

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE

*Analýza struktury aktivních center pevných katalyzátorů na bázi niklu
v oxidativní dehydrogenaci ethanu a suchém reformování methanu*

Disertační práce

Autor práce: Ing. Martin Kout
Vedoucí práce: prof. Ing. Libor Čapek, Ph.D.

2019

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne

Martin Kout

Na tomto místě bych chtěl poděkovat vedoucímu mé disertační práce Prof. Ing. Liboru Čapkovi, Ph.D. za ochotu, čas a cenné rady, které mi poskytoval během studia a zejména při finalizaci výsledků pro sepsání předložené disertační práce. Rovněž bych mu chtěl poděkovat za zajištění zahraniční stáže ve výzkumném ústavu Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-University of Seville).

Mé poděkování patří i Ing. Lucii Smolákové, Ph.D., která mi během studia poskytla mnoho rad pro přípravu a charakterizaci katalyzátorů a ochotně se mnou diskutovala dosažené výsledky.

Dále bych chtěl poděkovat kolektivu vyučujících a studentů na katedře fyzikální chemie Univerzity Pardubice za vytvoření příjemného a přátelského prostředí.

V neposlední řadě bych chtěl poděkovat své rodině a přítelkyni, která mě po dobu studia morálně i materiálně podporovala.

Anotace

Hlavním cílem disertační práce je (i) objasnění typů Ni-částic přítomných v Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorech, které jsou aktivní a stabilní v oxidativní dehydrogenaci ethanu a suchém reformování methanu a (ii) vysvětlení vlivu Ce jakožto promotoru na katalytické chování Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorů.

Disertační práce popisuje přípravu nanosených Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorů s rozdílnou distribucí Ni-částic. Pro účely přípravy Ni-katalyzátorů s rozdílnou distribucí Ni-částic byly použity různé postupy příprav, a to využití různých prekurzorů Ni-částic, odlišné teplotní předúpravy katalyzátorů či odlišný postup nanášení částic na Al₂O₃ matrici. V práci je sledován vliv Ce jako promotoru na rozdílnou distribuci Ni-částic. Pro účely analýzy rozdílné distribuce Ni-částic jsou využity charakterizační techniky: rentgenová difrakční analýza (XRD), difuzně-reflektanční UV-vis spektroskopie (DRS UV-vis), teplotně programovaná redukce (H₂-TPR). Připravené katalyzátory jsou testovány ve dvou reakcích, a to v oxidativní dehydrogenaci ethanu (ODH) a suchém reformování methanu (DRM). Na základě takto získaných informací je diskutován vztah mezi strukturními a texturními vlastnostmi Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorů a jejich aktivitou a stabilitou.

Klíčová slova: oxidativní dehydrogenace ethanu (ODH), suché reformování methanu (DRM), nikl, cer, alumina

Title

Analysis of the structure of active sites in the heterogeneous Ni based catalysts and its behavior in oxidative dehydrogenation of ethane and dry reforming of methane

Annotation

The main goal of the thesis is (i) to clarify of Ni-species presented in Ni-Ce/Al₂O₃ catalysts, which are active and stable in the reaction of oxidative dehydrogenation of ethane and dry reforming of methane and (ii) clarify the performance of Ce as a promotor on the catalytic behavior of Ni-Ce/Al₂O₃ catalysts

The thesis describes preparation of Ni-Ce/Al₂O₃ catalysts with different distribution of Ni-species. For the preparation of Ni based catalysts were used different procedures like different precursors of Ni-species, different temperature of pretreatment or different impregnation order of Ni- and Ce-species on the alumina matrix. In the thesis is observed effect of Ce as a promoter which affects the distribution of Ni-species. For analysis of different distribution of Ni-species were used X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance UV-vis spectroscopy (DRS UV-vis) and temperature programmed reduction with hydrogen (H₂-TPR). Prepared catalysts were tested in two different reactions, oxidative dehydrogenation of ethane and dry reforming of methane. In the thesis is discussed correlation between different structure and texture properties of catalysts and results of activity and selectivity

Keywords: oxidative dehydrogenation of ethane (ODH), dry reforming of methane (DRM), nickel, cerium, alumina

