiono zmianę intensywności dla długości fali 1000 nm w trakcie procesu DHP i DHP-CO₂. W przypadku DHP-CO₂ obserwowano wzrost intensywności na początku procesu, zaś po upływie ok. 10 min intensywność nie miała już tak dynamicznego wzrostu. Tak więc ilość powstającego depozyt węglowy powstaje w niewielkich ilościach, a jego wzrost jest praktycznie niezauważalny. Inaczej jest w przypadku procesu DHP. Po 10 min również obserwuje się powstawanie depozytu węglowego, którego ilość w trakcie procesu jego ilość znacznie wzrasta. Może to świadczyć o tym, iż obecność CO₂ wpływa na ograniczenie zakoksowania katalizatora. Intensywność pików otrzymanych dla katalizatora $5VO_x/SBA-15$ w procesie DHP-CO₂ i DHP (po 10 min) różni się, choć sam przebieg jest dość zbliżony. Większe piki obserwowane są tylko dla długości ~ 440-450 nm. We wspomnianym zakresie większe zmiany dostrzegalne są dla procesu prowadzonego bez czynnika utleniającego, co może wskazywać na subtelne różnice w stopniu utlenienia katalizatora.



Rys.25. Zmiana intensywności dla długości fali 1000 nm w czasie dla procesu prowadzonego z udziałem i bez udziału CO₂

11.2.5. Aktywność katalizatora VO_x/SBA-15 promowanego wybranymi kationami metali w procesie odwodornienia propanu z CO₂

Na podstawie wcześniej przeprowadzonych badań dowiedziono, iż katalizator VO_x/SBA-15 o zawartości 5% mas. wanadu jest aktywnym i selektywnym układem katalitycznym w procesie odwodornienia propanu do propenu w obecności ditlenku węgla (DHP-CO₂).

W kolejnych badaniach badano aktywność katalizatora VO_x/SBA-15 (5% mas. V) – 5VO_x/SBA-15 – poprzez jego modyfikowanego wybranymi kationami metali. Wprowadzenie jonów metali miało na celu zahamowanie dezaktywacji wynikającej z zakoksowania kontaktu (wpływ modyfikacji jonami I i II grupy głównej układu okresowego) oraz zwiększenie aktywności badanego układu katalitycznego w procesie DHP-CO₂. Modyfikowano zatem właściwości kwasowo-zasadowe, jak również poprzez wprowadzenie do układu metali o zmiennej wartościowości – właściwości redoksowe. Jako przedstawicieli pierwszej grupy promotorów wybrano sole metali alkalicznych (K, Mg, Ca) i przejściowych (gal), natomiast chrom i cer zastosowano jako dodatki o charakterze redoksowym. Masę promotorów dobrano w taki sposób, aby stosunek masowy Me:V wynosił 1:10 i 1:5. Testy katalityczne przygotowanych katalizatorów przeprowadzono metodą ciągłą w temperaturze 600°C w funkcji czasu, gdzie masa katalizatora wynosiła każdorazowo 200 mg, stosunek molowy substratów He:CO₂:C₃H₈=9:5:1, a całkowite natężenie przepływu 30 cm³·min⁻¹.

Na rysunku 26 (A i B) przedstawiono zmianę wydajności i selektywności do propenu w funkcji czasu.



Rys. 26. Zależność wydajności i selektywności do propenu w funkcji czasu prowadzenia procesu dla serii modyfikowanych katalizatorów 5VO_x/SBA-15 jonami metali, gdzie Me:V=1:10.

Wyniki przedstawione na rysunku 26 B nie wykazują żadnego konkretnego związku między rodzajem modyfikatora a selektywnością do propenu. Wydajność do propenu (Rys. 26 A) otrzymana dla serii modyfikowanych katalizatorów wanadowych maleje w następującym porządku: $Cr-V > Mg-V \approx Ga-V > Ce-V > Ca-V > K-V$. Niską wydajność propenu otrzymano w przypadku katalizatora modyfikowanego kationami potasu, które są powszechnie stosowanymi modyfikatorami przemysłowymi. Także promowanie kontaktu jonami wapnia i magnezu wpływa na obniżenie wydajności propenu w stosunku do wydajności uzyskanej na

katalizatorze niemodyfikowanym. Najniższą selektywność do propenu odnotowano na katalizatorze Ce-V (jeśli zestawia się początkową selektywność do propenu tj. po 10 min trwania procesu) i Ca-V (gdy analizowana jest praca katalizatora w całkowitym czasie – 220 min.).

Z najmniejszą selektywnością otrzymano propen na katalizatorze wanadowym modyfikowanym wapniem.

Na rysunku 27 przedstawiono zależność stopnia konwersji propanu od czasu prowadzenia procesu.



Rys. 27. Wpływ modyfikacji katalizatora 5VO_x/SBA-15 jonami metali (gdzie Me:V=1:10) na zmianę stopnia konwersji w funkcji czasu.

Na przebadanych katalizatorach stopień konwersji propanu zmniejsza się stopniowo w czasie trwania procesu. W przypadku V-Ca, V-K, V-Ga początkowy stopień konwersji jest niższy niż kolejny, odnotowany po 40 min prowadzenia procesu. Tłumaczyć to można właściwą aktywacją katalizatora w warunkach procesu. Dalej dezaktywacja katalizatorów we wszystkich przypadkach przebiega podobnie – delikatnie, równomiernie maleje w czasie trwania procesu.

Otrzymane wyniki pokazują, iż modyfikacja katalizatora 5VO_x/SBA-15 nie ma znaczącego wpływu na jego dezaktywację.

Aby zbadać wpływ ilości wprowadzonego modyfikatora na stopień konwersji propanu oraz selektywność do propenu otrzymano i przebadano katalizatory V-Cr i V-Ga, gdzie stosunek masowy Me:V wynosił 1:5. Następnie porównano z odpowiednimi wynikami dla Me:V=1:10. Wyniki testów katalitycznych przedstawiono na rysunku 29.



81



Rys. 28. Porównanie zmian stopnia konwersji propanu (A), wydajności (B) i selektywności do propenu (C) w funkcji czasu dla modyfikowanego katalizatora 5VO_x/SBA-15. Puste symbole to Me:V=1:5, zaś pełne to Me:V=1:10.

Wyniki przedstawione na rysunku 26 wskazują, że stopień konwersji propanu i selektywność do propenu zmieniają się minimalnie w zależności od wprowadzonego modyfikatora.

Dodatkowo dla wszystkich modyfikowanych katalizatorów 5VO_x/SBA-15 dokonano zestawienia strat aktywności katalitycznej (Rys. 29.).



Rys. 29. Straty w stopniu konwersji propanu, wydajności i selektywności do propenu dla modyfikowanych katalizatorów 5VO_x/SBA-15.

Najmniejsze straty stopnia konwersji propanu, a tym samym najwolniejszą dezaktywację katalizatorów obserwuje się dla kontaktu modyfikowanego jonami potasu (niestety również najniższy stopień konwersji), a dalej dla katalizatorów promowanych kationami wapnia, magnezu, ceru, aż wreszcie galu i chromu. Dwa ostatnie układy katalityczne jednocześnie są kontaktami pracującymi najbardziej selektywnie V-Cr (Me:V=1:10 i Me:V=1:5) i V-Ga (Me:V=1:5).

Wykazano, że mimo promowania katalizatora tak zróżnicowanymi domieszkami, jego parametry katalityczne w procesie DHP-CO₂ uległy nieznacznej zmianie. Stwierdzono, że dodatek promotorów o charakterze zasadowym obniża aktywność katalizatora wpływając jednocześnie w niewielkim stopniu na wzrost selektywności do propenu i stabilności pracy w funkcji czasu. Jak podaje literatura zmniejszenie aktywności katalizatorów tlenkowych w reakcji nieutleniającego odwodornienia alkanów, po wprowadzeniu do nich silnie alkalicznych jonów metali, spowodowane jest zmniejszeniem liczby dostępnych centrów kwasowych na ich powierzchni, będących jednocześnie miejscami adsorpcji i aktywacji węglowodoru [121, 122]. Jeśli chodzi o katalizatory dotowane galem oraz jonami metali o zmiennej wartościowości (Cr i Ce) zauważono, że katalizatory galowo-wanadowe prezentują początkowo zbliżoną selektywność co katalizator VO_x/SBA-15, która pod koniec procesu ulega zmniejszeniu. Natomiast w przypadku katalizatorów chromowo-wanadowych selektywność do propenu przez cały czas trwania procesu utrzymuje się na stałym, wysokim poziomie > 70%.

11.3. Katalizatory chromowe na nośnikach krzemionkowych - omówienie wyników

W niniejszej części pracy przedstawiono badania porównawcze dotyczące aktywności katalitycznej katalizatorów chromowych naniesionych na krzemionkowe nośniki, tj. mezoporowatą kubiczną (SBA-1) i heksagonalną (SBA-15), a także na komercyjnie dostępne silikażele.

11.3.1. Charakterystyka nośników

Dwa komercyjne silikażele, SiO-p (POCh) i SiO-a (Aldrich), jak również mezoporowate krzemionki, heksagonalną SBA-15 i kubiczną SBA-1 zastosowano jako nośniki. Strukturę i morfologię czystego SBA-1 i SBA-15 zbadano za pomocą analiz XRD, SEM i TEM (Rys. 30. A-F), a także niskotemperaturowej sorpcji azotu.



Rys. 30. Nisko kątowe dyfraktogramy promieniowania rentgenowskiego, obrazy TEM i SEM dla SBA-1 (A,C i E) i SBA-15 (B, D i F).

Krzywe dyfrakcyjne obu mezoporowatych krzemionek wykazują trzy dobrze widoczne piki wskazujące na uporządkowaną strukturę, dodatkowo potwierdzoną przez analizę TEM (Rys. 30. (C i D). Krzywe XRD dla materiału SBA-1 pokazują trzy charakterystyczne refleksy dla kubicznej fazy, tj. (2 1 0), (2 0 0) i (2 1 1), wspomniane indeksy odpowiadają grupie przestrzennej oznaczonej jako Pm3n [123]. W przypadku SBA-15, piki dyfrakcyjne mogą być oznaczane następującymi indeksami (1 0 0), (1 1 0) i (2 0 0), które są charakterystyczne dla heksagolnej przestrzeni symetrii P6mm [124]. Ponadto, obrazy SEM pokazują, iż obydwa materiały składają się z agregatów mikrocząstek (Rys. 30, E i F). SBA-1 charakteryzuje się rozgałęzioną strukturą, złożoną ze sferycznych cząstek (2-5 μm), które są połączone między sobą, podczas gdy SBA-15 zbudowany jest z ziarnistych agregatów z podłużnymi domenami o jednolitym rozmiarze 1-2 μm.

Izotermy adsorpcji-desorpcji azotu dla nośników przedstawiono na rysunku 31 A (2A). Wszystkie materiały krzemionkowe prezentują IV typ izoterm zgodnie z klasyfikacją IUPAC. Izotermy dla SBA-15, SiO₂-a i SiO₂-p przedstawiają histerezę typu H1 charakterystyczną dla materiałów mezoporowatych o cylindrycznych porach, wąskim zakresie rozkładu porów, podczas gdy dla materiału SBA-1 histereza jest nieobecna, gdyż jest charakterystyczna dla kondensacji kapilarnej w materiałach 3D o klatkowym typie struktury porowatej [125, 126]. Rys. 31. przedstawia rozkład porów obliczonych na podstawie gałęzi adsorpcji izotermy za pomocą metody BJH. Komercyjne silikażele, tj. SiO₂-a i SiO₂-p, prezentują szeroki rozkład porów o

wąskim zakresie, tj. odpowiednio 2-4 nm i 4-8 nm. Parametry tekstury i struktury nośników, otrzymane za pomocą niskotemperaturowej adsorpcji azotu i XRD, zestawiono w tabeli 8. Materiały różnią się powierzchnią właściwą. Powierzchnia właściwa nośników maleje w porządku:

SBA-1> SBA-15 > SiO₂-a > SiO₂-p. S_{BET} dla mezoporowatej krzemionki SBA-1 jest ok. 4,5 razy większa od S_{BET} SiO₂-p. Natomiast objętość porów zmienia się we względnie małym zakresie miedzy 0,70 a 0,92 cm³·g⁻¹.



Rys. 31. Izotermy adsorpcji-desorpcji azotu (A) i rozkład mezoporowatych porów BJH (B) dla nośników krzemionkowych.

Nośnik	$S_{BET}(m^2g^{-1})$	$V_{\rm P}({\rm cm}^3{\rm g}^{-1})$	$a_0(nm)^a$
SBA-1	1181	0,70	8,10
SBA-15	750	0,89	10,4
SiO ₂ -a	477	0,92	-
SiO ₂ -p	261	0,71	-

Tabela 8. Parametry tesktury i struktury nośników.

^a Parametry przestrzenne a_0 dla materiałów SBA-1 i SBA-15 obliczono na podstawie następujących wzorów: $a_0 = d_{210}\sqrt{5}$ i $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$, odpowiednio [127].

11.3.2. Podstawowa charakterystyka katalizatorów chromowych różnych nośnikach krzemionkowych – struktura i skład powierzchniowy

Obecność form Cr⁶⁺ i Cr³⁺ na kalcynowanych katalizatorach była badana przy użyciu spektroskopii UV-Vis DRS (Rys. 32 A-D).

K. Zeńczak-Tomera Badanie aktywności wybranych katalizatorów tlenkowych w procesie odwodornienia propanu do propenu w obecności ditlenku węgla



Rys. 32. Widma UV-Vis DR dla serii świeżych katalizatorów Crx/SiO₂-p (A), Crx/SiO₂-a (B), Crx/SBA-15 (C) i Crx/SBA-1 (D), ze wzrastającą zawartością chromu. Wartości: 0,7; 2,1; 3,4 i 6,8 oznaczają procent masowy chromu. Dla jasności, widma katalizatorów o najwyższej zawartości chromu przesunięto w pionie.

W przypadku wszystkich widm dominują dwa intensywne pasma absorpcyjne przy 270 nm i 360 nm. Pochodzą one z przejść z przeniesieniem ładunku chromianów $O \rightarrow Cr^{6+}$. Szczególnie pasma przy długości fali 270 nm i 360 nm są wynikiem przejść z przeniesieniem ${}^{1}A_{1} \rightarrow {}^{1}T_{2}$ ($1t_{1} \rightarrow 7t_{1}$ i $6t_{2} \rightarrow 2e$) i $1A_{1} \rightarrow 1T_{1}$ ($1t_{1} \rightarrow 2e$), odpowiednio [128, 129]. Obserwuje się również dodatkowe pasmo przy długości fali 455 nm, typowe dla dichromianów [130], a jego intensywność rośnie stopniowo wraz z całkowitą zawartością chromu, wskazując na wzrost w stopniu polimeryzacji form Cr^{6+} . Ponadto kolejne pasma przesuwają się w kierunku wyższych fal i stają się bardziej asymetryczne ze wzrastającą całkowitą zawartością chromu. Wskazuje to, że przy wyższych zawartościach chromu, pasmo charakterystyczne dla dichromianów (455 nm) nachodzi na słabe pasmo charakterystyczne dla przejść d-d Cr^{3+} ($A_{2g} \rightarrow T_{1g}$) i jest zlokalizowane przy 465 nm. Obecność form Cr^{3+} w próbce o wyższej całkowitej zawartości chromu również potwierdza pojawienie się nowego szerokiego pasma przy długości fali 600 nm, co jest spowodowane przejściami d-d dla Cr^{3+} ($A_{2g} \rightarrow T_{2g}$)

w oktaedrycznej symetrii (jak w Cr₂O₃). Terminalne pasmo absorpcyjne jest obecne w widmie katalizatorów Crx/SiO₂-p, Crx/SiO₂-a i Crx/SBA-15, dla których zawartość Cr wynosi 2,1, 3,4, i 6,8% mas., podczas gdy w przypadku serii Crx/SBA-1, pasmo przy 600 nm pojawia się jedynie w widmie próbki o najwyższej zawartości chromu (Cr6,8/SBA-1). Ponadto dla serii katalizatorów Crx/SiO₂-p, Crx/SiO₂-a i Crx/SBA-15, intensywność pasma przy długości fali 600 nm wzrasta stopniowo z zawartością chromu, wskazując, że formy Cr³⁺ powstają po przekroczeniu monowarstwowego pokrycia nośnika. Obecność form Cr³⁺ w katalizatorach o wyższych zawartościach Cr została potwierdzona za pomocą techniki XRD (Rys. 33).



Rys. 33. Dyfraktogramy dla serii świeżych katalizatorów Crx/SiO₂-p (A), Crx/SiO₂-a (B), Crx/SBA-15 (C) i Crx/SBA-1 (D), ze wzrastającą zawartością chromu. Wartości: 0,7; 2,1; 3,4 i 6,8 oznaczają procent masowy chromu. Dla jasności, krzywe przesunięto w pionie o 300 jednostek. Piki charakterystyczne dla Cr₂O₃ oznaczono symbolem "●".

Dla zakresu kątów 2Theta 5-70° wykryto linie dyfrakcyjne odpowiadające krystalicznej fazie α -Cr₂O₃. Linie te są obecne na dyfraktogramach XRD dla katalizatorów o największej zawartości chromu. Obserwowano je również na dyfraktogramach następujących próbek: Cr3,4/SiO₂-p, Cr3,4/SiO₂-a, Cr3,4/SBA-15 i Cr2,1/SiO₂-p. Porównanie wyników UV-Vis DRS i XRD dowodzi, że linie charakterystyczne dla α -Cr₂O₃ są nieobecne w przypadku

próbek Cr2,1/SiO₂-a i Cr2,1/SBA-15. Dla wspomnianych materiałów, obserwowane jest jedynie słabe pasmo zlokalizowane przy długości fali 600 nm (dzięki technice UV-Vis DRS). Może to być związane z większym stopniem dyspersji lub mniejszym rozmiarem kryształów Cr₂O₃. XRD nie należy do czułych technik fizykochemicznych, tak więc nie można wykluczyć obecności linii odpowiadających α -Cr₂O₃ tylko z powodu ograniczeń danej techniki.