Obsah

1	Úvod	10
1.1	Katalytický systém Ni-Ce/Al ₂ O ₃	10
1.1.1	Al ₂ O ₃ matrice	10
1.1.2	Ni- a Ce-částice.....	13
1.1.3	Vliv přítomnosti Ce promotoru na strukturu Ni-Ce/Al ₂ O ₃ katalyzátorů	14
1.2	Možnosti charakterizace Ni-Ce/Al ₂ O ₃ katalyzátorů	15
1.2.1	Rentgenová difrakční analýza (XRD).....	16
1.2.2	Teplotně programovaná redukce (H ₂ -TPR)	17
1.2.3	Difuzně reflektanční UV-vis spektroskopie (DRS UV-vis)	19
1.3	Výroba ethylenu	21
1.3.1	Stávající procesy výroby ethylenu	21
1.3.1.1	Parní krakování.....	21
1.3.1.2	Katalytická dehydrogenace ethanu	22
1.3.1.3	Dehydratace ethanolu	23
1.3.2	Oxidativní dehydrogenace ethanu (ODH)	23
1.3.2.1	Popis, výhody a nevýhody ODH	23
1.3.2.2	Katalyzátory pro oxidativní dehydrogenaci ethanu.....	24
1.3.3	Ni-katalyzátory v ODH a jejich charakterizace	29
1.4	Suché reformování methanu	39
1.4.1	Syntézní plyn	39
1.4.2	Procesy přípravy syntézního plynu.....	40
1.4.2.1	Parní reformování methanu	40
1.4.2.2	Parciální oxidace methanu.....	41
1.4.3	Popis suchého reformování methanu.....	42
1.4.4	Studované katalyzátory suchého reformování methanu	44
1.4.5	Ni-katalyzátory v DRM	45
2	Experimentální část	49
2.1	Použité chemikálie	49
2.2	Příprava materiálů	50
2.2.1	Ni-Ce/Al ₂ O ₃ katalyzátory s konstantním obsahem Ni a měnícím se obsahem Ce, připravené z různého prekurzoru.....	50
2.2.2	Ni-Ce/Al ₂ O ₃ katalyzátory připravené odlišnou teplotou opracování	52

2.2.3	Ni-Ce/Al ₂ O ₃ katalyzátory s odlišným pořadím impregnace Ni- a Ce-částic.....	53
2.2.4	Referenční materiály	55
2.3	Charakterizační techniky.....	55
2.3.1	Rentgenová difrakční analýza (XRD).....	56
2.3.2	Difuzně reflektanční UV-vis spektroskopie (DRS UV-vis)	56
2.3.3	Teplotně programovaná redukce (H ₂ -TPR).....	57
2.3.4	Adsorpce dusíku pro stanovení specifického povrchu (N ₂ -BET).....	58
2.3.5	Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM).....	59
2.3.6	Termogravimetrická analýza (TGA)	59
2.4	Katalytická aktivita připravených materiálů	59
2.4.1	Oxidativní dehydrogenace ethanu (ODH)	59
2.4.2	Suché reformování methanu (DRM)	61
3	Výsledky a diskuze.....	63
3.1	Vliv přítomnosti Ce a jeho množství na změnu distribuce Ni-částic v Ni-Ce/Al ₂ O ₃ katalyzátorech a jejich katalytické chování v ODH ethanu	64
3.1.1	Vliv přítomnosti Ce a jeho množství na změnu distribuce Ni-částic	64
3.1.1.1	Rentgenová difrakce (XRD).....	64
3.1.1.2	Difuzně-reflektanční spektroskopie (DR UV-vis).....	66
3.1.1.3	Teplotně programovaná redukce (H ₂ -TPR).....	67
3.1.2	Aktivita a selektivita studovaných katalyzátorů v ODH ethanu.....	70
3.1.3	Vliv přítomnosti Ce na katalytickou aktivitu a selektivitu katalyzátorů v ODH ethanu	74
3.1.4	Srovnání katalytické aktivity a selektivity s literaturou.....	75
3.2	Vliv teploty kalcinace a přítomnosti Ce jako promotoru na změnu distribuce Ni-částic	77
3.2.1	Vliv teploty kalcinace na změnu distribuce Ni-částic	77
3.2.1.1	Adsorpce dusíku (N ₂ -BET)	77
3.2.1.2	Rentgenová difrakce (XRD).....	80
3.2.1.3	Difuzně-reflektanční spektroskopie (DRS UV-vis)	81
3.2.1.4	Teplotně programovaná redukce (H ₂ -TPR).....	82
3.2.2	Aktivita a selektivita katalyzátorů v ODH ethanu	84
3.2.3	Vliv přítomnosti Ce a teplotního opracování na katalytickou aktivitu v ODH ethanu	89

3.3	Vliv teplotní úpravy Ni-Ce/Al ₂ O ₃ katalyzátorů na distribuci Ni-částic, aktivita a stabilita v reakci DRM	91
3.3.1	Charakterizace připravených Ni-Ce/Al ₂ O ₃ katalyzátorů	91
3.3.2	Charakterizace redukováných Ni-Ce(0,12)/Al ₂ O ₃ katalyzátorů kalcinovaných při různých teplotách	91
3.3.2.1	Rentgenová difrakce (XRD).....	92
3.3.2.2	Stupeň redukce Ni-částic v Ni-Ce(0,12)/Al ₂ O ₃ katalyzátorech	93
3.3.3	Aktivita a stabilita Ni-Ce(0,12)/Al ₂ O ₃ katalyzátorů v DRM.....	95
3.3.4	Charakterizace Ni-Ce(0,12)/Al ₂ O ₃ katalyzátorů po reakci	99
3.3.4.1	Rentgenová difrakce (XRD).....	99
3.3.4.2	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	100
3.3.4.3	Termogravimetrická analýza (TGA-DTA).....	101
3.3.5	Vliv teplotní úpravy a redukce katalyzátorů na chování Ni-Ce(0,12)/Al ₂ O ₃ katalyzátorů v DRM	102
3.4	Aktivita a stabilita Ni-Ce/alumina katalyzátorů v ODH a DRM	104
3.4.1	Vliv rozdílného postupu impregnace na distribuci Ni-částic.....	104
3.4.1.1	Adsorpce dusíku (N ₂ -BET)	104
3.4.1.2	Rentgenová difrakce (XRD).....	104
3.4.1.3	Difuzně-reflektanční spektroskopie (DRS UV-vis)	106
3.4.2	Aktivita a selektivita Ni-Ce/Al ₂ O ₃ katalyzátorů připravených různým postupem v ODH ethanu.....	107
3.4.3	Charakterizace katalyzátorů po redukcii.....	110
3.4.3.1	Rentgenová difrakce (XRD).....	110
3.4.4	Aktivita a stabilita katalyzátorů připravených rozdílným postupem impregnace v DRM	111
3.4.5	Charakterizace katalyzátorů po reakci suchého reformování methanu	113
3.4.5.1	Rentgenová difrakce (XRD).....	113
3.4.5.2	Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)	113
3.4.5.3	Termogravimetrická analýza (TGA-DTA).....	114
3.4.6	Vliv interakce Ce-Ni na katalytické chování Ni-Ce/alumina katalyzátorů v ODH ethanu a DRM.....	115
4	Závěr.....	117
5	Publikace autora v odborné literatuře, prezentace na konferencích	120
5.1	Publikace vztahující se k disertační práci	120
5.2	Publikace bez vztahu k disertační práci	120

5.3	Příspěvky prezentované na odborných konferencích s aktivní účastí.....	121
5.3.1	Přednášky.....	121
5.3.2	Postery	122
6	Seznam zkratek a symbolů	125
7	Seznam použité literatury	128