W przypadku materiałów chromowych osadzonych na krzemionce, cząstki krystalicznego Cr₂O₃ są wykrywane przy względnie niskich zawartościach chromu w porównaniu z nośnikami takimi jak Al₂O₃ i ZrO₂. Gaspar i współpracownicy [131] wykryli krystaliczny Cr₂O₃ w próbkach katalizatorów o zawartości 1,5% mas. Cr (Cr/SiO₂), podczas gdy Daniel i Welch [50] zaobserwowali, że krystaliczny Cr₂O₃ zaczyna powstawać przy zawartości równej 2,9% mas. Inni autorzy zauważyli powstawanie aglomeratów Cr₂O₃ nawet w próbkach katalizatorów Cr/SiO₂ w których zawartość chromu nie przekraczała 1,5 % mas. Cr [103, 132]. Taka tendencja do powstawania klasterów Cr₂O₃, zamiast dobrze zdyspergowanej fazy, jest spowodowana niskim stężeniem grup hydroksylowych na powierzchni krzemionki. Wyniki XRD wskazują, że dla grup katalizatorów otrzymanych według tej samej procedury (tj. warunki preparatyki, prekursor itd.), powstawanie krystalicznego Cr₂O₃ jest zależne od właściwości nośnika. Powierzchnia właściwa nośnika SiO₂-p, który ma najmniejszą powierzchnie właściwą

(S_{BET}= 261 m²·g⁻¹), krystaliczny Cr₂O₃ pojawił się już w próbkach poczynając od 2,1% mas. Cr, natomiast w przypadku nośnika SiO₂-a – nośnika o umiarkowanie rozwiniętej powierzchni właściwej (S_{BET}= 477 m²·g⁻¹) krystaliczny Cr₂O₃ był wykrywany za pomocą XRD powyżej 3,4% mas. Cr. Przy podobnej całkowitej zawartości chromu, cząstki Cr₂O₃ pojawiają się również na nośniku SBA-15 (S_{BET}= 750 m²·g⁻¹). Ostatnie wyniki są zgodne z raportem zespołu Zhanga [133]. Bazując na badaniach spektroskopii Ramana, XPS, XRD i UV-Vis DRS oszacowano, iż w przypadku katalizatorów CrO_x/SBA-15 (S_{BET}= 796 m²·g⁻¹ dla SBA-15) otrzymanych metodą impregnacji, aglomeraty Cr³⁺ pojawiają się powyżej 3,6% mas. Cr (gęstość powierzchni właściwej (S_{BET}= 1181 m²·g⁻¹), cząstki α-Cr₂O₃ stwierdzo dopiero przy zawartości 6,8% mas. Cr. Podobnie we wcześniejszych badaniach dotyczących układów Cr/MCM-41 (S_{BET}= 997 m²·g⁻¹ dla MCM-41) krystaliczny Cr₂O₃ wykryto za pomocą techniki XRD dla próbek, których zawartość chromu była większa niż 6,8% mas. [69].

Tabela 9 podsumowuje ilościowe wyniki świeżych katalizatorów. Bazując na wynikach ICP, chemicznej analizy Bunsena-Ruppa i pomiarach S_{BET} , określono stężenie procentowe i gęstość powierzchniową form Cr^{6+} w świeżych katalizatorach.

W przypadku katalizatorów Crx/SiO₂-a, Crx/SBA-15 i Crx/SBA-1, zawartość Cr⁶⁺ wzrasta stopniowo wraz ze wzrostem całkowitej zawartości chromu, podczas gdy w przypadku serii Crx/SiO₂-p, maksimum zawartości Cr⁶⁺ jest osiągane dla zawartości Cr3,4/SiO₂-p. W innym przypadku, zawartość Cr⁶⁺ wynosi 1,19% mas. (co daje 0,61 Cr⁶⁺ jonów na nm²). Pozostaje to w zgodzie z wynikami zespołu Hakuliego, (1,03% mas. dla podobnego układu katalitycznego, krzemionki S_{BET} = 317 m²·g⁻¹) [103].

Katalizator	S _{BET}	Cr _{tot}	Ilość Cr ⁶⁺		$Cr^{6+}/Cr_{tot}(\%)$
	(m^2g^{-1})	$(\%$ mas. Cr $)^a$	$(Cr^{6+} \% mas.)^{b}$	$(Cr^{6+}jony nm^{-2})^{c}$	
Cr0,7/SBA-1	1108	0,73	0,60	0,06	82
Cr2,1/SBA-1	1079	2,32	1,62	0,17	70
Cr3,4/SBA-1	962	3,87	2,81	0,32	73
Cr6,8/SBA-1	810	6,88	4,43	0,63	64
Cr0,7/SBA-15	737	0,77	0,58	0,09	76
Cr2,1/SBA-15	633	2,40	1,49	0,27	62
Cr3,4/SBA-15	526	3,47	2,23	0,49	64
Cr6,8/SBA-15	446	6,72	2,69	0,70	40
Cr0,7/SiO ₂ -a	469	0,82	0,56	0,14	68
Cr2,1/SiO ₂ -a	420	2,39	1,23	0,34	52
Cr3,4/SiO ₂ -a	404	3,66	1,67	0,48	46
Cr6,8/SiO ₂ -a	380	6,97	1,91	0,58	27
Cr0,7/SiO ₂ -p	251	0,81	0,50	0,23	62
Cr2,1/SiO ₂ -p	234	2,34	1,17	0,58	50
Cr3,4/SiO ₂ -p	225	3,54	1,19	0,61	33
Cr6,8/SiO ₂ -p	201	6,93	1,02	0,59	15

Tabela 9. Wyniki podstawowej charakterystyki dla świeżych katalizatorów.

^a określone dzięki ICP

^b określone metodą Bunsena-Ruppa

^c gęstość powierzchniowa Cr⁶⁺, obliczona przy użyciu powierzchni właściwej katalizatorów.

Na podstawie całkowitej ilości chromu i stężenia form Cr^{6+} , obliczono udział form Cr^{3+} utlenionych do Cr^{6+} (ostatnia kolumna w tabeli 9). We wszystkich seriach katalizatorów, najwyższy udział chromu stabilizowanego jako Cr^{6+} otrzymuje się przy najmniejszej zawartości chromu całkowitego. Stosunek Cr^{6+}/Cr_{tot} zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości chromu, jakkolwiek szczegółowe zachowanie różni się w zależności od typu nośnika. W przypadku serii Crx/SBA-1 i Crx/SBA-15 stosunek Cr^{6+}/Cr_{tot} pozostaje niemal stały dla średnich zawartości Cr_{tot} , podczas gdy jego spadek obserwuje się przy wyższych zawartościach. Dla serii

Crx/SiO₂-a i Crx/SiO₂-p wzrost Cr_{tot} prowadzi zawsze do spadku stosunku Cr⁶⁺/Cr_{tot}. Wyniki chemicznej analizy są w dobrej zgodności z danymi spektroskopii UV-Vis DR i XRD. Wszystkie te techniki potwierdzają, że przy niskich zawartościach (poniżej monowarstwowego pokrycia nośnika), dominującą formą jest Cr⁶⁺ i aglomerowane formy Cr³⁺ (amorficzny lub krystaliczny Cr₂O₃) współistnieją. Zastosowanie mezoporowatych materiałów o silnie rozwiniętych powierzchniach właściwych, tj. SBA-1, pozwalają na znacznie większy udział form Cr⁶⁺ przy wyższych zawartościach Cr_{tot} niż w przypadku komercyjnych silikażeli bądź w przypadku SBA-15, które ma ją nieco mniejszą S_{BET}.

11.3.3. Właściwości redoksowe katalizatorów

Rysunek 34 przedstawia krzywe TPR-H₂ dla świeżych katalizatorów. Na wszystkich krzywych, pik główny pojawia się w zakresie temperatur między 400 a 460°C. Pik jest przypisywany redukcji Cr^{6+} do Cr^{3+} lub Cr^{2+} bezpośrednio związanych z krzemionką [103].



Rys. 34 Krzywe TPR-H₂ dla serii świeżych katalizatorów Crx/SiO₂-p (A), Crx/SiO₂-a (B), Crx/SBA-15 (C) i Crx/SBA-1 (D). Wartości: 0,7; 2,1; 3,4 i 6,8 oznaczają procent masowy chromu.

Ponadto dla wszystkich serii katalizatorów, położenie temperatury maksimum przesuwa się w kierunku niższych wartości wraz ze wzrostem zawartości chromu, co może być związane ze zmianą stopnia polimeryzacji form Cr⁶⁺. Poza tym, na krzywej dla katalizatorów o największej zawartości chromu (z wyjątkiem Cr6,8/SBA-1) dodatkowy pik redukcyjny pojawia się przy 270-300°C. Umiejscowienie tego piku zgadza się z niskotemperaturowym

maksimum redukcyjnym obserwowanym dla dużych ilości α -Cr₂O₃, co jest przypisywane redukcji form Cr⁶⁺ do Cr³⁺ lub Cr²⁺ zdyspergowanych na α -Cr₂O₃ [69, 103, 134].

Ilościowe informacje dotyczące konsumpcji wodoru otrzymano z powierzchni pod pikiem TPR z odpowiednio skalibrowanym sygnałem TCD. Rysunek 36 (A i B) pokazuje zmiany konsumpcji wodoru przy Cr_{tot} i zawartości Cr^{6+} , jak również oczekiwaną konsumpcję wodoru podczas redukcji Cr^{6+} do Cr^{3+} i Cr^{2+} (linie kropkowane). Oczekiwane wartości obliczono przy założeniu, że wszystkie formy chromu obecne w katalizatorach są stabilizowane jako formy Cr^{6+} i są selektywnie zredukowane zarówno do Cr^{3+}

 $(2CrO_3 + 3H_2 = Cr_2O_3 + 3H_2O; H_2/Cr = 1,5) i Cr^{2+} (CrO_3 + 2H_2 = CrO_2 + 2H_2O; H_2/Cr = 2,0).$



Rys. 35. Zmiany konsumpcji wodoru wraz Cr_{tot} (A) i zawartości form Cr⁶⁺ (B) w świeżym katalizatorze, jak również stosunek H₂/Cr⁶⁺ względem Cr_{tot} (okienko). Kropkowana linia oznacza teoretyczną konsumpcję wodoru dla selektywnej redukcji form Cr⁶⁺ do Cr²⁺i Cr³⁺.

Rysunek 35 (A) pokazuje, iż w przypadku katalizatorów o najniższej zawartości Cr_{tot}, konsumpcja wodoru zmienia się w wąskim zakresie, bliskim oczekiwanym wartościom. Różnice pomiędzy planowanymi a zmierzonymi konsumpcjami wodoru rosną ze wzrostem całkowitej zawartości chromu. Wskazuje to na fakt, że udział nieredoksowych form chromu wzrasta szybko powyżej monowarstwowego pokrycia. Ponadto, wraz ze wzrostem zawartości Cr_{tot}, różnica w konsumpcji wodoru pomiędzy seriami katalizatorów również rośnie. Dla serii katalizatorów Crx/SiO₂-p, maksimum konsumpcji wodoru otrzymuje się dla próbki katalizatora Crx/SiO₂-p, a następnie delikatnie obniża się dla katalizatorów o większych zawartościach chromu, podczas gdy w przypadku pozostałych serii, wzrost zawartości Cr_{tot} (w badanym zakresie) zawsze prowadzi do wzrostu konsumpcji wodoru. Konsumpcja wodoru wzrasta gwałtowniej w przypadku serii Crx/SBA-1 niż dla serii Crx/SBA-15 czy Crx/SiO₂-a, co wskazuje, że SBA-1 może stabilizować znacznie większą ilość form Cr⁶⁺ niż inne badane nośniki.

Rysunek 35 pokazuje relację pomiędzy konsumpcją wodoru i zawartością form Cr⁶⁺ w świeżym katalizatorze określoną na podstawie metody Bunsena-Ruppa.

We wszystkich przypadkach konsumpcja wodoru mieści się w zakresie oczekiwanych wartości dla redukcji form Cr^{6+} do Cr^{3+} i Cr^{2+} , co wskazuje, iż obydwie formy są obecne w zredukowanych katalizatorach. Dodatkowo, zmiany stosunku H_2/Cr^{6+} względem zawartości Cr_{tot} są pokazane na rysunku 36 (B) – okienko. W przypadku każdej serii, stosunek H_2/Cr^{6+} maleje stopniowo wraz ze wzrostem zawartości Cr_{tot} . Dla katalizatorów o najniższej zawartości Cr_{tot} (~0,7% mas.) stosunki H_2/Cr^{6+} wynoszą 2,0-1,9, co wskazuje na głęboką redukcję form Cr^{6+} do Cr^{2+} , podczas gdy dla najwyższej zawartości Cr_{tot} stosunki maleją do 1,55-1,75 wskazując na powstawanie zarówno form Cr^{3+} jak i Cr^{2+} . Podobne zmiany pomiędzy całkowitą zawartością chromu w katalizatorze a stężeniem form Cr^{2+} i Cr^{3+} w katalizatorze zredukowanym za pomocą CO lub H_2 opisano uprzednio [103, 128]. Zaproponowano, że stosunek Cr^{2+}/Cr^{3+} jest silnie zależny od dyspersji chromu. Przy niskiej zawartości chromu, gdzie spodziewany jest wysoki stopień dyspersji chromu, formy Cr^{3+} powoli migrują do stałych klasterów Cr_2O_3 , tak więc Cr^{3+} może być dalej redukowany do Cr^{2+} . Przy wysokich zawartościach chromu stopień dyspersji chromu jest niższy, więc redukcja zatrzymuje się na Cr_2O_3 [128].

11.3.4. Odwodornienie propanu z CO₂

Tabela 10 podsumowuje wyniki testów katalitycznych otrzymanych podczas odwodornienia propanu z CO₂ (DHP-CO₂) na katalizatorach zawierających w przybliżeniu 3,4% mas. Cr.

Początkową aktywność katalizatorów odniesiono do ich masy. Stopnie konwersji CO_2 i propanu maleją w następującym szeregu: Cr3,4/SBA-1 > Cr3,4/SBA-15 > Cr3,4/SiO₂-a > Cr3,4/SiO₂-p wskazując, iż stopień dyspersji chromu ma istotne znaczenie dla uzyskania wysokiej aktywności.

Na katalizatorach zawierających ~3,4% mas. Cr, głównym produktem jest propen, który powstaje z wysoką selektywnością (88-93%). Ponadto, lekkie węglowodory takie jak metan, eten i etan są obecne w mieszaninie poreakcyjnej – powstają podczas krakingu lub hydrokrakingu. Dodatkowo do produktów reakcji należą wodór, tlenek węgla i woda.

Źródłem CO w procesie DHP-CO₂ jest reakcja (11) tj. utleniające odwodornienie propanu z CO₂, a także reakcja RWGS (3), natomiast wodór powstaje wyłącznie w reakcji odwodornienia (5). Biorąc pod uwagę powyższe reakcje, suma moli H₂ i CO powstających w procesie odwodornienia powinna być równa liczbie moli propenu, więc stosunek molowy $(CO+H_2)/C_3H_6$ winien wynosić 1. Z tabeli 10 wynika, iż stosunki molowe głównych produktów $(CO+H_2)/C_3H_6$ są wyższe (1,3-1,5) wskazując na udział reakcji ubocznych. Podczas procesu z udziałem omawianych katalizatorów stosunek $(CO+H_2)/C_3H_6$ maleje stopniowo w trakcie 100 minut testu katalitycznego, a następnie stabilizuje się na stałym poziomie

1,1-1,2. Wskazuje to na fakt, że w stałych warunkach, kluczowym źródłem produktów głównych w DHP-CO₂ są wyżej wspomniane trzy reakcje. Bazując na tych wynikach nie można wskazać drogi powstawania CO, ponieważ powstaje równocześnie w dwóch reakcjach (11) i (3). Jakkolwiek, biorąc pod uwagę, że wartości (CO+H₂)/C₃H₆ \approx 1 i stosunki CO/H₂ (ostatnia kolumna tabeli 10), możemy oszacować, iż przy ustalonym stanie nie mniej niż 50% propenu powstaje w reakcji odwodornienia propanu.

W obecności katalizatorów o porównywalnych zawartościach Cr_{tot}, szybkość powstawania propenu maleje w następującym szeregu:

 $Crx/SBA-1 > Crx/SBA-15 > Crx/SiO_2-a > Crx/SiO_2-p$. Ponadto, w określonych seriach katalizatorów, szybkość powstawania propenu rośnie gwałtownie wraz ze wzrostem całkowitej zawartości chromu Cr_{tot} z 2,1% mas. dla serii Crx/SiO_2-p do 3,4% mas. dla pozostałych serii.

Po przekroczeniu wspomnianych zawartości Cr_{tot} , szybkość maleje zarówno dla Crx/SiO_2 -p, jak i Crx/SiO_2 -a, zaś w przypadku serii katalizatorów osadzonych na mezoporowatych krzemionkach nieznacznie wzrasta.

Zuwierujących 3,1 70 mas. emomu.									
Katalizator	Aktywno ść (mol _{C3H8} ·s ⁻	Stopień konwersji (%)		Selektywność (%)			Stosunek molowy (mol·mol ⁻¹)		
	(10^{6})	C_3H_8	CO_2	C_3H_6	C_2H_6	C_2H_4	CH_4	(CO+H ₂)/ C ₃ H ₆	CO/H ₂
Cr3,4/SBA-1	2,6	33,2	4,6	87,9	2,9	3,3	5,9	$1,5(1,2)^{b}$	1,0(0,8)
Cr3,4/SBA-15	2,2	27,2	3,4	89,3	2,4	3,5	4,7	1,4(1,1)	0,9(0,8)
Cr3,4/SiO ₂ -a	1,6	23,2	3,3	90,3	1,7	3,1	4,9	1,4(1,1)	1,2(0,9)
Cr3,4/SiO ₂ -p	1,2	15,4	2,1	92,6	1,3	2,5	3,6	1,3(1,1)	1,1(0,7)

Tabela 10. Podsumowanie wyników testów katalitycznych DHP-CO₂ dla materiałów zawierających 3,4 % mas. chromu.

^a Warunki reakcji: stosunek molowy $CO_2:C_3H_8:He 5:1:9$, całkowite natężenie przepływu = 30 cm³min⁻¹, masa katalizatora = 200 mg, czas reakcji 10 min

^b Wartości w nawiasach wyliczone po 460 min trwania reakcji/procesu

Rysunek 36 (A) wskazuje zmiany między całkowitą zawartością chromu Cr_{tot} w czterech seriach katalizatorów i początkową szybkość powstawania propenu w DHP-CO₂ (550°C).