1 Úvod

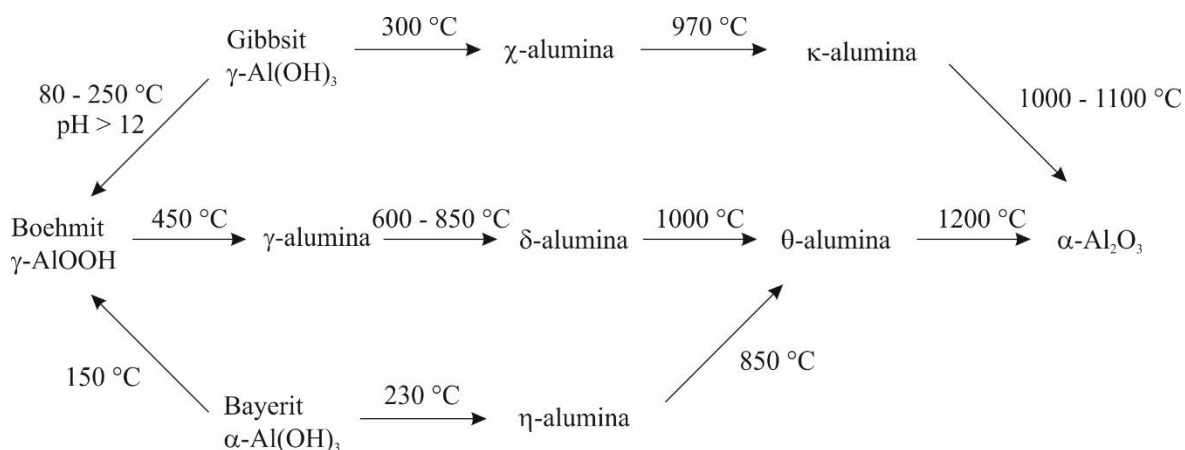
Předmětem této práce je krátká literární rešerše na téma oxidativní dehydrogenace ethanu (ODH) a suchého reformování methanu (DRM). Vzhledem ke studovaným materiálům v rámci této disertační práce je v úvodu uveden popis Al_2O_3 jako nosiče aktivních komponent, popis Ni-částic, vlivu Ce na strukturní a katalytické vlastnosti systému a stručný popis charakterizačních technik, které byly během studia využívány. V následující části jsou stručně popsány současné procesy výroby ethylenu jako jednoho ze základních stavebních meziproductů chemického průmyslu. V následující části jsou zmíněny výhody a nevýhody ODH ethanu jako alternativního způsobu výroby ethylenu. V práci jsou uvedeny katalytické systémy, které byly v posledních letech testovány v dané reakci. Největší důraz je kladen na aplikaci katalyzátorů na bázi Ni, které mají vysoký potenciál. V další části jsou diskutovány procesy výroby syntézního plynu a jeho nezastupitelné role v chemickém průmyslu. Dále jsou uvedeny výhody a nevýhody suchého reformování methanu jako alternativního procesu výroby syntézního plynu. Analogicky jsou diskutovány vybrané výsledky katalyzátorů na bázi Ni.

1.1 Katalytický systém Ni-Ce/ Al_2O_3

1.1.1 Al_2O_3 matrice

Krystalický oxid hlinitý, označovaný jako korund nebo též $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se vyrábí tepelným rozkladem prekurzorů, jimiž jsou boehmit ($\gamma\text{-AlOOH}$), gibbsit ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$) a bayerit ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$) [1–3]. Při teplotním opracování těchto prekurzorů vzniká celá řada tzv. přechodných forem, které se v odborné literatuře označují souhrnně alumina. Obr. 1-1 ukazuje schéma vzniku jednotlivých forem aluminy, které se označují řeckými písmeny, z daných prekurzorů, a to včetně teplot, při kterých jednotlivé formy vznikají.

Při teplotách vyšších než $1200\text{ }^\circ\text{C}$ vzniká krystalická fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, která je tepelně, mechanicky i chemicky stálá. Z pohledu heterogenní katalýzy však nemá vysoký význam ani jako katalyticky aktivní látka ani jako nosič jiných sloučenin.



Obr. 1-1 – Schéma teplotních úprav výchozích prekurzorů na přechodné aluminy a krystalickou formu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1–3]

Z katalytického hlediska mají význam zejména přechodné modifikace aluminy. Největší pozornost je věnována γ -alumině (v některých aplikacích i δ - a θ -alumině), protože se jedná o materiál s vysokým specifickým povrchem ($50 - 300\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) [4]. γ -alumina se průmyslově uplatňuje jako katalyzátor v Clausově procesu výroby síry [5–7], dehydrogenaci ethanu na ethylen či diethyl ether [8,9] či jako adsorbent, ale zejména jako nosič aktivních komponent v širokém rozpětí katalytických procesů, např. v parním reformování methanu [10] či petrochemickém průmyslu [11]. γ -Alumina se rovněž využívá v mnoha atraktivních a laboratorně studovaných procesech jako např. v deoxygenaci rostlinných olejů [12–14], selektivní katalytické redukci NO [15], transesterifikaci rostlinných olejů [16], oxidaci CO [17], suchém reformování methanu [10,18], parním reformování ethanolu [19,20] či glycerolu [21] ale i oxidativní dehydrogenaci ethanu [22], cyklohexanu [23] či ethylbenzenu [24].

Struktura γ -aluminy a pravděpodobně i δ -aluminy je podobná struktuře minerálu zvaného spinel – MgAl_2O_4 [6]. Jedná se o minerál krystalizující v kubické mřížce, kde jsou dvojmocné ionty kovů M^{2+} koordinovány kyslíkovými O^{2-} anionty tetraedrálně, zatímco Al^{3+} ionty (případně i jiné M^{3+} ionty) jsou koordinovány kyslíkovými O^{2-} anionty oktaedrálně. Obecně lze pak jednotku spinelu zapsat ve formě $\text{M}_8^{2+}[\text{Al}_{16}^{3+}\text{O}_{32}]$ [1]. Ve struktuře aluminy se M^{2+} ionty nevyskytují a tyto tetraedrálně koordinované pozice jsou obsazovány ionty Al^{3+} . Z důvodu zachování stechiometrie a elektroneutality zůstávají některé pozice v alumině neobsazeny Al^{3+} ionty. Tyto kationtové vakantní pozice jsou pravděpodobně v pozicích příslušejících jak tetraedrální tak i oktaedrální koordinaci [11,25,26].

Kalcinace výchozího boehmitu nebo gibbsitu je sledem několika elementárních kroků. Z obecného pohledu lze konstatovat, že při kalcinaci dochází ke kolapsu struktury, během níž dochází k rekombinaci povrchových –OH skupin, odštěpování molekul H₂O až jsou nakonec jednotlivé atomy Al jsou spojeny kyslíkovými můstky [27,28]. Z tohoto lze usuzovat, že s rostoucí teplotou opracování se na povrchu přechodných forem aluminy vyskytuje méně povrchových –OH skupin [1,29,30]. Krokidis a kol. [31] ve své práci diskutují teoretické výpočty a modely kalcinace boehmitu a vznik γ -aluminy. Z práce vyplývá, že během kalcinace nejprve dochází k migraci protonů mezi –OH skupinami. Následně dochází k odštěpení molekul vody, kolapsu struktury, relaxaci materiálu a migraci Al³⁺ kationtů z oktaedrálních pozic do tetraedrálních. Autoři nicméně doplňují, že během vzniku γ -aluminy vzniká celá řada defektů [31]. Teplota kalcinace rovněž ovlivňuje texturní vlastnosti (specifický povrch, objem pórů a distribuci šířky pórů) vznikající aluminy. S rostoucí teplotou opracování dochází ke snižování specifického povrchu materiálu, snižování objemu pórů a k rozšiřování pórů [32].

V laboratorních podmínkách se alumina může připravit několika postupy. Nejjednodušším postupem jsou tepelné rozklady výše zmíněných přírodních prekurzorů (boehmit, gibbsit a bayerit), které však mohou obsahovat některé další složky. Z důvodu přítomnosti nežádoucích příměsí se samotné prekurzory syntetizují v laboratořích. Velmi běžnou metodou přípravy syntetických prekurzorů jsou srážecí reakce, kde jsou roztoky hlinitých solí sráženy vhodnými srážedly (např. NH₄OH). Parametry, které ovlivňují strukturní a texturní vlastnosti, mohou být: rychlost přidavku srážedla, kontrola pH, teplota, doba zrání či možnost využití autoklávu [33].

Podobnou technikou je tzv. sol-gel příprava, která se stala v současné době asi nejvyužívanějším postupem přípravy syntetických prekurzorů aluminy. Důvodem, proč se sol-gel technika často využívá k přípravě aluminy, je fakt, že touto technikou je možno kontrolovat strukturu vznikající aluminy. Velkou zásluhu na tom má úspěšná syntéza mesoporézních sít ze skupiny M41S, která byla poprvé publikována v roce 1992 [34], a na jejímž základě bylo podobných postupů využito i pro přípravu aluminy [4]. Aluminy, které se připravují sol-gel technikou s využitím nejrůznějších strukturně řídicích látek, mohou dosahovat specifických povrchů až kolem 700 m².g⁻¹ [4,35]. Jako zdroje hliníku se v těchto přípravách využívají alkoholáty hlinité (např. aluminium tri-*sec*-butoxid), které se často rozpouštějí v bezvodých rozpouštědlech. Aby bylo dosaženo vzniku mesoporézní struktury aluminy, přidává se do těchto roztoků látka, která určuje finální strukturu. Ta se v roztoku může vyskytovat buď ve formě iontů anebo jako neutrální částice. Často se využívá kopolymerních