Wyżej opisane zmiany między całkowitą zawartością chromu i szybkością powstawania propenu mogą być wyjaśnione na podstawie charakterystyki fizykochemicznej. Niepożądany efekt obserwowany przy wyższych zawartościach Cr_{tot} jest wynikiem powstawania mniej aktywnego lub wręcz krystalicznego α - Cr_2O_3 , który powstaje po przekroczeniu monowarstwowego pokrycia nośnika. Z rysunku 36 (B) wynika, iż w przypadku badanych serii katalizatorów szybkość wzrasta, aż do takiej zawartości Cr_{tot} , gdzie gęstość nie przekracza 1 Cr at.nm⁻². Wyniki XRD (Rys. 34 (A-D)) dowodzą, że cząstki α - Cr_2O_3 są obecne we wszystkich katalizatorach, gdzie gęstość powierzchniowa jest równa lub wyższa 1 Cr at.nm⁻².



Rys. 36. Zmiana szybkości powstawania propenu wraz z zawartością Cr_{tot} (A), gęstości Cr_{tot} (B) i zawartości form Cr^{6+} (C) w kalcynowanym katalizatorze. Wartości zaznaczone w nawiasach (C) oznaczają % masowy Cr_{tot} . Warunki reakcji: T_r = 550°C; masa katalizatora = 200 mg; stosunek molowy $CO_2:C_3H_8:He = 5:1:9$; całkowite natężenie przepływu = 30 cm³min⁻¹; czas reakcji: 10 min; (*) wskazuje katalizator w którym wykryto krystaliczny Cr_2O_3 (XRD).

Z drugiej strony, wysoka aktywność jest związana z wysoką dyspersją centrów aktywnych. Otrzymane wyniki wskazują, że na powierzchni wszystkich świeżych katalizatorów dominują formy Cr^{6+} . Ilościowe pomiary TPR-H₂ (Rys. 34 (A)) i miareczkowania przeprowadzone dla świeżych katalizatorów metodą Bunsen'a-Ruppa (Tabela 9), dowodzą, że stężenie form Cr^{6+} w katalizatorze zmienia się w zależności od właściwości nośnika i zawartości Cr_{tot} , podobnie jak szybkość powstawania propenu podczas

odwodornienia propanu z CO_2 (Rys. 36 (A)). Widoczna proporcja między zawartością prekursora centrów aktywnych (form Cr^{6+}) w kalcynowanym katalizatorze a szybkością powstawania propanu pokazano na rysunku 36 (C). Nie zważając na użyty nośnik krzemionkowy, szybkość wzrasta razem ze wzrostem zawartości Cr^{6+} w świeżej próbce katalizatora.

W przypadku tlenkowych katalizatorów chromowych osadzonych na krzemionce, wykazano, że zdyspergowane, koordynacyjnie nienasycone formy Cr^{3+} i/lub Cr^{2+} są odpowiedzialne za aktywność w procesie nieutleniającego odwodornienia węglowodorów [103, 135, 136]. Wspomniane formy powstają w początkowym stadium procesu jako wynik redukcji z substratami (węglowodorami) zdyspergowanych form Cr^{6+} obecnych na powierzchni świeżego lub zregenerowanego katalizatora. W DHP-CO₂ główna rola form Cr^{6+} jest podobna jak w nieutleniającej reakcji. Formy Cr^{6+} obecne w świeżym lub zregenerowanym katalizatorze są prekursorami zdyspergowanych form Cr^{3+} i Cr^{2+} , które wykazują wysoką aktywność w nieutleniającej ścieżce powstawania propenu.

Należy również zauważyć, że w obecności CO_2 propen może powstawać nie tylko podczas nieutleniającego odwodornienia, lecz także w trakcie utleniającego procesu (reakcje (39) i (40)). W takim cyklu redoksowym mogą uczestniczyć formy Cr^{6+} zredukowane przez węglowodory do Cr^{3+} (39) i odwrotnie – formy Cr^{3+} utlenione przez CO_2 (31) [75, 137].

$$3R-CH_2-CH_3 + CrO_3 = 3R-CH = CH_2 + Cr_2O_3 + H_2O$$
(30)

$$3CO_2 + Cr_2O_3 = 3CO + 2CrO_3$$
(40)

Biorąc powyższe pod uwagę, zachowanie form Cr^{6+} było monitorowane podczas odwodornienia propanu z CO_2 za pomocą spektroskopii UV-Vis DR.



Rys. 37. Wyniki *in situ* UV-vis DRS nagrane podczas początkowego etapu odwodornienia z CO₂ w temperaturze 550°C. (A) widma zebrane podczas pierwszych minut procesu. (B-D) zmiany w intensywności pasm przy 260 nm, 370 nm i 700 nm w czasie 2 minut trwania procesu. Warunki reakcji: stosunek molowy CO₂:C₃H₈:He = 5:1:9; masa katalizatora = 200 mg; całkowite natężenie przepływu = 30 cm³min⁻¹. Widma zebrano przy regularnych odstępach 2 s.

Rysunek 37 (A-D) podsumowuje wyniki *in situ* UV-Vis DRS zebrane podczas początkowych 10 min procesu DHP-CO₂ z udziałem katalizatora Cr3,4/SBA-1 w temperaturze 550°C.

Dwa charakterystyczne pasma dla $O \rightarrow Cr^{6+}$ przeniesienia ładunku chromianów (przy 260 nm i 370 nm) zanikaja w pierwszych minutach prowadzenia procesu, podczas gdy w tym samym czasie pojawia się nowe pasmo przy 700 nm. Terminalne pasmo jest superpozycją charakterystycznych pasm dla pseudotetrahedrycznych Cr^{2+} (${}^{5}T_{g} \rightarrow {}^{5}E_{2g}$) dwóch i pseudooktaedrycznych $Cr^{2+/3+}$ (${}^{5}T_{g} \rightarrow {}^{5}E_{2g}/{}^{4}T_{g} \rightarrow {}^{4}E_{2g}$) przejść i wskazuje na obecność form Cr^{2+/3+} w zredukowanym katalizatorze [130]. Dzięki temu eksperymentowi jest jasne, iż potencjalnie aktywne formy Cr^{6+} w utleniającym odwodornieniu, obecne w kalcynowanym katalizatorze, są nietrwałe w warunkach reakcji DHP-CO₂. Formy Cr⁶⁺ są szybko redukowane do form Cr^{3+} i Cr^{2+} na początku procesu, co wskazuje na fakt, że CO_2 nie jest efektywnym utleniającym czynnikiem i w warunkach reakcji nie jest w stanie re utleniać zredukowane formy do Cr^{6+.}. Ów wniosek jest zgodny z uprzednimi badaniami tj. CO₂ może wykazywać utleniaiacv podczas regeneracji katalizatorów wpływ zredukowanych przez wodór/węglowodory [10, 69, 75].

Podsumowując, można wnioskować, że proporcja między katalityczną aktywnością a stężeniem form Cr^{6+} (Rys. 37(C)) wynika z faktu, iż wspomniane formy są prekursorami zdyspergowanych form Cr^{3+} i Cr^{2+} , które prezentują wysoką aktywność katalityczną w nieutleniającym odwodornieniu propanu. Jakkolwiek, eksperyment *in situ* UV-Vis DRS nie wyklucza utleniającej ścieżki tworzenia propenu. Zarówno wyniki *in situ* UV-Vis DRS jaki ilościowe wyniki TPR-H₂ wskazują że formy Cr^{3+} i Cr^{2+} są obecne w zredukowanym katalizatorze. W obecności CO₂, formy te mogą uczestniczyć w cyklu redoksowym. Takie cykle utleniania-redukcji między formami Cr^{3+} i Cr^{2+} były opisywane dla wielu reakcji, np. w utleniającym odwodornieniu etylobenzenu z CO₂ jak również w reakcji RWGS [138, 139].

Zmiany w katalitycznym zachowaniu w czasie trwania procesu (TOS) dla katalizatorów Cr3,4/SBA-1, Cr3,4/SBA-15, Cr3,4/SiO₂-a i Cr3,4/SiO₂-p przedstawiono na Rys. 38.



Rys.38. Zmiany aktywności (A) i selektywności do propenu (B) w funkcji czasu na wybranych katalizatorach. Warunki reakcji: stosunek molowy $CO_2:C_3H_8:He = 5:1:9$; masa katalizatora = 200 mg; całkowite natężenie przepływu = 30 cm³min⁻¹.

Dodatkowe zmiany dotyczące strat aktywności definiowanej jako różnica pomiędzy początkową (po 10 min) a końcową (po 460 min) aktywnością, jak również ilość depozytu węglowego po 480 min procesu zestawiono w tabeli 11.

Katalizator	$\begin{array}{c} Straty & aktywr\\ (mol_{propan}s^{-1}g^{-1})\\ (\times 10^6) \end{array}$	ności Depozyt (mg)	węglowy	$n_{C(depozyt)}/n_{C(propan)}$ (%) ^a
Cr3,4/SBA-1 ^b	1,1	5,8		0,38
Cr3,4/SBA-15 ^b	0,9	3,7		0,24
Cr3,4/SiO ₂ -a ^b	0,7	3,5		0,22

Tabela 11. Dane	dezaktywacji.
-----------------	---------------

K. Zeńczak-Tomera Badanie aktywności wybranych katalizatorów tlenkowych w procesie odwodornienia propanu do propenu w obecności ditlenku węgla

$Cr3,4/SiO_2-p^d$	1,0	6,4	0,42
$Cr3,4/SiO_2-p^c$	1,3	5,1	0,31
$Cr3,4/SiO_2-p^b$	0,4	1,6	0,11

^a liczba atomów węgla znajdujących się w depozycie węglowym do liczby atomów węgla propanu wprowadzonego do reaktora podczas 480 min procesu. Warunki odwodornienia:

^b $T_r = 550^{\circ}C$; masa katalizatora = 200 mg; stosunek molowy $CO_2:C_3H_8:He = 5:1:9$; całkowite natężenie przepływu = 30 cm³min⁻¹ ^c $T_r = 650^{\circ}C$; masa katalizatora = 200 mg; stosunek molowy $CO_2:C_3H_8:He = 5:1:9$; całkowite natężenie

 T_r = 050°C; masa katalizatora = 200 mg; stosunek molowy CO₂:C₃H₈:He = 5:1:9; całkowite natężenie przepływu = 30 cm³min⁻¹ T_r = 550°C; masa katalizatora = 480 mg; stosunek molowy CO₂:C₃H₈:He = 5:1:9; całkowite natężenie przepływu

 $= 30 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$

Wszystkie badane katalizatory prezentują podobne zachowanie podczas procesu. Aktywność katalityczna maleje stopniowo w czasie trwania procesu, podczas gdy selektywność do propenu rośnie gwałtownie między pierwszą a setną minutą procesu, po czym delikatnie wzrasta względem TOS.

W przypadku katalizatorów chromowych naniesionych na krzemionkę dezaktywacja może być spowodowana wieloma czynnikami, np. powstawaniem nieaktywnych form chromu lub powstawaniem depozytu węglowego. Dla katalizatorów Crx/SBA-1 i Crx/SBA-15 zapadanie się mezoporowatej struktury może być dodatkowym powodem malejącej aktywności. Wcześniejsze badania dotyczące układów Cr-SBA-1 otrzymanych metodą bezpośredniej syntezy wskazują, iż kilka cykli odwodornienia-regeneracji prowadzi do małej nieodwracalnej dezaktywacji (dezaktywacji, która nie może być usunięta poprzez utlenianie w strumieniu powietrza) przypisywanej zarówno powstawaniu nieaktywnych form na powierzchni katalizatora jak i destrukcji systemu porów [70]. Prowadzi to do wniosku, iż głównym powodem dezaktywacji w badanych warunkach procesu w przypadku mezoporowatych katalizatorów (Cr3,4/SBA-1 i Cr3,4/SBA-15) jest powstawanie depozytu węglowego. Jeśli chodzi o katalizatory Cr3,4/SiO₂-a i Cr3,4/SiO₂-p nie można wykluczyć, że dodatkowym powodem może być dezaktywacja poprzez powstawanie nieaktywnych form chromu [75].

Porównanie danych dezaktywacji jest podsumowane w tabeli 11 wraz z wynikami testów katalitycznych przedstawionych na rysunku 39 A, który wskazuje, że straty aktywności i ilość depozytu węglowego rośnie równocześnie ze wzrostem aktywności.

Ów związek pomiędzy aktywnością katalityczną i danymi dezaktywacji może być tłumaczony pod względem reaktywności substrat–produkt. Wiele ostatnich badań dowiodło, iż w procesie odwodornienia z CO₂, depozyt węglowy powstaje również z nienasyconych węglowodorów. Otrzymane wyniki są zgodne z powyższymi obserwacjami. Wzrost stężenia propenu prowadzi do wzrostu masy powstającego depozytu węglowego. Wstępne

powstawanie depozytu węglowego z propenu we wtórnych reakcjach zostało potwierdzone przez badania *In situ* UV-Vis DR podczas nieutleniającego odwodornienia propanu. Przy użyciu reaktora zaopatrzonego w sondę (umieszczoną na różnych wysokościach względem złoża katalitycznego. Nijhuis i współpracownicy [158] pokazali, iż szybkość powstawania depozytu węglowego jest większa na dole złoża katalitycznego, gdzie stężenie bardziej reaktywnego propenu jest wyższe.

W przypadku katalizatora Cr3,4/SiO₂-p, warunki reakcji niezbędne do otrzymania początkowej szybkości powstawania propenu podobnej jak dla katalizatora Cr3,4/SBA-1 przedstawiono na rysunku 39.



Rys.39. Zmiany szybkości powstawania propenu w funkcji czasu na katalizatorach Cr3,4/SiO₂-p i Cr3,4/SBA-1 przy różnych warunkach reakcji. (Δ) m_{kat}= 480 mg. T_r= 550°C. (▲) m_{kat}= 200 mg. T= 650°C i (●)m_{kat}= 200 mg. T= 550°C. We wszystkich przypadkach stosunek molowy wynosił CO₂:C₃H₈:He = 5:1:9, zaś całkowite natężenie przepływu = 30 cm³min⁻¹.

Otrzymano to zarówno dzięki wysokiej temperaturze tj. 650°C bądź przez użycie 2,4 razy większej masy katalizatora Cr3,4/SiO₂-p. Końcowe warunki szacowano na podstawie zawartości Cr⁶⁺ w kalcynowanym katalizatorze (związek pomiędzy formami Cr⁶⁺w katalizatorze Cr3,4/SBA-1 w stosunku do próbki katalizatora Cr3,4/SiO₂-p wynosi 2,4) biorąc po uwagę korelację pomiędzy katalitycznym zachowaniem i stężeniem form Cr⁶⁺.

Z rysunku 39 i tabeli 11 jasno wynika, że na katalizatorze Cr3,4/SiO₂-p wzrost szybkości powstawania propenu poprzez wzrost temperatury reakcji prowadzi do szybszej dezaktywacji katalizatora – tworzenie depozytu węglowego, podczas gdy wzrost masy katalizatora

 $(m_{kat}$ = 480 mg) prowadzi do otrzymania propenu z podobną szybkością jak na katalizatorze Cr3,4/SBA-1 przy m_{kat} = 200 mg. Jakkolwiek, pod koniec procesu, ilość depozytu węglowego i liczba cząsteczek propanu przekształcona do depozytu węglowego była nieco większa. Mogło to być spowodowane przez większy czynnik W/F. Dłuższy czas kontaktu katalizatora Cr3,4/SiO₂-p z bardziej reaktywnym propenem sprzyja tworzeniu depozytu węglowego.

Cztery różne serie katalizatorów chromowych o zróżnicowanej zawartości chromu osadzonych na krzemionce przygotowano stosując metodę pierwszej wilgotności, scharakteryzowano za pośrednictwem wielu technik fizykochemicznych i badano w procesie odwodornienia propanu do propenu z ditlenkiem węgla. Na podstawie otrzymanych wyników, można nakreślić następujące wnioski:

- jeśli chodzi o jakość, podobne typy form chromu są obecne na powierzchni badanych materiałów. Formy Cr⁶⁺ bezpośrednio związane z nośnikiem dominują przy niskiej całkowitej zawartości chromu, podczas gdy przy wyższych zawartościach, po przekroczeniu monowarstwowego pokrycia nośnika, powstaje Cr₂O₃.
- ilościowy skład badanych materiałów jest silnie zależny od właściwości nośnika. Stężenie form Cr⁶⁺, procentowy udział form Cr³⁺ (prekursora) utlenionych do wyższych stopni utlenienia, jak również monowarstwowe pokrycie (powyżej którego powstaje α-Cr₂O₃, zależą od właściwości nośnika, zwłaszcza od jego powierzchni właściwej np. SBA-1, które ma dużą powierzchnię właściwą dzięki czemu stabilizuje więcej form Cr⁶⁺ niż SBA-15 lub komercyjne materiały krzemionkowe, prezentujące 2-4 razy mniejszą powierzchnię właściwą.
- duża liczba form Cr^{6+} w świeżym katalizatorze jest bardzo istotna dla wysokiej aktywności katalitycznej w procesie odwodornienia propanu do propenu z CO_2 . W obecności mieszaniny reakcyjnej (propan+CO₂) formy Cr^{6+} są szybko redukowane do zdyspergowanych form Cr^{2+} i Cr^{3+} , które prezentują wysoką aktywność katalityczną. W obecności CO_2 , zdyspergowane formy Cr^{2+} i Cr^{3+} mogą uczestniczyć zarówno w utleniającym jak i nieutleniającym odwodornieniu propanu.

11.3.5. Badania in-situ UV-Vis w trakcie procesu odwodornienia propanu z i bez CO₂ – badania *operando*

W badaniach wykorzystano serię katalizatorów Crx/SBA-1. Wszystkie katalizatory

zostały uprzednio poddane analizie fizykochemicznej. Charakterystyka fizykochemiczna okazała się zgodna względem tej – uprzednio sporządzonej dla wcześniej badanej serii katalizatorów chromowych osadzonych na krzemionkach mezoporowatych. Jednakże w tym rozdziale skupiono się na serii układów katalitycznych o zawartościach chromu analogicznych początkowo analizowanych i testowanych w pracy. Badania "nowej" serii katalizatorów wzbogacono o kilka dodatkowych analiz fizykochemicznych.

11.4. Dodatkowa analiza fizykochemiczna chromowych układów katalitycznych osadzonych na SBA-1

Tabela 12 przedstawia wyniki analiz składu chemicznego uzyskane metodą indukcyjnie sprzężonej plazmy (ICP), a także wyniki analiz tekstury katalizatorów ustalonej na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji azotu. Zauważa się, że ustalona masa chromu w próbkach katalizatorów idealnie koresponduje z założoną ilością chromu, tj. wprowadzoną w postaci prekursora podczas impregnacji. Subtelne różnice stwierdzono w przypadku próbki, w której zawartość chromu jest największa – (Cr15/SBA-1). Prawdopodobnie jest to wynikiem strat na etapie kalcynacji. Niewielka część utlenionego chromu jako CrO₃, który jest niezwiązany z powierzchnią SBA-1 w warunkach kalcynacji (550°C) częściowo przechodzi do fazy gazowej bądź dyfunduje do ścianek tygla kwarcowego, czego potwierdzeniem może być zielonkawe zabarwienie tygla po kilku kalcynacjach.

Wyniki analiz niskotemperaturowej adsorpcji azotu zestawiono w ostatnich trzech kolumnach tabeli 12. Pomiary te wskazują na dyskretne zmiany tekstury spowodowane osadzeniem składnika aktywnego. Stwierdzono, że powierzchnia właściwa zmierzona metodą BET (S_{BET}) maleje stopniowo wraz ze wzrostem zawartości chromu wprowadzonego metoda impregnacji. Różnica pomiędzy powierzchniami właściwymi katalizatorów o najmniejszej i największej zawartości chromu jest równa 25%. Świadczy to o tym, iż osadzony składnik aktywny jedynie w niewielkim stopniu blokuje pory SBA-1. Podobnie, zwiększenie masy wprowadzonego chromu w niewielkim stopniu wpływa na zmniejszenie objętości porów oraz średniej wartości średnicy porów wyznaczonej metodą BJH.

pointaion institution of autorpoli azotai							
Katalizator	Cr (% ma	Cr (% mas.)		Objętość porów	Średnia wartość średnicy porów	_	
	Cr ^a	Cr _{cał} ^o	(8 /	$(cm^3 \cdot g^{-1})$	(nm)		
SBA-1	0	0	1181	0,71	2,40	•	
Cr1/SBA-1	1	1,01	1107	0,57	2,16		

Tabela 12. Wyniki analiz składu chemicznego katalizatorów metodą ICP oraz wyniki pomiarów niskotemperaturowej adsorpcji azotu.

K. Zeńczak-Tomera Badanie aktywności wybranych katalizatorów tlenkowych w procesie odwodornienia propanu do propenu w obecności ditlenku węgla

Cr2/SBA-1	2	1,94	1084	0,59	2,16
Cr3/SBA-1	3	3,07	1002	0,54	2,16
Cr5/SBA-1	5	4,97	963	0,51	2,13
Cr7/SBA-1	7	7,01	888	0,47	2,13
Cr10/SBA-1	10	9,59	862	n.d. ^c	n.d.
Cr15/SBA-1	15	14,50	832	n.d.	n.d.

^a Założona zawartość chromu wprowadzonego w postaci prekursora.

^b Całkowita zawartość chromu wyznaczona metodą ICP w katalizatorach kalcynowanych.

^c Nie wyznaczono.

Stopień utlenienia chromu można początkowo oszacować na podstawie zabarwienia katalizatorów. Zabarwienie żółte bądź pomarańczowe dowodzi obecności jonów Cr⁶⁺, zaś zielone świadczy o obecności jonów Cr³⁺. Z kolei, kolor niebieski świadczy o obecności jonów Cr²⁺. W przypadku otrzymanej serii katalizatorów barwa ulega zmianie wraz z zawartością chromu (Rys. 40). Próbka o najmniejszej zawartości chromu (Cr1/SBA-1) jest jasno żółta i w miarę wzrostu zawartości chromu stopniowo przechodzi poprzez ciemnożółty do zielonego dla próbki Cr15/SBA-1.



Rys. 40. Zabarwienie katalizatorów kalcynowanych otrzymanych impregnowanych metodą pierwszej wilgotności o różnej zawartości chromu (1-15% mas.).

Dzięki zróżnicowanej kolorystyce syntezowanej serii katalizatorów można wnioskować, iż w próbkach o malej zawartości chromu dominuje chrom na 6+ stopniu utleniania, zaś w próbkach o dużej zawartości chromu przeważa chrom na 3+ stopniu utlenienia.

11.4.1. Badania Ramanowskie

Badania Ramanowskie próbek w temperaturze pokojowej (próbki nieodwodnione) pozwoliły na uzyskanie dodatkowych informacji o strukturze chromu na powierzchni katalizatorów Crx/SBA-1.



Rys. 41. Widma ramanowskie dla kalcynowanych katalizatorów Cr*x*/SBA-1 wykonane w temperaturze pokojowej.

W widmach próbek kalcynowanych, w których całkowita zawartości chromu jest mniejsza niż 7% mas. widoczne są cztery pasma – przy 220, 370, 901 i 946 cm⁻¹, przypisywane obecności CrO_3 związanego z nośnikiem w formie chromianów i dichromianów [130, 140, 141], zaś dla próbek o zawartości chromu >7% pasma świadczące o obecności chromianów i dichromianów stopniowo ulegają zanikowi. Przy ok. 984 cm⁻¹ zauważalne jest nie obserwowane wcześniej pasmo typowe dla trichromianów w stanie uwodnionym. Zauważa się również szerokie pasmo zlokalizowane przy ok. 850 cm⁻¹, które świadczy o obecności polichromianów oraz dwa pasma przy 553 i 609 cm⁻¹ właściwe dla krystalicznego α -Cr₂O₃ [141, 142]. Pasmo przy 553 cm⁻¹ jest także widoczne na widmie katalizatora Cr7/SBA-1, choć jego intensywność jest znacznie mniejsza.

Wyniki analiz ramanowskich wskazują, iż w serii katalizatorów Crx/SBA-1 wraz ze wzrostem zawartości chromu rośnie stopień polimeryzacji chromianów. Ponadto, w próbkach o zawartości chromu powyżej 7% mas. pojawia się również krystaliczny Cr₂O₃, co pozostaje w zgodzie z wynikami badań UV-Vis metodą rozproszenia wstecznego.

Na obecność krystalicznego Cr_2O_3 wskazują również wyniki analiz dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego wykonane w zakresie kątów 2Theta = 6-70 (°). W widmach próbek katalizatorów Cr7/SBA-1, Cr10/SBA-1 oraz Cr15/SBA-1 są obecne linie dyfrakcyjne pochodzące od krystalicznego α -Cr₂O₃ [131]. Intensywność tych linii stopniowo rośnie wskazując, iż wraz ze wzrostem masy wprowadzonego chromu rośnie zawartość krystalicznego Cr₂O₃.



Rys. 42. Dyfraktogramy kalcynowanych katalizatorów Cr*x*/SBA-1 wykonane w temperaturze pokojowej. Gdzie: (■) – krystaliczny α-Cr₂O₃.

Powyższe widma dobrze korelują z widmami otrzymanymi dla analogicznych katalizatorów chromowych uzyskanych przez naniesienie Cr na inne nośniki mezoporowate, takie jak: MCM-41 [69] czy SBA-15 [140, 141]. We wszystkich przypadkach stwierdzono, że krystaliczny α -Cr₂O₃ jest widoczny na dyfraktogramach dopiero powyżej 7% mas. Cr. Należy w tym miejscu nadmienić, że w przypadku zastosowania tradycyjnych krzemionek jako nośników, α -Cr₂O₃ jest obecny już w próbkach o zawartości 1,5-2% mas., co jest spowodowane przede wszystkim różnicami w powierzchniach właściwych wspomnianych materiałów nośnikowych. Materiały mezoporowate posiadają 2-4 krotnie większą powierzchnię właściwą niż tradycyjnie stosowane żele krzemionkowe, co zapewnia większą

liczbę grup hydroksylowych uczestniczących w wiązaniu chromu. Znajduje to odzwierciedlenie w większym stopniu dyspersji chromu na nośnikach mezoporowatych.

Jest powszechnie znanym, iż na krzemionkowych nośników krystaliczny Cr_2O_3 tworzy się przy znacznie mniejszych zawartościach chromu niż w przypadku innych nośników, takich jak: Al₂O₃ [142, 143] czy TiO₂ [142]. Jest to spowodowane głównie niewielką gęstością reaktywnych grup hydroksylowych dostępnych na powierzchni krzemionek, które mogą reagować z chromem [105, 128].

Rysunek 43 prezentuje widma FTIR dla katalizatorów Crx/SBA-1 w funkcji zawartości chromu, a także widmo czystego nośnika, SBA-1. Wszystkie widma zostały zarejestrowane w temperaturze pokojowej po wcześniejszym przygotowaniu pastylki katalizatora w KBr (ok. 0,25% mas. katalizatora) o grubości ok. 0,5 mm.

Pasma w obszarze między 500 a 1000 cm⁻¹, takie jak te obserwowane przy 562 i 806 cm⁻¹ są związane z drganiami wiązań Si-O-Si w sieci SBA-1 [140, 144]. Natomiast pasmo przy ok. 954 cm⁻¹ odpowiada drganiom Si-O obecnym w ugrupowaniu Si-OH w czystej krzemionce [144]. Nieznaczne przesunięcie wspomnianego maksimum w kierunku niższych liczb falowych

(945 cm⁻¹), które zauważa się dla wszystkich próbek z chromem wiąże się z pojawieniem się nowego wiązania O-Cr(VI) w wyniku reakcji prekursora chromowego z grupami Si-OH [140]. Pasmo 902 cm⁻¹ także świadczy o obecności form oksochromowych w matrycy SBA-1 i przypisywane jest drganiom wiązań Cr-O lub Cr=O [145]. Poza tym, widma katalizatorów w których zawartość chromu przekracza 5% mas., mają dodatkowe pasma zlokalizowane przy 625 i 690 cm⁻¹ związane z obecnością pozasieciowego chromu [140].

K. Zeńczak-Tomera Badanie aktywności wybranych katalizatorów tlenkowych w procesie odwodornienia propanu do propenu w obecności ditlenku węgla



Rys. 43. Widma FTIR dla kalcynowanych katalizatorów Cr*x*/SBA-1 zarejestrowane w temperaturze pokojowej.

11.4.2. Badania EPR

Uzupełniające informacje dotyczące struktury oraz stopnia utlenienia różnych form chromowych znajdujących się na powierzchni katalizatorów kalcynowanych otrzymano metodą EPR. Spektroskopia EPR jest wyjątkowo czułą i praktyczną techniką pozwalającą na analizę śladowych ilości jonów Cr^{5+} (sygnał γ), silnie zdyspergowanych jonów Cr^{3+} (sygnał δ) i nanokrystalicznego Cr_2O_3 (sygnał β) [130, 146]. Rysunek 41 prezentuje widma EPR uzyskane dla katalizatorów kalcynowanych w temperaturze pokojowej. Dla próbek, gdzie zawartość chromu jest mniejsza niż 7% masowych, widoczne są ostre sygnały przy wartościach czynnika g w zakresie g=1,98-2,04 o szerokości 20-40 G, co odpowiada obecności izolowanych jonów Cr^{5+} .

Sygnał γ przeważa w widmach EPR próbek katalizatorów o zawartości chromu mniejszej niż 5% mas. Poza ostrym sygnałem γ w widmach katalizatorów powyżej 2 % mas. Cr obserwuje się sygnał β widoczny przy g = 1,984-2,001 i szerokości 750 G. Ten szeroki sygnał świadczy o obecności jonów Cr³⁺ zarówno w koordynacji oktaedrycznej, jak i w kryształach Cr₂O₃. Intensywność sygnału β rośnie wraz ze wzrostem zawartości wprowadzonego chromu, odwrotnie niż w przypadku sygnału γ . Jeśli chodzi o próbki katalizatorów o zawartości

powyżej 5% mas. chromu przeważa sygnał γ , koresponduje to idealnie z przedstawionymi uprzednio wynikami badań UV-Vis DR i XRD, dzięki którym wykazano, że powyżej 5% mas. chromu powierzchnia SBA-1 zostaje przesycona i tworzy się niezwiązany z powierzchnią nośnika krystaliczny Cr₂O₃, będący najtrwalszą termodynamicznie odmianą tlenkową chromu.

Warto wspomnieć, że w przypadku katalizatorów Crx/SBA-1 słaby sygnał β potwierdzający obecności krystalicznego Cr₂O₃ zauważalny jest w widmach próbek kalcynowanych katalizatorów o zawartości 2-5 % masowych chromu, w próbkach tych nie obserwuje się natomiast refleksów na widmach otrzymanych metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (Rys. 42). Rozmiar krystalitów Cr₂O₃ wpływa na różnice w uzyskanych wynikach. Okazuje się, iż bardzo rozdrobnione kryształy nie będą możliwe do zaobserwowania na widmach dyfrakcyjnych. Dodatkowo, powodem braku refleksów od krystalicznego Cr₂O₃ może być także granica detekcji metody dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego.

Grzybowska i współautorzy [143] dowodzą, iż metoda ta pozwala na ustalenie obecności fazy krystalicznej w próbkach katalizatorów, w których udział fazy przekracza 2-5% mas.

W tabeli 13 podsumowano wyniki analiz spektralnych dla serii kalcynowanych katalizatorów Crx/SBA-1 otrzymanych metodą impregnacji. Wyniki są zgodne z danymi literaturowymi odnoszącymi się do składu powierzchniowego różnych nośnikowanych katalizatorów chromowych [69, 70, 103, 129, 140, 141, 143, 147, 148]. Na powierzchni kalcynowanych katalizatorów chromowych obecny jest chrom na +5 stopniu utlenienia w postaci izolowanej oraz chrom na +6 i +3 stopniu utlenienia o zróżnicowanym stopniu polimeryzacji. Udział wymienionych form chromu jest zależny od typu nośnika, zawartości chromu, warunków syntezy czy też prekursora. W przypadku niewielkich zawartości chromu, tj. poniżej granicy wysycenia powierzchni nośnika, przeważają formy chromu Cr⁵⁺ i Cr⁶⁺ (o różnym stopniu polimeryzacji), zaś po przekroczeniu granicy nasycenia nośnika powstają aglomeraty Cr₂O₃ – przede wszystkim krystaliczny α -Cr₂O₃. W przypadku otrzymanej serii katalizatorów Crx/SBA-1, chrom na 6+ i 5+ dominuje w próbkach o zawartości <7% mas. Cr, przy większych zawartościach przeważa chrom na 3+ stopniu utleniania.



Rys. 41. Widma EPR dla kalcynowanych katalizatorów Cr*x*/SBA-1 wykonane w temperaturze pokojowej.

W próbkach zawierających mniej niż 10% mas. Cr, chrom jest obecny w postaci izolowanych jonów Cr^{5+} , natomiast jeśli chodzi o Cr^{6+} , to występuje on we wszystkich próbkach. Poza tym w przypadku chromu Cr^{6+} stopień polimeryzacji ulega zmianie wraz z całkowitą zawartością chromu. Dla zwartości mniejszych niż 5 % mas. występują chromiany i dichromiany, zaś powyżej obecne są również polichromiany.

Badano również redukowalność kalcynowanych próbek katalizatorów stosując następujące czynniki redukujące: H₂ i CO. Badania umożliwiły określić ilościowo redukowalne formy chromowe (Cr^{5+} , Cr^{6+} i Cr^{3+}) w katalizatorach serii Crx/SBA-1, a także sprawdzić różnice w stopniach utleniania katalizatorów redukowanych za pomocą wodoru bądź tlenku węgla.
Tabela	13.	Wyniki	podsumowujące	analizy	spektralne	UV-Vis	DR,	Raman,	XRD i	EPR
serii kat	taliza	atorów C	Crx/SBA-1							

Katalizator	UV-Vis DR	Raman	XRD	EPR
Cr1/SBA-1	Cr ⁶⁺	Chromiany, dwuchromiany	_	$\operatorname{Cr}^{5+}(\operatorname{sygnal-}\gamma)$
Cr2/SBA-1	Cr^{6+}	Chromiany, dwuchromiany	_	$\operatorname{Cr}^{3+}(\operatorname{sygnal-}\beta),$ $\operatorname{Cr}^{5+}(\operatorname{sygnal-}\gamma)$
Cr3/SBA-1	Cr^{6+}	Chromiany, dwuchromiany	_	Cr^{5+} (sygnał- β), Cr^{5+} (sygnał- γ)
Cr5/SBA-1	Cr^{6+}	Chromiany, dwuchromiany	_	Cr^{3+} (sygnał- β), Cr^{5+} (sygnał- γ)
Cr7/SBA-1	Cr^{3+}, Cr^{6+}	Chromiany, dwuchromiany	α -Cr ₂ O ₃	Cr^{3+} (sygnał- β), Cr^{5+} (sygnał- γ)
Cr10/SBA-1	Cr^{3+}, Cr^{6+}	Chromiany, dwuchromiany, trichromiany, polichromiany, oktaedryczny Cr_2O_3	α -Cr ₂ O ₃	Cr^{3+} (sygnał- β)
Cr15/SBA-1	Cr ³⁺ , Cr ⁶⁺	Dwuchromiany, trichromiany, polichromiany, oktaedryczny Cr ₂ O ₃	α-Cr ₂ O ₃	Cr^{3+} (sygnał- β)

Na rysunku 42 zaprezentowano krzywe temperaturowo programowanej redukcji wodorem. Dla wszystkich próbek obserwuje się dobrze widoczne piki redukcyjne w zakresie temperatur 400-460°C, które korespondują z redukcją jonów Cr⁶⁺ związanych z powierzchnią nośnika (Cr-O-nośnik) [147].