látek na bázi polyethylen oxidu (Pluronic P123, Triton™ X-114). Dle různých postupů se během přípravy gelovitého prekurzoru aluminy přidává i malé množství vody, případně látek upravující pH. Více informací o těchto přípravách je možno nalézt např. v následující literatuře [4,36–38].

Aluminu lze však připravit i tepelnými rozklady některých solí jako jsou hydráty hlinitých solí, nejčastěji nonahydrátu dusičnanu hlinitého či oktadekahydrátu síranu hlinitého [39–41].

Jak bylo výše uvedeno, teplota opracování je klíčovým parametrem, který určuje strukturu vznikající aluminy. Lze tedy předpokládat, že γ -alumina jako nejčastěji využívaná matrice není tepelně stálá. Zvýšení tepelné stability bylo a je motivem dalšího výzkumu [42]. Jednou z možností zvýšení tepelné stability je tvorba aluminátu kovů vzácných zemina na povrchu aluminy, případně přímé zabudování těchto prvků do struktury samotné aluminy. Často se využívá dopování aluminy lanthanem či cerem. Zhang a Pannavaia [43] publikovali postup zabudování La^{3+} a Ce^{3+} iontů do struktury, kdy byl během přípravy syntetického prekurzoru sol-gel technikou přidán příslušný dusičnan. Ozawa a kol. [42] publikovali, že mechanismus stabilizace aluminy, tj. zabránění fázové transformace, nebyl stále plně vysvětlen. Nicméně předpokládají, že La_2O_3 a Al_2O_3 spolu silně interagují za vzniku LaAlO_3 , který je velmi dobře dispergován v Al_2O_3 a právě díky vysoké dispergaci nedochází k fázové přeměně na α -aluminu [42].

1.1.2 Ni- a Ce-částice

Postup přípravy pevných katalyzátorů ovlivňuje strukturní a texturní vlastnosti připraveného materiálu. Rozdílné postupy příprav vedou ke vzniku různých typů částic, které ovlivňují katalytickou aktivitu. Napříč odbornou literaturou lze najít celou řadu postupů příprav. Patrně nejjednodušší metodou je impregnační metoda, při které jsou molekuly prekurzoru ukládány na povrchu vhodné matrice z roztoku. Další velmi častou metodou je precipitační či ko-precipitační metoda, při níž dochází ke srážení vhodným činidlem, většinou za konstantní hodnoty pH a současně za přítomnosti dalšího činidla, templátu, který ovlivňuje výslednou strukturu katalyzátoru. V poslední dekádě se často přistupuje k přípravě směsných oxidů kalcinací hydrotalcitů. Méně časté jsou pak přípravy, během kterých jsou prekurzory smíchány s hořlavou látkou, a samotný katalyzátor vznikne spálením, jedná se o

tzv. „combustion“ metodu. Jednou z dalších metod přípravy katalyzátorů je tzv. sol-gel metoda, která je i jednou z metod přípravy mesoporézní Al_2O_3 matrice.

Dalšími faktory, které ovlivňují distribuci Ni- a Ce-částic u nanesených katalyzátorů, jsou koncentrace Ni a Ce v katalyzátoru, specifický povrch matrice, na kterou jsou nanášeny Ni- a Ce-částice. Tyto dvě vlastnosti určují, v případě homogenní dispergace Ni- a Ce-částic na povrchu matrice, kolik atomů Ni či Ce obsadí jednotkovou plochu (často nm^2). Dále je možno jmenovat typ prekurzoru Ni-částic, v případě impregnační metody použité rozpouštědlo, použitý typ matrice (modifikace aluminy, alumina s příměsí jiných látek či směsné oxidy) a samozřejmě teplota, při které se materiál opracovává.