W tabeli 14 zestawiono wyniki ilościowe (konsumpcję wodoru, stosunek molowy reduktor/chrom), a także temperatury maksimów redukcyjnych. Dostrzega się, iż konsumpcja wodoru wzrasta do 7% mas. Cr w katalizatorze. Wzrost masy chromu nie ma znaczenia na dalsze zmiany w konsumpcji wodoru. Przekroczenie 7% mas. Cr powoduje tworzenie się nieredukowalnego w badanym zakresie temperatur Cr_2O_3 . Ponadto określony stosunek molowy H₂/Cr_{całkowita} stopniowo maleje wraz ze wzrostem masy wprowadzonego chromu. Pozostaje to w zgodzie z wcześniejszymi wynikami analiz spektroskopowych (Tabela 13) – powyżej po ~ 7% mas. Cr i nasyceniu nośnika tworzy się głównie Cr₂O₃.



Rys. 42. Krzywe temperaturowo programowanej redukcji wodorem serii kalcynowanych katalizatorów Crx/SBA-1.

Poza tym, w oparciu o stechiometrię reakcji (32) na jeden mol zredukowanego chromu z Cr^{6+} do Cr^{3+} winno przypadać 1,5 mola H₂.

$$2\mathbf{CrO}_3 + 3\mathbf{H}_2 = \mathbf{Cr}_2\mathbf{O}_3 + 3\mathbf{H}_2\mathbf{O}$$

Jakkolwiek, specyficzna wartość stosunkuH₂/Cr_{całkowita} dla katalizatora o najmniejszej zawartości chromu jest większa i może przekładać się na głęboką redukcję chromu. Jeśli chodzi o redukcję wodorem jonów Cr⁶⁺ na nośnikach krzemionkowych stopień utleniania zredukowanego chromu jest wciąż niejednoznaczny. Proponowane jest, że na SiO₂ analogicznie jak dla katalizatorów chromowych na naniesionych na Al₂O₃, chrom ulega redukcji do Cr³⁺ [131, 140, 148]. Niemniej jednak, proponowana jest również głęboka redukcja do Cr²⁺ [147, 149]. Wykazano [128], że kowalencyjny charakter wiązań Si-O (dla nośników krzemionkowych) wpływa na głęboką redukcję katalizatorów. Większy stopień dyspersji chromu na nośniku powoduje, że dyfuzja powierzchniowa jonów Cr³⁺ w kierunku powstawania trwałego Cr₂O₃ jest wolniejsza, więc ułatwia dalszą redukcję do Cr²⁺. Udowodniono, iż warunki (tj. narost temperatury i objętościowe natężenie przepływu

(32)

czynnika redukującego), w których przebiega redukcja mają wpływ na stopień utlenienia zredukowanego układu katalitycznego [149].

Katalizator	T _{maksimum}	Konsumpcja wodoru	$H_2/Cr_{Całkowita}$
	(°C)	$(\text{mmol}_{\text{H2}} \cdot \mathbf{g}_{\text{Kat}})$	$(\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1})$
Cr1/SBA-1	458	308	1,59
Cr2/SBA-1	439	560	1,49
Cr3/SBA-1	428	837	1,42
Cr5/SBA-1	418	1303	1,36
Cr7/SBA-1	414	1413	1,05
Cr10/SBA-1	418	1400	0,76
Cr15/SBA-1	310, 413	1379	0,49

Tabela 14. Wyniki analizy TPR-H₂ kalcynowanych katalizatorów Crx/SBA-1

W ostatecznym ustaleniu stopnia utlenienia chromu w próbkach zredukowanych katalizatorów użyteczna może okazać się metoda, która polega na pomiarach spektroskopowych UV-Vis DR podczas TPR – badania *operando*. Wspomniana metoda umożliwia równoczesny pomiar stopnia utlenienia chromu i konsumpcji czynnika redukującego (opis stanowiska badawczego – rozdział: 11.4.3.). Na rysunku 49 zestawiono widma uzyskane w trakcie pomiarów TPR-H₂, a poniżej przedstawiono widma UV-Vis zarejestrowane podczas redukcji katalizatora Cr1/SBA-1 (Rys. 50 A) i Cr7/SBA-1 (Rys. 50 B), co 25°C w zakresie

200 a 600°C, a także widma wszystkich zredukowanych katalizatorów w temperaturze 600°C w przedziale odpowiadającym przejściom d-d dla jonów Cr^{3+} i Cr^{2+} (Rys. 50°C).





Rys. 43. Widma zarejestrowane w ciągu pomiarów TPR-H₂ katalizatorów Cr1/SBA-1 (A)
i Cr7/SBA-1 (B). Widma zredukowanych katalizatorów w temperaturze 600°C (C). Krzywe TPR-H₂ zestawiono na rysunku 44. Na rysunkach (A) i (B) kierunek strzałek odpowiada kierunkowi zmian widmowych w czasie redukcji, tymczasem na rysunku (C) linią przerywaną oznaczono przybliżone zakresy, gdzie obecne są pasma charakterystyczne dla jonów Cr³⁺ i Cr²⁺. Intensywność zaprezentowano jako funkcję Kubelka-Munka: F(R)=(1-R)²/2R, gdzie: R - współczynnik odbicia.

W trakcie TPR-H₂ zauważa się stopniowe zmiany widmowe dowodzące redukcji jonów Cr⁶⁺ (Rys. 43 A i B). Pasma właściwe Cr⁶⁺ (pasma 360 i 455nm) ulegają redukcji wraz ze wzrostem temperatury, powstaje również nie dostrzegane uprzednio rozległe pasmo w zakresie poniżej 600 nm. Niniejsze pasmo to superpozycja pasm, które odpowiadają przejściom typu d-d jonów Cr^{3+/2+} o koordynacji pseudooktaedrycznej ~600 nm i jonów Cr²⁺ w koordynacji pseudottraedrycznej przy ok. 750 nm [130, 150]. Analizując widma dla zredukowanych katalizatorów od najmniejszej zawartości chromu (Cr1/SBA-1) do materiałów o najwyższej zawartości chromu (Cr15/SBA-1) dostrzega się, że maksimum przesunięte jest w stronę mniejszych długości fal, co dowodzi zróźnicowania w stopniach utlenienia zredukowanych katalizatorów. Obserwuje się, że maksimum dla katalizatorów o niższych zawartościach Cr przesunięte jest w kierunku wyższych długości fal i świadczy to o głębszej redukcji do Cr²⁺. Natomiast dla katalizatorów o większych zawartościach chromu redukcja wyhamowuje na Cr³⁺.

Na rysunku 44 przedstawiono porównanie konsumpcji wodoru, która została ustalona dzięki badaniom temperaturowo programowanej redukcji wodorem dla katalizatora

Cx/SBA-1, z wynikami uzyskanymi dla katalizatorów chromowych (o zróżnicowanej zawartości Cr) naniesionych na powierzchnie komercyjnych żeli krzemionkowych firm POChem i Aldrich (odpowiednio SiO₂-p i SiO₂-a) oraz na powierzchnię SBA-15 – mezoporowate krzemionkę o budowie heksagonalnej.



Rys. 44. Zmiana konsumpcji wodoru w funkcji całkowitej zawartości chromu (A) i zawartości jonów Cr⁶⁺ (B) w tlenkowych katalizatorach chromowych kalcynowanych. Konsumpcje ustalono w oparciu o badania temperaturowo programowanej redukcji wodorem, zaś procentową zawartość chromu dzięki analizie jodometrycznej.

Konsumpcje H₂ zaprezentowano jako funkcję całkowitej zawartości chromu (Rys. 44 A) i zawartości jonów Cr^{6+} (Rys. 44) w katalizatorze wyznaczonej metodą jodometryczną [151]. Ponadto zestawiono dwie krzywe pokazujące teoretyczną konsumpcję Cr^{6+} do jonów Cr^{3+} i Cr^{2+} , wyznaczone w oparciu o ogólną reakcję (33).

$$Cr^{n+} + [(n-m)/2]H_2 = Cr^{m+} + (n-m)H^+$$
(33)

Z rysunku 44 A można z łatwością dostrzec, że dla takich samych całkowitych zawartości chromu konsumpcja wodoru zachowuje tendencję malejącą prezentującą się następująco: Crx/SBA-1> Crx/SBA-15> Crx/SiO₂-p> Crx/SiO₂-a. Oznaczone konsumpcje wodoru dla niższych zawartości chromu (Cr_{całkowity}) są zbieżne z wartościami teoretycznymi. Wzrost masy naniesionego chromu powoduje, że wartości konsumpcji wodoru, które oznaczono dla różnych serii katalizatorów nie pozostają w zgodności z wartościami teoretycznymi. Różnice w konsumpcjach wodoru są również dostrzegalne w seriach katalizatorów. W przypadku serii

katalizatorów Crx/SBA-1 zmierzone konsumpcje wodoru w największym stopniu wartościom teoretycznym. Konsumpcja rośnie odpowiadaja z całkowitą masa wprowadzonego chromu w analizowanym zakresie zawartości całkowitych chromu. Podobną sytuację obserwuje się dla serii katalizatorów Crx/SiO₂-a i Crx/SBA-15, aczkolwiek konsumpcja w obu grupach katalizatorów jest mniejsza. W przypadku serii katalizatorów Crx/SiO₂-p konsumpcja wodoru wzrasta z rosnącą masą wprowadzonego chromu do około 2 % mas., po czym wraz ze wzrostem zawartości chromu zmniejsza się stopniowo. Porównanie wyników badań dowodzi słuszności wyboru SBA-1 jako nośnika, który charakteryzuje się silnie rozwinięta powierzchnią właściwą i dlatego gwarantuje kilkukrotnie większą ilość redukowalnych centrów chromowych w odniesieniu do komercyjnych nośników krzemionkowych (SiO₂-p, S_{BET}=261 m²g⁻¹; SiO₂-a, S_{BET}=470 m²g⁻¹) lub też mezoporowatych nośników posiadających mniejszą powierzchnie właściwą (SBA-15, $S_{BET}=750 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

Rysunek 44 B prezentuje zmianę redukowalności w funkcji zawartości jonów Cr^{6+} (% mas.) w świeżym katalizatorze, a także stosunek molowy H₂/Cr⁶⁺ jako funkcję całkowitej zawartości chromu. W każdym przypadku wartości konsumpcji wodoru w funkcji zawartości jonów Cr^{6+} zawarte są między krzywymi teoretycznymi, które wyznaczone są dla redukcji jonów Cr^{6+} do Cr^{3+} i Cr^{2+} . Dodatkowo, wartości wyznaczone dla katalizatorów z mniejszą zawartością chromu znajdują się bliżej krzywej dla konsumpcji wodoru w redukcji Cr^{6+} do Cr^{2+} , zaś dla większych zawartości są bliżej krzywej konsumpcji wodoru w redukcji Cr^{6+} do Cr^{3+} .

Uzyskane wyniki pozostają w zgodności z danymi spektralnymi zaprezentowanymi na rysunku 43C, pokazującymi, że przy niskich zawartościach chromu – przy wysokim stopniu dyspersji Cr^{6+} , możliwa jest głęboka redukcja do jonów Cr^{2+} , natomiast redukcja do Cr^{3+} obserwowana jest przy wyższych zawartościach. Zestawienie wyników przedstawione na rysunku 46 B pokazuje, iż istnieje zależność pomiędzy stopniem redukcji katalizatora a dyspersją chromu i ilustruje zmianę stosunku molowego H_2/Cr^{6+} w funkcji całkowitej zawartości chromu. Wraz ze wzrostem zawartości chromu w katalizatorze wartość H_2/Cr^{6+} zmniejsza się z blisko 2,01 do 1,54, co wskazuje na rosnącą zawartością jonów Cr^{3+} w zredukowanym katalizatorze.

Tlenek węgla znacznie łatwiej niż wodór redukuje Cr^{6+} do Cr^{2+} . Na rysunku 45 przedstawiono krzywe temperaturowo programowanej redukcji CO dla serii kalcynowanych katalizatorów Crx/SBA-1. Dla każdej z badanych próbek redukcja zachodzi już w temperaturze 200°C, a maksima redukcyjne zawarte są w przedziale temperatur pomiędzy 330 a 360 °C (Tabela 15). Główne maksimum redukcyjne koresponduje z redukcją Cr^{6+} do

 Cr^{2+} [152, 153]. Tymczasem na krzywych temperaturowo programowanej redukcji tlenkiem węgla dla próbek katalizatorów o zawartości chromu większej niż 10% mas. Cr występują dodatkowe maksima przy blisko 260°C. Obecność niniejszego maksimum redukcyjnego można wyjaśnić w oparciu o redukcję jonów Cr^{6+} , które nie są związane w bezpośredni sposób z nośnikiem, np. z Cr_2O_3 znajdującym się na powierzchni katalizatorów o większych zawartościach chromu. Niskotemperaturowe maksimum obecne jest również na krzywej TPR-H₂ dla katalizatora Cr15/SBA-1, aczkolwiek jest mniej intensywne.



Rys. 45. Krzywe temperaturowo programowanej redukcji tlenkiem węgla serii kalcynowanych katalizatorów Crx/SBA-1.

W tabeli 15 zestawiono wyniki badań TPR-CO. Podobnie jak dla pomiarów temperaturowo programowanej redukcji wodorem, największą konsumpcję CO uzyskano dla Cr7/SBA-1, w przypadku większych zawartości chromu ma miejsce nieznaczny ubytek w konsumpcji wodoru. Wyznaczony stosunek CO/Cr_{Całkowita} zmniejsza się z 2,02 do 0,53, co analogicznie jak dla redukcji wodorem sugeruje, iż ze wzrostem całkowitej zawartości chromu zmniejsza się ilość redukowalnych form chromowych, natomiast rośnie zawartość trudno redukowalnego Cr₂O₃. Ponadto, uzyskana wartość CO/Cr_{całkowita}=2,02 pokazuje, że dla katalizatorów o niewielkiej zawartości chromu zachodzi łatwo redukcja jonów Cr⁶⁺ do Cr²⁺

z udziałem CO. Redukując wodorem analogiczną próbkę katalizatora otrzymuje zarówno jony Cr^{2+} jak i Cr^{3+} .

Katalizator	T _{maksimum}	Konsumpcja CO	CO/Cr _{Całkowita}
	°C)	$(\text{mmol}_{\text{CO}} \cdot \text{g}_{\text{cat}})^{a}$	$(\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1})$
Cr1/SBA-1	360	392	2,02
Cr2/SBA-1	362	734	1,96
Cr3/SBA-1	362	1033	1,75
Cr5/SBA-1	347	1462	1,52
Cr7/SBA-1	339	1604	1,19
Cr10/SBA-1	330, 260	1597	0,87
Cr15/SBA-1	333, 260	1467	0,53

Tabela 15 Podsumowanie wyników TPR-CO kalcynowanych katalizatorów Crx/SBA-1

^a Całkowita konsumpcja CO.

11.4.3. Badania in-situ UV-Vis w trakcie procesu odwodornienia propanu z i bez CO₂ – badania *operando*

W celu przeprowadzenia badań spektralnych w trakcie procesu odwodornienia propanu do propenu w obecności CO₂ skorzystano z reaktora typu przepływowego wraz z głowicą pozwalającą na skoordynowaną regulację ustawień sondy optycznej podczas procesów odwodornienia.

11.4.4. Śledzenie zmian stopnia utlenienia katalizatora w trakcie reakcji

Badania spektroskopowe prowadzono w trakcie procesów odwodornienia propanu do propenu w obecności CO₂ w temperaturze 550°C. Rysunek 46A przedstawia zmiany widmowe zachodzące w ciągu pierwszej minuty procesu przeprowadzonego na katalizatorze Cr3/SBA-1. W każdym przypadku zachodzi szybka redukcja jonów Cr⁶⁺ (kierunek strzałek oznacza kierunek zmian widmowych), czego potwierdzeniem jest zanik pasm przy 360 i 455 nm i tworzenie się nowego szerokiego pasma zlokalizowanego przy ok. 750 nm, które jak wspomniano uprzednio odpowiada jonom Cr^{3+} i Cr^{2+} . Proces redukcji ma miejsce w momencie zetknięcia się mieszaniny substratów ze złożem katalizatora. Po ok. 15 sekundach od uruchomienia procesu można zauważyć zmiany widmowe. Faktyczny proces redukcji poprzedzony jest krótkim etapem, w którym zauważyć można nieznaczny wzrost intensywności w całym rozpatrywanym zakresie długości fal. Zjawisko to nie jest całkowicie wyjaśnione, prawdopodobnie wynika Z dużych zmian temperaturowych, współtowarzyszących redukcji chromu (skok temperatury o ok. 15-20°C). Może być również wywołany powstawaniem produktów przejściowych we wstępnym stadium reakcji. Po początkowym etapie ma miejsce właściwa redukcja chromu po blisko 30 s od startu reakcji.

Najbardziej widoczne zmiany widmowe są zauważalne między 20 a 40 sekundą procesu. Proces redukcji zanika po ok. 60 s i przez następne 60 sekund nie zauważa się dalszych zmian.



Rys. 46. Widma *in-situ* UV-Vis DR zarejestrowane dla katalizatora Cr3/SBA-1 w trakcie dwóch pierwszych minut procesu odwodornienia propanu w obecności CO₂ (A). Zmiany intensywności widm przy długościach fal 260 (B), 370 (C) i 700 nm (D). Warunki analiz spektralnych: Liczba skanów 20, czas integracji 20 ms, odległość sondy od złoża 2 mm. Warunki reakcji: Temperatura=550 °C; Masa katalizatora 200 mg; C₃H₈:CO₂:He=1:5:9; V_{cat}.=30 cm³min⁻¹.

Z danych literaturowych wynika, iż obecne w kalcynowanych katalizatorach chromowych jony $Cr^{6+}i Cr^{5+}$ (występujące w minimalnych ilościach) zostają w dużej mierze zredukowanew strumieniu węglowodoru już w początkowym etapie procesu odwodornienia [103, 111, 154]. W wyniku ich redukcji tworzą się zdyspergowane jony $Cr^{3+} i Cr^{2+}$, którym przypisywana jest znaczna aktywność katalityczna. Zatem redukowalne jony chromowe ($Cr^{6+}, Cr^{5+} i Cr^{3+}$) w procesie nieutleniającego odwodornienia uznaje się za prekursory centrów aktywnych. Analogiczną rolę redukowalne jony chromowe mogą odgrywać w procesie odwodornienia propanu do propenu w obecności ditlenku węgla. Wyniki zebrane na rysunku 48 wskazują, że prawdopodobnie aktywne w reakcji utleniającego odwodornienia propanu jony Cr^{6+} są w praktyce zupełnie redukowane we wstępnym etapie reakcji. Podczas redukcji jonów Cr^{6+} powstają zdyspergowane jony $Cr^{3+} i Cr^{2+}$ aktywne w reakcji odwodornienia. Konkluzja jest zgodna z wynikami testów katalitycznych, które ujawniają możliwość

przebiegu procesu odwodornienia równocześnie według mechanizmu utleniającego i nieutleniającego.