Obecně se dá předpokládat vznik následujících typů Ni-částic nanesených na Al_2O_3 matrici: (a) objemový NiO bez interakce s Al_2O_3 matricí, (b) NiO se slabou interakcí s Al_2O_3 matricí, (c) Ni^{2+} ionty difundující do povrchových defektů Al_2O_3 a obsazující oktaedrální pozice, (d) Ni^{2+} ionty obsazující tetraedrální pozice v Al_2O_3 , (e) tetraedrálně koordinované Ni^{2+} ionty ve formě objemové fáze aluminátu nikelnatého v nestechiometrické a stechiometrické formě.

V případě přítomnosti ceru je možno předpokládat vznik částic: (a) Ce^{4+} ve formě CeO_2 , (b) Ce^{3+} částic ve formě Ce_2O_3 , (c) Ce^{3+} částice ve formě CeAlO_3 .

V případě, že jsou impregnovány současně Ni a Ce prekurzory na Al_2O_3 matrici nebo Ni prekurzory na CeO_2 či Al-Ce-O směsný oxid, může docházet k migraci Ni^{2+} iontů do struktury CeO_2 za vzniku Ni-Ce-O směsného oxidu.

1.1.3 Vliv přítomnosti Ce promotoru na strukturu Ni-Ce/ Al_2O_3 katalyzátorů

Studiem vlivu Ce jako promotoru v Ni-Ce/ Al_2O_3 katalyzátorech se věnovala celá řada vědeckých týmů.

Nejčastěji se v publikacích zmiňuje fakt, že přítomnost Ce jako promotoru ovlivňuje velikost vznikajících NiO krystalitů, jinými slovy dochází k lepší dispergaci NiO částic na povrchu katalyzátoru [44,45]. Tento efekt byl pozorován i v případě směsných Ni-Ce-O oxidů [46]. U směsných oxidů bylo rovněž pozorováno, že přítomnost Ce v Ni-Ce-O směsných oxidech vede ke zvýšení specifického povrchu materiálů ve srovnání s NiO [46]. V případě obou typů katalyzátorů je možno pozorovat difuzi Ni^{2+} iontů do struktury CeO_2 a vznik tzv. „solid-solution“ fáze Ni-Ce-O [44,47]. Takto vzniklá směs Ni a Ce pak generuje nová

centra. To je způsobeno jednak vznikem anionických vakancí ale současně i schopností adsorbovat kyslík [44].

Obecně se předpokládá, že CeO_2 je schopen adsorbovat nebo uvolňovat kyslík, dle povahy reakčních podmínek, za kterých je vedena reakce [48]. To je dáno zejména jeho redoxními vlastnostmi (tzv. redox potenciál), kdy snadno přechází mezi Ce^{4+} a Ce^{3+} stavem a současně i vysokou mobilitou O^{2-} částic v objemové fázi CeO_2 [47,49]. V literatuře se tento jev označuje OSC (z *angl.* oxygen storage capacity).

Další vlastnost, kterou přítomnost Ce-částic ovlivňuje, je tepelná a strukturní stabilita alumina matrice, což souvisí se snahou připravit γ -aluminu s vysokým specifickým povrchem tak, aby bylo dosaženo tepelné stability a současně nedocházelo ke kolapsu struktury a případně vzniku α - Al_2O_3 [43,50,51].

Další pozitivní efekt Ce, jakožto promotoru, je spjat se snížením množství uhlíku usazujícího se na povrchu katalyzátoru, tzv. koksování, čímž dochází k prodloužení doby životnosti katalyzátoru v reakci. V odborné literatuře se publikuje, že přítomnost Ce v katalyzátorech snižuje množství vznikajícího koksu např. v reakci parního či suchého reformování methanu [45,52,53].

1.2 Možnosti charakterizace Ni-Ce/ Al_2O_3 katalyzátorů

V následující pasáži jsou uvedeny charakterizační techniky, které mohou přispět k určení různých typů Ni- a Ce-částic ve studovaných Ni-Ce/ Al_2O_3 katalyzátorech.

Výběr základních technik a informací, které jsou schopny poskytnout, by mohl být následující: (i) chemické složení objemových katalyzátorů – AAS, ICP-OES (ii) chemické složení povrchových vrstev – AES, ESCA, LEIS, SIMS, EDX, XRF (iii) struktura látek – XRD, XAS, NMR (iv) textura, velikost a distribuce pórů – SEM, TEM, AFM, fyzikální adsorpce, rtuťová porozimetrie, (v) velikost částic – XRD, TPR, TEM, (vi) acidobazické vlastnosti – IR, kalorimetrie, NMR, TPD, (vii) redox vlastnosti – IR, TPR, (viii) koordinační stavy – DRS UV-vis, IR, XRF, EPR.