Aczkolwiek, dokładna analiza widm UV-Vis DR pokazuje, że pasma właściwe dla jonów Cr^{6+} nie zanikają całkowicie. Może to sugerować, iż podczas procesu na powierzchni katalizatora występują śladowe ilość jonów Cr^{6+} . Być może obecność wspomnianych jonów wiąże się ze słabymi właściwościami utleniającymi ditlenku węgla.

W licznych pracach wykazano właściwości utleniające CO_2 opierając się na różnych technikach badawczych, np. XPS [155], EXAFS/XANES [71], XRD [156], EPR i TPR-H₂ [157]. Rezultatem badań nad właściwościami utleniającymi CO_2 jest propozycja różnych cykli redoksowych, w których jony Cr^{3+} lub Cr^{2+} utleniane są do jonów Cr^{3+} (jeśli zredukowane jony to Cr^{2+}), Cr^{5+} bądź Cr^{6+} . Pomimo różnic w proponowanych stopniach utlenienia chromu zredukowanego i utlenionego, cechą wspólną wszystkich prac jest wykazanie bardzo słabych właściwości utleniających CO_2 . Analogiczne konkluzje wynikają z badań spektralnych. Podstawową zaletą zastosowanej metody badawczej jest możliwość pomiarów w warunkach reakcji – metoda *operando*, dzięki której można otrzymać informacje o rzeczywistym stopniu utlenienia chromu na powierzchni testowanego katalizatora. Przede wszystkim jest to pomocne dla katalizatorów chromowych na nośnikach krzemionkowych, w przypadku których redukcja węglowodorem/wodorem/tlenkiem węgla zachodzi zarówno do Cr^{3+} jak i Cr^{2+} o małej trwałości i dużej łatwości do utlenienia.

Ze względu na polemiczne właściwości utleniające CO2 przeprowadzono badania spektralne metodą UV-Vis DR podczas procesów stosując zróżnicowane mieszanki propanu surowcowy w molach: C₃H₈:CO₂:He=1:5:9 z ditlenkiem wegla (skład i C₃H₈:CO₂:He=1:10:4), a także dla porównania z gazem inertnym (C₃H₈:N₂:He=1:5:9). Zestawienie wszystkich widm (czas trwania procesu 240 min) przedstawiono na rysunkach 47A-C i 48A-C. Aby ułatwić analizę zmiany widm UV-Vis DR zilustrowano to w dwóch obszarach czasowych. Rysunek 47A-C przedstawia widma zarejestrowane między początkiem reakcji a 10 minutą procesu, zaś rysunki 48 A-C ilustrują widma odnotowane w trakcie reakcji pomiędzy 10 a 240 minutą procesu.

Analogicznie, jak w przypadku próbki zawierającej 3% mas. Cr w każdym kolejnym przypadku redukcja ma miejsce w ciągu pierwszej minuty procesu. W kolejnych minutach procesu zauważa się nieznaczne zmiany widm w całym badanym zakresie długości fal (Rys. 47 A-C). Redukcja jonów Cr^{6+} następuje niezależnie od składu surowca. Aczkolwiek, dokładna analiza widm po 10 minutach od startu procesu pokazuje minimalne różnice widm, będące głównie dostrzegalne w zakresie odpowiadającym przejściom elektronowym z

przeniesieniem ładunku $O^{2-} \rightarrow Cr^{6+}$ (Rys. 49 A). Może to świadczyć o subtelnych różnicach w stopniu utlenienia jonów chromowych na powierzchni katalizatora. Z kolei, analiza zakresu charakterystycznego dla przejść elektronowych typu d-d jonów Cr³⁺ i Cr²⁺ nie wykazuje znaczącego zróżnicowania w ich dystrybucji. Należy jednakże zaznaczyć, iż w przypadku układów chromowych intensywność pasm charakterystycznych dla przejść typu d-d jest zdecydowanie mniejsza aniżeli dla przejść z przeniesieniem ładunku. Metoda UV-Vis DR umożliwia zatem uchwycić zmiany stężenia jonów Cr⁶⁺ przy zdecydowanie mniejszych zawartościach niż w przypadku jonów Cr^{2+} i Cr^{3+} . Dodatkowo, maksima charakterystyczne dla jonów Cr²⁺ i Cr³⁺ usytuowane są blisko siebie, w wyniku czego subtelne zmiany stężenia wspomnianych jonów nie są łatwo dostrzegalne. Z kolei, rejestracja widm między 10 a 240 min. procesu pokazuje sukcesywne zmiany intensywności tła mające miejsce w całym analizowanym zakresie (Rys. 48 A-C). Jest to wynikiem powstawania depozytu weglowego zaciemniającego próbki, a objawiającego się rosnącą intensywnością tła. Obecność depozytu węglowego efektywnie limituje możliwości techniki UV-Vis DR do obserwacji zmian stopnia zakoksowania katalizatora. Natomiast zmiana tła wynikająca z powstania depozytu, okazuje się być pomocna do ustalenia szybkości zakoksowania katalizatora. W przypadku katalizatorów chromowych na nośnikach krzemionkowych nie zachodzi absorpcja promieniowania w zakresie 1000-1100 nm, dlatego też wspomniany zakres można zastosować do pomiaru stopnia zakoksowania katalizatora [10]. Na Rysunku 49 C przedstawiono zmierzone intensywności tła w funkcji czasu prowadzenia procesów dla różnych składów surowca. W każdym przypadku intensywność tła zmierzona przy długości 1000 nm wzrasta w funkcji czasu prowadzenia procesu. Najmniejsze zmiany zauważa się podczas procesu bez CO₂, zaś najbardziej widoczne w procesie, w którym udział ditlenku węgla w surowcu był największy.

K. Zeńczak-Tomera Badanie aktywności wybranych katalizatorów tlenkowych w procesie odwodornienia propanu do propenu w obecności ditlenku węgla



Rys. 47. Zmiany spektralne zachodzące w trakcie pierwszych 10 minut procesu odwodornienia propanu z i bez CO₂ na katalizatorze Cr5/SBA-1. Warunki reakcji: Skład surowca:
(A) C₃H₈:N₂:He=1:5:9, (B) C₃H₈:CO₂:He=1:5:9 i (C) C₃H₈:CO₂:He=1:10:4; Temperatura=550°C; Masa katalizatora 200 mg; V_{cat}.=30 cm³min⁻¹. Warunki analiz UV-Vis DR: Liczba skanów 20, czas integracji 20 ms, odległość sondy od złoża 2 mm.

Z powyższych badań wynika, iż większa ilość depozytu gromadzi się na powierzchni katalizatora w procesie z CO₂, co jest w zgodności z danymi literaturowymi [75, 139, 158]. Dowiedziono, iż w procesach odwodornienia etylobenzenu i propanu na katalizatorach Cr/SiO₂, a także Cr-MCM-41 otrzymanych różnymi metodami, większa masa depozytu odkłada się w procesach, przebiegających z dodatkiem ditlenku węgla. Jakkolwiek, wyniki te nie wskazują, iż CO₂ faworyzuje powstawanie depozytu weglowego. Jak sygnalizowano uprzednio depozyt węglowy łatwiej tworzy się z nienasyconych węglowodorów niż z nasyconych. Z tego powodu, w procesach z udziałem CO₂, w wyniku których otrzymuje się nienasycone węglowodory z wyższą wydajnością niż w procesach bez CO₂, tworzy się więcej depozytu węglowego. Wyniki testów katalitycznych prezentowane na rysunku 51B dowodzą, iż stopień konwersji propanu osiągnięty w jednakowych warunkach reakcji (V_{cał}=const, T=const, Pcal=const), ale przy innym składzie początkowym surowca, zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości CO₂. Tłumaczy to, dlaczego w badanych przypadkach szybciej następuje zaciemnienie katalizatorów w obecności CO₂. Poza tym, przedstawione wyniki dowodzą, że ditlenek węgla nieefektywnie zgazowuje depozyt weglowy gromadzacy się na katalizatorach chromowych osadzonych na nośnikach krzemionkowych. Na taką funkcję CO₂ skupiono uwagę w pracach dotyczących procesów odwodornienia lekkich alkanów z CO₂ na katalizatorach na osnowie tlenku galu [78-82, 159] i indu [84, 160].

K. Zeńczak-Tomera Badanie aktywności wybranych katalizatorów tlenkowych w procesie odwodornienia propanu do propenu w obecności ditlenku węgla



Rys. 48. Widma zarejestrowane pomiędzy 10 i 240 min. prowadzenia procesu odwodornienia propanu z i bez CO₂ na katalizatorze Cr5/SBA-1. Warunki reakcji i analiz UV-Vis DR jak w opisie do wcześniejszego rysunku.

K. Zeńczak-Tomera Badanie aktywności wybranych katalizatorów tlenkowych w procesie odwodornienia propanu do propenu w obecności ditlenku węgla



Rys. 49. Zestawienie wyników badań katalitycznych i pomiarów spektralnych uzyskanych w procesie odwodornienia propanu z i bez CO_2 na katalizatorze Cr5/SBA-1 w temperaturze 550°C.

W przypadku katalizatorów na osnowie chromu dowiedziono, iż zgazowanie depozytu węglowego jest skuteczne w temperaturach powyżej 900°C, jednakże odwodornienie alkanów z CO₂ nie jest prowadzone w takich warunkach [88].

11.4.5. Badania składu chemicznego i fazowego katalizatorów po procesach oraz regeneracjach (tekstura, skład fazowy i chemiczny)

11.4.5.1.Tekstura, struktura i skład fazowy katalizatorów po procesie odwodornienia propanu z i bez CO₂

Dla katalizatora Cr5/SBA-1, który testowano w większości badań katalitycznych i spektralnych techniką UV-Vis DR wykonano dodatkowe badania sorpcyjne i spektralne próbek po wybranych procesach z i bez CO_2 .

Rysunek 50 ilustruje izotermy niskotemperaturowej adsorpcji-desorpcji azotu, a także właściwe im funkcje rozkładu objętości porów otrzymane dla katalizatora Cr5/SBA-1 po procesie odwodornienia propanu bez CO₂, jak również w obecności mieszanek z CO₂ w temperaturze 550°C po 4 godzinach. Okazuje się, iż kształty izoterm adsorpcji-desorpcji azotu dla badanych katalizatorów po procesach są podobne. Według klasyfikacji UPAC izotermy charakterystyczne dla materiałów z rodziny SBA-1 przyporządkowuje się do typu IV [91]. W każdym przypadku krzywe przedstawiające zmiany objętości porów w funkcji wielkości porów znajdują się w wąskim zakresie między 2 a 4 nm.

Tabela 16 podsumowuje wyznaczone powierzchnie właściwe metodą BET i objętości porów mierzone przy P/Po=0,98. Zauważa się zależność pomiędzy zawartością CO₂ w surowcu a redukcją parametrów teksturalnych katalizatora. Powierzchnia właściwa jak i objętość porów maleją wraz ze wzrostem zawartości CO₂ w surowcu – może to być związane ze stopniem zakoksowania katalizatora.

W części dotyczącej badań UV-Vis DR wspomniano, iż wraz ze wzrostem zawartości CO₂ w surowcu zwiększa się sukcesywnie przereagowanie propanu do propenu – alkenu o znacznej reaktywności, z którego w reakcjach następczych z łatwością powstaje depozyt węglowy. Badając mieszaniny surowców (propan, CO₂) zauważono, iż stopień przereagowania propanu do propenu rośnie ze wzrostem zawartości CO₂ w surowcu, w rezultacie czego wzrasta także zakoksowanie katalizatora, co w odniesieniu do przeprowadzonych badań sorpcyjnych przekłada się na redukcję powierzchni właściwej oraz objętości porów katalizatora.



Rys. 50. Izotermy adsorpcji azotu w temperaturze -196 °C oraz funkcje rozkładu objętości porów dla katalizatora Cr5/SBA-1 po procesie odwodornienia z i bez CO₂. Pełne symbole - izoterma adsorpcji; Symbole niewypełnione - izoterma desorpcji. Po procesie prowadzonym przez 4 godziny z użyciem surowca o składzie molowym CO₂:C₃H₈:He = 10:1:4 (\bigcirc),5:1:9 (\bigtriangleup) i 0:1:14 (\square) w temp. 550°C.

Tabela 16. Wyniki badań sorpcyjnych dla katalizatorów po procesie odwodornienia propanu do propenu z i bez CO₂.

Skład surowca CO ₂ :C ₃ H ₈ :He	$S_{\text{BET}} (m^2 \cdot g^{-1})$	Objętość porów(cm ³ ·g ⁻¹)	Redukcja S _{BET} ^b (%)
0:1:14	733	0,38	23,8
5:1:9	711	0,37	26,2
10:1:4	690	0,35	28,4

^a Warunki reakcji w opisie do Rysunku **49** 21.

^b Obliczona względem świeżego katalizatora Cr5/SBA-1 dla którego S_{BET}=963 m²·g⁻¹.

Rysunek 51 ilustruje dyfraktogramy zarejestrowane dla katalizatora Cr5/SBA-1 po procesie odwodornienia propanu z i bez CO₂ prowadzonych w temperaturze 550°C przez 4 godziny. Wyniki pokazują, iż kształt oraz intensywności refleksów w zakresie niskich kątów (Rys. 51 A i B) nie różnią się. Świadczy to tym, iż skład surowca nie wpływa na stabilność struktury mezoporowatej. Przemian tego typu można by oczekiwać przede wszystkim w przypadku procesu odwodornienia w obecności CO₂, w którym jednym z produktów jest para wodna, która jak uprzednio zauważono, może brać udział w częściowej degradacji nośnika mezoporowatego. Ponadto, w zakresie kątów 2Theta=6-70° nie dostrzeżono żadnych refleksów związanych, np. z obecnością α -Cr₂O₃, co świadczyłoby o migracji powierzchniowej form oksochromowych (Rys. 51 C i D).



Rys. 51. Dyfraktogramy zarejestrowane w zakresie kątów 2Theta=1-6° (A i B) oraz 2Theta=6-70° (C i D) dla katalizatoraCr5/SBA-1 po procesie odwodornienia z (A i C) i bez CO₂ (B i D), który prowadzono przez 4 godziny w temperaturze 550°C.

11.4.5.2.Skład chemiczny katalizatorów po procesach odwodornienia propanu z i bez CO₂

W dalszym etapie katalizator Cr5/SBA-1 po procesie odwodornienia propanu z i bez CO₂ poddano charakterystyce wybranymi metodami spektroskopowymi. Badania te miały na celu ustalenie różnic w składzie chemicznym katalizatorów wynikających z obecności CO₂. Poza tym, badania ramanowskie pozwoliły uzyskać dodatkowe informacje o strukturze depozytu węglowego tworzącego się w obu procesach.

Na rysunku 52 zaprezentowano widma zarejestrowane na mikroskopie ramanowskim zaopatrzonym w laser o linii wzbudzającej 785 nm. Na każde widmo przypada 9 akumulacji. Aby dokonać rejestracji wybrano powierzchnię ziarna i zarejestrowano widmo przy mocy lasera 5 mW (Rys. 52 A), a w następnej kolejności przy mocy lasera 50 mW (Rys. 52 B). Przy zastosowaniu mniejszej mocy lasera na widmach zauważalne są dwa piki usytuowane przy 1340 i 1595 cm⁻¹. Ich występowanie sugeruje, iż powierzchnię ziaren pokrywa depozyt węglowy [161]. W każdym z rozważanych przypadków depozyt węglowy występuje

w formie amorficznej i częściowo zgrafityzowanej. Zmiana mocy lasera na 50 mW powoduje wypalenie depozytu na powietrzu (na obrazie mikroskopowym dostrzega się zdecydowanie jasną plamę, zanikają pasma pochodzące od depozytu), powstają zaś pasma dowodzące obecności grup chromylowych przy 980 cm⁻¹ [130], a także pasmo o nieznacznej intensywności przy 545 cm⁻¹, mogące wskazywać na obecność nanokrystalicznego Cr_2O_3 (analogicznie jak obecność pasma przy 602 cm⁻¹) [142]. Nie dostrzega się w dyfraktogramach (Rys. 51 C i D) pasm właściwych dla Cr_2O_3 . Jest to prawdopodobnie wynikiem dużego stopnia jego rozdrobnienia.



Rys. 52. Widma ramanowskie zarejestrowane dla katalizatora Cr5/SBA-1 po procesie odwodornienia propanu przeprowadzonym bez (a) i w obecności CO₂ (b) przez 4 h w temperaturze 550°C. Widma zarejestrowano przy dwóch mocach lasera: 5 mW (A) i 50 mW (B).

Obecność nanokrystalicznego Cr₂O₃ w próbkach po obu procesach potwierdza także analiza widm EPR (Rys. 53). W widmach zrejestrowanych dla katalizatora po procesie odwodornienia propanu z i bez CO₂ dostrzega się szeroki sygnał β (Δ H=750 G, g=1,97), który pochodzi od nanokrystalicznego Cr₂O₃. Dodatkowo, zaobserwowano również sygnał γ o niewielkiej intensywności usytuowany w każdym przypadku przy wartości czynnika g=1,998. Zauważa się, iż intensywność sygnału γ na widmie dla katalizatora Cr5/SBA-1 po procesie odwodornienia propanu z CO₂ jest większa aniżeli w podobnym procesie, który prowadzono bez CO₂. Analogicznej prawidłowości dowiódł Ge i współautorzy [157] jeśli

chodzi o katalizatory Cr/SiO₂. Opierając się na wspomnianych wyżej badaniach, potwierdza to utleniające właściwości CO₂, którego obecność w mieszaninie reakcyjnej umożliwia otrzymać wyższy stopień utlenienia powierzchni (większą zawartość Cr⁵⁺) katalizatora niż w procesie odwodornienia realizowanego bez udziału CO₂.





11.4.5.3. Tekstura i redukowalność katalizatorów regenerowanychstabilność pracy w cyklach

Jedną z głównych wad materiałów mezoporowatych jest mniejsza w odniesieniu do tradycyjnych krzemionek trwałość hydrotermalna [162]. Obserwuje się, iż wysoka temperatura oraz obecność pary wodnej sprzyja częściowej degradacji struktury porowatej, skutkiem czego jest choćby zmniejszenie powierzchni właściwej. Nie bez znaczenia dla struktury jest również potrzeba okresowej regeneracji za pomocą wypalania depozytu węglowego. Niestety, wiąże się to z miejscowymi przegrzaniami katalizatorów, będącymi konsekwencją silnie egzotermicznego efektu wypalania depozytu – szoki temperaturowe. Aby zbadać zmiany tekstury i redukowalności katalizatora Cr5/SBA-1 przeprowadzono proces cykliczny, składający się trzech etapów: reakcja/regeneracja/przemywanie. Zrealizowano cztery cykle, zaś po ostatnim cyklu reutleniony katalizator powietrzem poddano badaniom metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu, a także sprawdzono liczbę redukowalnych centrów chromowych metodą TPR-H₂. Otrzymane stopnie konwersji propanu w

następujących po sobie cyklach zestawiono na rysunku 54, natomiast wyniki badań fizykochemicznych katalizatora po regeneracji powietrzem po czwartym cyklu przedstawiono na rysunku 55 A i B.



Rys. 54. Zmiana stopnia konwersji w czterech cyklach pracy katalizatora Cr5/SBA-1 poprzedzonych krótkimi cyklami regeneracji i przemywania zregenerowanego katalizatora gazem inertnym. Warunki prowadzenia procesu: Temperatura=550 °C; Masa katalizatora 200 mg; C₃H₈:CO₂:He=1:5:9; V_{cat}.=30 cm³min⁻¹; Warunki regeneracji: Temperatura=550°C; Powietrze, długość regeneracji 15 min., V_{cat}.=30 cm³min⁻¹. Warunki przemywania gazem inertnym: Temperatura=550°C; hel, długość przemywania 15 min., V_{cat}.=30 cm³min⁻¹.

Podczas etapu procesu odwodornienia propanu w obecności ditlenku węgla, katalizator ulega dezaktywacji w każdym cyklu. Stopień konwersji propanu maleje w funkcji czasu prowadzenia procesu. Podstawową przyczyną dezaktywacji katalizatora w trakcie tego etapu jest gromadzenie się depozytu węglowego na jego powierzchni. Aby usunąć depozyt po 4-godzinnym procesie odwodornienia propanu z CO₂ katalizator regenerowano powietrzem w temperaturze 550°C. Celem tej czynności było także reutlenienie zredukowanych centrów chromowych. Zauważono, że nawet krótka 15 minutowa regeneracja umożliwia właściwie całkowite odzyskanie początkowej aktywności katalizatora. Aczkolwiek, dokładna analiza wyników badań katalitycznych sugeruje, iż w następujących po sobie cyklach mają miejsce niewielkie zmiany aktywności, które nie znikają w etapie regeneracji. Obserwuje się, że stopnie konwersji propanu zmierzone w jednakowych czasach maleją o blisko 1-3%.

Jest to szczególnie zauważalne w czwartym cyklu procesu, w którym zaobserwowano największe zmiany stopnia konwersji. Analogiczne zachowanie w cyklach praca/regeneracja/przemywanie prezentuje katalizator Cr-SBA-1 otrzymany na drodze syntezy bezpośredniej, a także katalizator Cr5/MCM-41 [70, 163].

Rysunek 55 przedstawia porównanie izoterm adsorpcji-desorpcji azotu uzyskanych dla katalizatora kalcynowanego i regenerowanego powietrzem. Można zauważyć, iż po czterech cyklach obecne są nieznaczne zmiany w kształcie izoterm i rozkładzie porów. Powierzchnia właściwa dla katalizatora zregenerowanego po ostatnim cyklu wynosi 915 m²g⁻¹ i jest mniejsza o blisko 5 % względem katalizatora kalcynowanego. Świadczy to o dużej stabilności pracy katalizatora Cr5/SBA-1.



Rys. 55. Porównanie izoterm adsorpcji-desorpcji azotu (A) i krzywych TPR-H₂ (B) katalizatora świeżego (kolor czarny) i po czterech cyklach pracy/regeneracji/przedmuch (kolor zielony). Warunki TPR-H₂ w opisie do wcześniejszego rysunku.

Także w nieznacznym stopniu ulega zmianie liczba redukowalnych centrów chromowych. Zestawienie krzywych temperaturowo programowanej redukcji pozwala zauważyć niewielkie różnice między kalcynowanym i regenerowanym katalizatorem (Rys. 55 B). Analiza ilościowa krzywych TPR dowiodła, iż po czterech cyklach liczba redukowalych centrów chromowych zmalała o 8%, natomiast w przypadku katalizatorów Cr5/MCM-41 dla jednakowej liczby cykli liczba redukowalnych centrów zmniejszyła się aż o 40 % [164].

Reasumując, katalizator Cr5/SBA-1 ulega niewielkim zmianom strukturalnym, jak również chemicznym podczas cykli praca/regeneracja/przemywanie. Jak wyżej dowiedziono nieznaczna dezaktywacja nieodwracalna jest wynikiem zmniejszenia się liczby

redukowalnych centrów chromowych, warunkujących aktywność katalityczną w procesie odwodornienia propanu do propenu w obecności CO_2 .

12. Wnioski końcowe

Otrzymane wyniki badań pozwalają wysnuć niżej sformułowane wnioski odnoszące się do procesu odwodornienia propanu do propenu w obecności CO₂:

- Metoda impregnacji pierwszej wilgotności pozwala otrzymać aktywne i selektywne mezoporowate katalizatory w procesie odwodornienia propanu do propenu w obecności CO₂. Dla serii katalizatorów Crx/SBA-1 największy stopień przereagowania propanu otrzymano przy całkowitej zawartości chromu 5-7% mas. Na przykład, w temperaturze 550°C przy stopniu konwersji propanu 37,5% i selektywności do propenu 87,4%, propen otrzymano z wydajnością sięgającą 34%.
- Wykazano, iż wysoka aktywność układów katalitycznych na osnowie tlenku chromu wiąże się z liczbą redukowalnych jonów chromowych, których stężenie zwiększa się wraz ze wzrostem powierzchni właściwej nośnika.
- Dowiedziono, że w obecności CO₂ propen otrzymuje się zarówno na drodze utleniającego jaki nieutleniającego odwodornienia propanu. Schemat przedstawiono poniżej z dodatkowym uwzględnieniem typu centrów chromowych biorących udział w każdej ze ścieżek.



• Użycie mezoporowatej krzemionki typu SBA-1 umożliwia otrzymanie kilkukrotnie większego stężenia aktywnych centrów Cr redoksowych niż w przypadku

tradycyjnych nośników krzemionkowych, dzięki czemu materiał ten jest niezwykle użyteczny jako nośnik.

- Z pomocą badań spektralnych prowadzonych podczas regeneracji czystym CO₂ zredukowanych katalizatorów chromowych wykazano utleniające właściwości CO₂. Udowodniono, iż CO₂ utlenia jony Cr²⁺ do jonów Cr³⁺ i Cr⁶⁺.
- Dowiedziono znacznej stabilności pracy katalizatorów Crx/SBA-1. Wykazano, że po czterech cyklach 4 godzinnych mają miejsce niewielkie zmiany we właściwościach katalitycznych, które są efektem zmian w strukturze nośnika krzemionkowego oraz zmniejszenia liczby redukowalnych centrów chromowych.
- Monitorowanie stopnia utlenienia i zakoksowania katalizatora podczas procesu może być użyteczne do śledzenia i kontroli zachowania się katalizatorów (nie tylko chromowych) w reaktorach laboratoryjnych i przemysłowych. Dużą zaletą metody jest niska cena, małe wymiary aparatu, a także nieskomplikowany montaż sondy w reaktorze o dowolnej wielkości.
- Metoda temperaturowo programowanej redukcji sprzężonej z techniką UV-Vis DRS umożliwia jakościowo i ilościowo monitorować zmiany stopnia utleniania wybranych tlenkowych materiałów (jeśli zmianie zabarwienia towarzyszy zmiana stopnia utlenienia) podczas redukcji. Metoda ma ta zalety obu technik.

13. Literatura

- S. Yusuf, L. Neal, V. Haribal, M. Baldwin, H. H. Lamb, F. Li, *Appl. Catal. B.* 2018, 232, 77.
- [2] J.J. Sattler, J, Ruiz-Martinez, E. Santillan-Jimenez, B. M. Weckhuysen, *Chem. Rev.* 2014, 114, 20, 10613.
- [3] S. Han, T. Otroshechenko, D. Zhao, H. Lund, N. Rockstroh, T.H. Vuong, J. Rabeah, U. Rodemerck, D. Linke, M. Gao, G. Jiang, E.V. Kondratenko, *Appl. Catal. A. Gen.* 2020, 590, 117350.
- [4] Y.Dai, J. Gu, S.Tian, Y.Wu, J. Chen, F. Li, Y. Du, L. Peng, W. Ding, Y. Yang, J Catal. 2020, 381, 482.
- [5] K. Searles, K. W. Chan, J. A. Mendes Burak, D. Zemlyanov, O. Safonova, C. Copéret, J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 11670.
- [6] M.M. Bhasin, J.H. McCain, B.V. Vora, T. Imai, P.R. Pujadó, Appl. Catal. A. Gen. 2001, 221, 397.
- [7] K. Nakagawa, Ch. Kajita, Y. Ide, M. Okamura, Sh. Kato, H. Kasuya, N. Ikenaga, T. Kobayashi, T. Suzuki, *Catal. Lett.* 2000, 64, 215.
- [8] P. Michorczyk, J. Ogonowski, *Czasopismo Techniczne* 2002, 3-Ch, 99, 41.
- [9] X. Zhang, Y. Yue, Z. Gao, *Catal. Lett.* **2002**, 83/1-2, 19.
- [10] I. Takahara, W.C. Chang, N. Mimmura, M. Saito, Catal. Today 1998, 45, 55.
- [11] P. Michorczyk, J. Ogonowski, React. Kinet. Catal. Lett. 2007, 92/1, 61.
- [12] Y.P. Khalil, Propylene in Demand: Roadblocks and Opportunities. 2015. https://insights.globalspec.com/article/473/propylene-in-demand-roadblocks-andopportunities (dostępny online 20 April 2020).
- [13] S. Rebsdat, D. Mayer, Ethylene Glycol. Ullmann's Encycl. Ind. Chem. 2012
- [14] P.T. Bai, V. Manokaran, P.S. Saiprasad, S. Srinath, *Catalyst. Procedia Eng.* 2015, 127, 1338.
- [15] S.N. Khadzhiev, N.Y. Usachev, I.M. Gerzeliev, E.P. Belanova, V.P. Kalinin,
 V.V. Kharlamov, A.V. Kazakov, S.A. Kanaev, T.S. Starostina, A.Y. Popov, *Pet. Chem.* 2015, 55, 651.
- [16] I.A. Bakare, S.A. Mohamed, S. Al-Ghamdi, S.A. Razzak, M.M. Hossain, H.I. de Lasa, *Chem. Eng. J.* 2015, 278, 207.
- [17] Z. Zhai, X. Wang, R. Licht, A.T. Bell, J. Catal. 2015, 325, 87.
- [18] H. Zea, Aust. J. Basic Appl. Sci. 2015, 9, 78.
- [19] K.J. Caspary, H. Gehrke, M. Heinritz-Adrian, M. Schwefer, rozdział 14.6. Dehydrogenation of alkanes, 1997, 3206-3209, w G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, VCH Verlagsgesellschaft mbH.
- [20] M.L. Rodriguez, D.E. Ardissone, E. Heracleous, A. A. Lemonidou, E.Lopez, M.N. Pedernera, D.O. Borio, *Catal. Today* 2010, 157, 303.
- [21] J. Haber, rozdział 14.11. Selective Oxidantions 1997, 3359-3689, w G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, VCH Verlagsgesellschaft mbH.
- [22] S. Albonetti, F. Cavani, F. Trifiro, Catal. Rev. -Sci. Eng. 1996, 38, 413.

- [23] J. Ogonowski, Studium nad utleniającym odwodornieniem niektórych wybranych węglowodorów alifatycznych i alkiloaromatycznych, 1990, Politechnika Krakowska, Kraków.
- [24] J. Ogonowski, E. Skrzyńska, Catal. Lett. 2008, 124, 52.
- [25] Sh. Wang, Z.H. Zhu, Energy&Fuels 2004, 18, 1126.
- [26] F. Cabrera, D. Ardissone, O.F. Gorritz, Catal. Today 2008, 133-135, 800.
- [27] P. Michorczyk, J. Ogonowski, React. Kinet. Ctal. Lett. 2003, 78/1, 41.
- [28] P. Michorczyk, J. Ogonowski, Czasopismo Techniczne PK 2005, 7-Ch, 87.
- [29] J. Ogonowski, E. Skrzyńska, Czasopismo Techniczne PK 2007, 1-Ch, 117.
- [30] N. Mimura, M. Saito, Catal. Today 2000, 55, 173.
- [31] A. Sun, Z. Qin, Sh. Chen, J. Wang, J. Mol. Catal. 2004, 210, 189.
- [32] C.D. Keeling, T.P. Whorf, Atmospheric CO₂ records from sites in the SiO air sampling network in Trends: A Compedium od Data on Global Change, Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory US. Department of Energy Oak Ridge TN, USA 2005.
- [33] J.S. Lindsey, Carbon Dioxide, McGraw-Hill Encyclopedia of Chemistry second ed. 1993, 157-159, McGraw-Hill, New York.
- [34] R. Pierantozzi, Carbon Dioxide, w Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 1993, 5, 35-53, John Wiley and Sons New York
- [35] A. Smoliński, J. Świądrowski, N. Howaniec, *Research Reports Mining and Environment* **2009**, 3, 85.
- [36] S. Taczanowski, Polityka Energetyczna 2008, 11, 499.
- [37] M. Lachowska, Inz. Chem. Proces. 2001, 23, 3D, 863.
- [38] S.I. Fujita, S. Moribe, Y. Kanamori, M. Kakudate, N. Takezawa, Appl. Catal. 2001, 208, 121.
- [39] Y. Choi, K. Futagami, T. Fujitani, J. Nakamura, Appl. Catal. 2001, 208, 163.
- [40] F.J., Martin, W.L. Kubic, Green Freedom. A Concept for Producing Carbon-Neutral Synthetic Fuels and Chemicals (Patent Pending) Los Alamos, 2007, https://bioage.typepad.com/greencarcongress/docs/GreenFreedom.pdf dostępne on line 20 kwiecień 2020
- [41] J. Dubiński, J. Wachowicz, A. Koteras, Górnictwo i Geologia 2010, 5, 1, 5.
- [42] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, Catal. Rev. Sci. Eng. 1999, 41, 1.
- [43] M. Hishida, Energy Convers. Manag. 1997, 38, 1365.
- [44] M. Nowosielska, W.K. Jóźwiak, J.M. Rynkowski, Przemysl Chem. 2003, nr 8-9, 744.
- [45] Putting CO₂ to Use, Creating value from emissions, Iea raport September 2019, https://iea.blob.core.windows.net/assets/50652405-26db-4c41-82dcc23657893059/Putting CO2 to Use.pdf dostępny on line 20 stycznia 2021.
- [46] S. Kowalak, K. Stawiński, Wiad. Chem. 2000, 54, 817.
- [47] K. Lan, D. Zhao, Nano Lett. 2022, 22, 8, 3177.
- [48] J. Wei, Z. Sun, W. Luo, Y. Li, A. A. Elzatahry, A. Al-Enizi, Y. Deng, D. Zhao J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 5, 1706.
- [49] A. Vinu, T. Mori, K. Ariga, Sci Technol Adv Mater 2006, 7, 753, 771.

- [50] J.C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, S.B. McCullen, S.D. Hellring, J.S. Beck, J.L. Schlenker, D.H. Olson, E.W. Sheppard, *Chem. Mater* 1994, 6, 2317.
- [51] M. Dubois, T. Gulik-Krzywicki, B. Cabane, Langumir 1993, 673.
- [52] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 20, 3216.
- [53] S. Biz, M. Occelli, Catal Rev.-Sci Eng 1998, 40, 329.
- [54] U. Ciesla, F. Schuth, Microporous Mesoporous Mater 2007, 102, 70.
- [55] P. Selvam, S.K. Bhatia, C.G. Sonwane, Ind. Eng. Chem. Res. 2001, 40, 3237.
- [56] A. Monnierl, F. Schuthl. Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnarnurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B.F. Chmelka, *Science*, **1993**, 261, 1299.
- [57] K. Zeńczak, praca dyplomowa magisterska, Politechnika Krakowska, 2009.
- [58] P. Behrens, A. Glaue, C. Haggenmüller, G. Schechner, Solid State Ionics, **1997**, 255, 101.
- [59] D. Zhao, J. Sun, Q. Li, G.D. Stucky, Chem. Mater. 2000, 12, 275.
- [60] K.K. Kang, H.-K. Rhee, Microporous and Macroporous Mater. 2005, 84, 34.
- [61] M. Yada, H. Hiyoshi, K. Ohe, M. Machida, T. Kijima, Inorg. Chem. 1997, 36, 24, 5565.
- [62] J. Yuan, S. Yao, P. Poulin, Chapter 1 Dielectric Constant of Polymer Composites and the Routes to High-k or Low-k Nanocomposite Materials 2016, 3-27, in X. Huang, C. Zhi, Polymer Nanocomposites Springer International Publishing Switzerland.
- [63] L.T.Gibson, Chem Soc Rev 2014, 43, 15, 5163.
- [64] M. Kruk, M. Jaroniec, C. Ko, R. Ryoo, Chem. Mater 2000, 12, 1961.
- [65] S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Oshuna, O. Terasaki, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 10712.
- [66] J. Choma, M. Jaroniec, M. Kloske, A. Zawiślak, Ochrona Środowiska 2008, 30, 2, 3.
- [67] L. Liu, H. Li, Y. Zhang, Catal. Commun. 2007, 8, 565.
- [68] M. Botavina, G. Martra, Y. Agafonov, N. Gaidai, N. Nekrasov, D. Trushin, S. Coluccia, A. Lapidus, *Appl. Catal. A: Gen.* 2008, 347, 126.
- [69] P. Michorczyk, J. Ogonowski, P. Kustrowski, L. Chmielarz, Appl. Catal. A: Gen. 2008, 349, 62.
- [70] P. Michorczyk, J. Ogonowski, M. Niemczyk, Appl. Catal. A: Gen. 2010, 374, 142.
- [71] Y. Wang, Y. Ohishi, T. Shishido, Q. Zhang, W. Yang, Q. Guo, H. Wan, K. Takehira, J. Catal. 2003, 220, 347.
- [72] I. Takahara, M. Saito, Chem. Lett. 1996, 973.
- [73] K. Nakagawa, C. Kajita, N. Ikenaga, M. Nishitani-Gamo, T. Ando, T. Suzuki, *Catal. Today* 2003, 84, 149.
- [74] Y. Wang, Y. Ohishi, T. Shishido, Q. Hang, K. Takehira, Stud. Surf. Sci. Catal. 2003, 146, 725.
- [75] K. Takehira, Y. Ohishi, T. Shishido, T. Kawabata, K. Takaki, Q. Zhang, Y. Wang, J. Catal. 2004, 224, 404.
- [76] M. Kocon, P. Michorczyk, J. Ogonowski, Catal. Lett. 2005, 101, 53.
- [77] D. Fox, E. Lee, M.-H. Rei, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1972, 11, 444.
- [78] P. Michorczyk, J. Ogonowski, Appl. Catal. A: Gen. 2003, 251, 425.

- [79] B. Zheng, W. Hua, Y. Yue, Z. Gao, J. Catal. 2005, 232, 143.
- [80] B. Xu, B. Zheng, W. Hua, Y. Yue, Z. Gao, J. Catal. 2006, 239, 470.
- [81] M. Chen, J. Xu, Y.M. Liu, Y. Cao, H.Y. He, J.H. Zhuang, K.N. Fan, *Catal. Lett.* 2008, 124, 369.
- [82] M. Chen, J. Xu, F.Z. Su, Y.M. Liu, Y. Cao, H.Y. He, K.N. Fan, J. Catal. 2008, 256, 293.
- [83] H. Li, Y. Yue, C. Miao, Z.Xie, W. Hua, Z. Gao, Catal. Commun. 2007, 8, 1317.
- [84] Y. Ren, F. Zhang, W. Hua, Y. Yue, Z. Gao, Catal. Today 2009, 148, 316.
- [85] P. Michorczyk, P. Kustrowski, L. Chmielarz, J. Ogonowski, *React. Kinet. Catal. Lett.* 2004, 82, 121.
- [86] I. Takahara, M. Saito, M. Inaba, K. Murata, Catal. Lett. 2005, 102, 201.
- [87] J. Ogonowski, E. Skrzynska, Catal. Lett. 2008, 124, 52.
- [88] M. Chen, J. Xu, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan, J.-H. Zhuang, J. Catal. 2010, 272, 101.
- [89] M. Chen, J. Xu, Y.-M. Liu, Y. Cao, H.-Y. He, J.-H. Zhuang, Appl. Catal. A: Gen. 2010, 377, 35.
- [90] O. Krylov, A. Mamedov, S. Mirzabekova, Catal. Today 1995, 24, 371.
- [91] O. Krylov, A. Mamedov, S. Mirzabekova, Ind. Eng. Chem. Res. 1995, 34, 474.
- [92] B.M. Weckhuysen, D.E. Keller, *Catal. Today* **2003**, 78, 25.
- [93] O.V. Klimov, M.A. Fedotov, A.N. Startsev, J. Catal. 1993, 139, 142.
- [94] M. Baltes, P. Van Der Voort, O. Collart, E.F. Vansant, J. Porous Mater. 1998, 5, 357.
- [95] M. Baltes, O. Collart, P. Van Der Voort, E.F. Vansant, Langmuir 1999, 15, 5841.
- [96] P. Van Der Voort, M. Baltes, E.F. Vansant, Catal. Today 2001, 68, 121.
- [97] V.I. Marshneva, E.M. Slavisnkaya, O.V. Kalinkina, G.V. Odegova, E.M. Moroz, G.V. Lavrova, A.N. Salanov, J. Catal. 1995, 155, 171.
- [98] K. Inumaru, T. Okuhara, M. Misono, J. Phys. Chem. 1991, 95, 4826.
- [99] K. Inumaru, M. Misono, T. Okuhara, Appl. Catal. A: Gen. 1997, 149, 133.
- [100] G. Centi, D. Pinelli, F. Trifiro, D. Ghoussoub, M. Guelton, L. Gengembre, J. Catal. 1991, 130, 238.
- [101] V.P. Prasadam, N. Bahlawane, F. Mattelaer, G. Rampelberg, C. Detavernier, L. Fang, Y. Jiang, K. Martens, I.P. Parkine, I. Papakonstantinou, *Mater. Today Chem.* 2019, 12, 396.
- [102] R. Bulánek, P. Čičimane, H. Shen-Yang, P. Knotek, L. Čapek, M. Sentička, App. Catal. A. Gen. 2012, 415-416, 29.
- [103] A. Hakuli, M. Harlin, L. Backman, O. Krause, J. Catal. 1999, 184, 349.
- [104] G. Wang, L. Zhang, J. Deng, H. Dai, H. He, Ch. Tong Au, Appl. Catal. A: Gen. 2009, 355, 192.
- [105] D.S. Kim, J.-M. Tatibouet, I. Wachs, J. Catal. 1992, 136, 209.
- [106] W. Józwiak, W. Ignaczek, D. Dominiak, T. Maniecki, Appl. Catal. A: Gen. 2004, 258, 33.
- [107] W. Jóźwiak, I. Dalla Lana, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997, 93, 2583.
- [108] J. Kim, R. Ryoo, Chem. Mater. 1999, 11, 487.
- [109] M. Kruk, M. Jaroniec, R. Ryoo, J. Kim, Chem. Mater. 1999, 2568.
- [110] B. Grzbowska, J. Słoczynski, R. Grabowski, K. Wcisło, A. Kozłowska, J. Stoch, J. Zielinski, J. Catal. 1998, 178, 687.

- [111] S. De Rossi, M. Casaletto, G. Ferraris, A. Cimino, G. Minelli, *Appl. Catal. A: Gen.* 1998, 167, 257.
- [112] B. Weckhuysen, R. Schoonheydt, Catal. Today 1999, 51, 223.
- [113] J. Deren, J. Haber, J. Słoczynski, Chem. Anal. 1961, 6, 659.
- [114] B. Grzybowska-Swierkosz, Elementy katalizy heterogenicznej, 1993, PWN.
- [115] H. López, A. Martinez, Catal. Lett. 2002, 83, 37.
- [116] D. Ruddy, N. Ohler, A. Bell, T.D. Tilley, J. Catal. 2006, 238, 277.
- [117] L. Čapek, R. Bulánek, J. Adam, L. Smolkáová, H. Sheng-Yang, P. Čičmanec, Catal Today 2009, 141, 282.
- [118] L. Čapek, J. Adam, T. Grygar, R. Bulánek, L. Vradman, G. Košová-Kučerová, P. Čičmanec, P. Knotek, Appl. Catal. A: Gen. 2008, 342, 99.
- [119] M.A. Bañares , M.V. Martinez-Huerta, X. Gaob, J.L.G. Fierro, I.E. Wachs, *Catal. Today*, 2000, 61, 295.
- [120] X. Gao, S.R. Bare, B.M. Weckhuysen, X. Israel, E. Wachs, J. Phys. Chem. B, 1998, 102, 10842.
- [121] M.Sugino, H.Shimada, T.Turuda, H.Miura, N.Ikenaga, T.Suzuki Appl. Catal. A: Gen, 1995, 121.
- [122] A. A. Lemonidou, L. Nalbandian, I.A. Vasalos Catal. Today 2000, 61, 333.
- [123] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. Fredrickson, B. Chmelka, G. Stucky, *Science* 1998, 279, 548.
- [124] Q. Huo, D. Margolese, G. Stucky, Chem. Mater 1996, 8, 1147.
- [125] P. Srinivasu, A. Vinu, Chem. Eur. J. 2008, 14, 3553.
- [126] V. Balasubramanian, C. Anand, R. Pal, T. Mori, W. Böhlmann, K. Ariga, A. Tyagi, A. Vinu, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2009**, 121, 18.
- [127] O. Anunziata, A. Beltramone, M. Martínez, L. López Belon, J. Colloid Interface Sci. 2007, 315, 184.
- [128] B. Weckhuysen, R. Schoonheydt, J.-M. Jehng, I. Wachs, S. Cho, R. Ryoo, S. Kijlstra, E. Poels, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1995, 91, 3245.
- [129] B. Weckhuysen, A. Verberckmoes, A. De Baets, R. Schoonheydt, J. Catal. 1997, 166, 160.
- [130] B. Weckhuysen, I. Wachs, R. Schoonheydt, Chem. Rev. 1996, 96, 3327.
- [131] A. Gaspar, J. Brito, L. Dieguez, J. Mol. Catal. A: Chem. 2003, 203, 251.
- [132] M. Vuruman, I. Wachs, D. Stufkens, A. Oskam, J. Mol. Catal. 1993, 80, 209.
- [133] L. Zhang, Y. Zhao, H. Dai, H. He, C.T. Au, Catal. Today 2008, 131, 42.
- [134] M. Cutrufello, S. De Rossi, I. Ferino, R. Monaci, E. Rombi, V. Solinas, Thermochim. *Acta* **2005**, 434, 62.
- [135] S. De Rossi, M. Casaletto, G. Ferraris, A. Cimino, G. Minelli, *Appl. Catal. A: Gen.* 1998, 167, 257.
- [136] S. Kumar, N. Hammer, M. Rønning, A. Holmen, D. Chen, J. Walmsley, G. Øye, J. Catal. 2009, 261, 116.
- [137] S. Wang, K. Murata, T. Hayakawa, S. Hamakawa, K. Suzuki, Catal. Lett. 1999, 63, 59.
- [138] N. Ikenaga, T. Tsuruda, K. Senma, T. Yamaguchi, Y. Sakurai, T. Suzuki, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 1228.

- [139] Y. Ohishi, T. Kawabata, T. Shishido, K. Takaki, Q. Zhang, Y. Wang, K. Takehira, J. Mol. Catal. A: Chem. 2005, 230, 49.
- [140] L. Zhang, Y. Zhao, H. Dai, H. He, C.T. Au, Catal. Today 2008, 131, 42.
- [141] G. Wang, L. Zhang, J. Deng, H. Dai, H. He, C-T. Au, Appl. Catal. A: Gen. 2009, 355, 192.
- [142] M. Cherian, M.S. Rao, A.M. Hirt, I. Wachs, G. Dao, J. Catal. 2002, 211, 482.
- [143] B. Grzybowska, J. Słoczyński, R. Grabowski, A. Kozłowska, J. Stoch, J. Zieliński, J. Catal. 1998, 178, 687.
- [144] X. Zhao, X. Wang, J. Mol. Catal. A: Chem. 2007, 261, 225.
- [145] M. Vuurman, I. Wachs, D. Stufkens, A. Oskam, J. Mol. Catal. 1993, 80, 209.
- [146] M. Leżańska, G. Szymański, P. Pietrzyk, Z. Sojka, J. Lercher, J. Phys. Chem. C, 2007, 111, 1830.
- [147] M. Cutrufello, S. De Rossi, I. Ferino, R. Monaci, E. Rombi, V Solinas, *Thermochim. Acta*, **2005**, 434, 62.
- [148] B. Parlitz, W. Hanke, R. Fricke, M. Richter, U. Roost, G. Öhlmann, J. Catal. 1985, 94, 24.
- [149] Ch. Kim, S. Woo, J. Mol. Catal. 1992, 73, 249.
- [150] B. Weckhuysen, A. Verberckmoes, J. Debaere, K. Ooms, I. Langhans, R. Schoonheydt J. Mol. Catal. A: Chemical 2000, 151, 115.
- [151] J. Dereń, J. Haber, J. Słoczyński, Chemia Analityczna 1961, 6, 659.
- [152] A. Bensalem, B. Weckhuysen, R. Schoonheydt, J. Phys. Chem. 1997, 101, 2824.
- [153] A. Bensalem, B. Weckhuysen, R. Schoonheydt, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1997, 93 4065.
- [154] F. Cavani, M. Koutyrev, F. Trifiro, A. Bartolini, D. Gisletti, R. Iezzi, A. Santucci, G. Del Piero, J. Catal. 1996, 178, 236.
- [155] S. Wang, K. Murata, T. Hayakawa, S. Hamakawa, K. Suzuki, *Appl. Catal. A* 2000, 196, 1.
- [156] I. Ikenaga, T. Tsuruda, K. Senma, T. Yamaguchi, Y. Sakurai, T. Suzuki, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 1228.
- [157] X. Ge, M. Zhu, J. Shen, React. Kinet. Catal. Lett. 2002, 77, 103.
- [158] A. Nijhuis, S. Tinnemans, T. Visser, B. Weckhuysen, Chem. Engin. Sci. 2004, 59, 5487.
- [159] Y. Sakurai, T. Suzaki, K. Nakagawa, N. Ikenaga, H. Aota, T. Suzuki, J. Catal. 2002, 209, 16.
- [160] P. Michorczyk, K. Góra-Marek, J. Ogonowski, Catal. Lett. 2006, 109, 195.
- [161] A. Vinu, T. Krithiga, V. Balasubramanian, A. Asthana, P. Srinivasu, T. Mori, K. Ariga, G. Ramanath, P. Ganesan, J. Phys. Chem. B 2006, 110, 11924.
- [162] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, Carbon 2005, 43,

1731 [163] P. Michorczyk, J. Ogonowski, K. Wojcieszak, *Czasopismo Techniczne*, 2009, 1-Ch, 51.

[164] A. Vinu, V. Murugesan, M. Hartmann, Chem. Mater. 2003, 15, 1385.

14. Streszczenie

Badanie aktywności wybranych katalizatorów tlenkowych w reakcji odwodornienia propanu do propenu w obecności CO₂

W niniejszej pracy badano proces katalitycznego odwodornienia propanu do propenu w obecności ditlenku wegla. Na podstawie przeglądu literaturowego wykazano, iż katalityczne odwodornienie propanu z udziałem CO₂ może stanowić interesującą alternatywę dla obecnie stosowanych metod pozyskiwania propenu. W badaniach użyto dwie serie katalizatorów. Przebadano serie katalizatorów zarówno wanadowych, jak i chromowych osadzonych na różnych krzemionkach mezoporowatych (SBA-1, SBA-15, MCM-41) oraz SiO₂. Analizowano także aktywność katalityczną modyfikowanych komercyjnej katalizatorów w wanadowych. Wszystkie badania przeprowadzono w przepływowym mikroreaktorze kwarcowym w temperaturze 600°C (V) i 550°C (Cr), dokonano również charakterystyki temperaturowej. Otrzymane katalizatory prezentowały wysoką aktywność i selektywność, jednakże najlepsze właściwości wykazywał 5VO_x/SBA-15 spośród katalizatorów wanadowych, a z serii katalizatorów chromowych Cr5/SBA-1. Wszystkie katalizatory otrzymano poprzez impregnację, metodą pierwszej wilgotności. Katalizatory poddano charakterystyce fizykochemicznej różnymi metodami (UV-Vis DRS, SBET, rozkład wielkości porów, TPR-H₂). Widma UV-Vis DRS rejestrowano in situ w trakcie reakcji odwodornienia. W każdym badanym przypadku wykazano redukcję katalizatora strumieniem propan/CO2. Na podstawie badań in situ UV-Vis DRS i TPR-H2 dowiedziono, że w warunkach procesu zredukowany katalizator nie może być reutleniony zarówno wanadowy, jak i chromowy. Rola CO₂ w procesie polega przede wszystkim na wiązaniu wodoru w reakcji RWGS.

Użycie mezoporowatej krzemionki (SBA-15, SBA-1, MCM-41) umożliwia otrzymanie kilkukrotnie większego stężenia centrów aktywnych wanadowych i chromowych niż w przypadku tradycyjnych nośników krzemionkowych, dzięki czemu materiał jest niezwykle użyteczny jako nośnik.

15. Summary

Study of the activity of selected oxide catalysts in the dehydrogenation of propane to propene in the presence of carbon dioxide

In the present work the catalytic dehydrogenation of propane to propene in the presence of carbon dioxide was investigated. On the basis of literature survey, it was shown that catalytic propane dehydrogenation to propene with CO_2 might be considered as interesting, alternative method of propene synthesis.

Two series of vanadia and chromia catalysts supported on different mesoporous silica (SBA-1, SBA-15 and MCM-41) and commercial one were studied. Some vanadia catalysts were modified by various elements and their catalytic properties were discussed.

Catalytic tests were carried out in a flow-type quartz microreactor at temperature 600°C (V) and 550°C (Cr), but also various temperatures were tested. All of catalysts present high activity and selectivity to desirable olefin, but the best properties and parameters are shown $5VO_x/SBA-15$ among vanadia catalysts and Cr5/SBA-1 from chromia catalysts series. The catalysts were obtained by incipient wetness impregnation. The catalyst were characterized physicochemically by various methods like UV-Vis DRS, S_{BET} , pore size distribution and TPR-H₂. UV-Vis spectra were recordered constantly during propane dehydrogenation process. For every investigated case, it was proved that catalyst reduction by substrates stream could be observed thanks to in situ UV-Vis DRS. Furthermore, on the base of in situ UV-Vis DRS and TPR-H₂ analyses, it was stated that reduced catalysts (vanadia or chromia) cannot be reoxidazed by mild oxidant like carbon dioxide. The main role of CO₂ in the process is connection with CO₂ with hydrogen during RWGS reaction.

The application of mesoporous silica like SBA-1, SBA-15 or MCM-41 allows to obtain higher concentration of active sites than when traditional silica supports are used. Mesoporous silica is very useful support thanks to high surface area, uniform pore size and thermal stability.