Základní principy stěžejních technik (XRD, TPR, DRS UV-vis), které byly využity při charakterizaci a identifikaci částic v Ni-Ce/ Al_2O_3 katalyzátorech v rámci této disertační práce jsou uvedeny v následujících podkapitolách.

1.2.1 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza je technika, která se využívá pro studium krystalických látek. To je dáno především skutečností, že vlnová délka zdrojového RTG záření je srovnatelná s rozměry krystalické mřížky. Princip metody je založen na ozařování krystalu, kde na jednotlivých atomech dochází k rozptylu a následně k interferenci záření. Interferenční maximum difraktovaných paprsků je pozorováno v případě, kdy je splněna tzv. Braggova podmínka, která říká, že celistvý násobek vlnové délky záření je roven dráhovému rozdílu paprsků.

Rentgenová difrakční analýza udává informace o kvalitě vzorku (na základě porovnání s katalogem difraktogramů), kvantitativním fázovém složení, mřížkových parametrech látek či jejich krystalografické modifikaci. Navíc je možno využít tuto techniku k výpočtu průměrné velikosti krystalitů, která se zjišťuje s využitím Scherrerovy rovnice.

V případě Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorů lze difrakční analýzou určit přítomnost krystalických látek: (i) Ni, NiO a NiAl₂O₄, (ii) CeO₂ a CeAlO₃ a (iii) Al₂O₃.

Ni-částice. Samotný kovový Ni je charakteristický difrakčními liniemi v pozicích $2\theta = 44,5^\circ$ (111), $51,8 - 51,9^\circ$ (200) a $76,3 - 76,4^\circ$ (220) [54,55]. V připravených katalyzátorech, které nejsou podrobeny předúpravě, se častěji vyskytuje NiO. Krystalický NiO vykazuje difrakční linie $2\theta = 37,3^\circ$ (111), $43,3^\circ$ (200), $62,9 - 63,0^\circ$ (220), $75,5^\circ$ (311) a $79,4 - 79,5^\circ$ (222) [55–57]. Při vyšších kalcinačních teplotách se začíná objevovat i krystalická forma spinelu NiAl₂O₄, která je charakteristická liniemi na $2\theta = 19,0 - 19,3^\circ$ (111), $31,4 - 31,7^\circ$ (220), $37,0 - 37,5^\circ$ (311), $45,0 - 45,3^\circ$ (400), $55,3^\circ$ (422) $59,0 - 60,2^\circ$ (511) a $65,5 - 65,8^\circ$ (440) [55,58–61]. V případě popisu difraktogramů NiAl₂O₄ spinelu je možno v katalogu látek či v literatuře vyhledat širokou škálu pozic difrakčních linií. Široké rozpětí pozic difrakčních linií spinelu lze vysvětlit faktem, že spinel tvoří celou řadu nestechiometrických forem, které se navzájem liší v mřížkových konstantách, čímž dochází k posunu difrakčních linií.

Ce-částice. Krystalické částice obsahující Ce mohou být CeO₂, Ce₂O₃ a CeAlO₃. Krystalickou fází Ce₂O₃ však nelze běžnými postupy identifikovat, protože na vzduchu velmi rychle podléhá oxidaci na CeO₂ [62]. Na základě literárních údajů lze krystalickou fází CeO₂ identifikovat přítomností difrakčních linií v pozicích $2\theta = 28,5 - 28,8^\circ$ (111), $33,0 - 33,3^\circ$ (200), $47,5 - 47,7^\circ$ (220), $56,3 - 56,6^\circ$ (311), $59,1 - 59,2^\circ$ (222), $69,5^\circ$ (400), $76,8^\circ$ (331) a $79,1^\circ$ (420). CeO₂ krystalizuje v kubické, plošně centrované mřížce (fcc) fluoritového typu

[44,63–66]. Pokud jsou materiály obsahující Al a Ce kalcinovány při vysokých teplotách dochází k tvorbě perovskitu CeAlO_3 . Charakteristické difrakční linie CeAlO_3 mají hodnotu $2\theta = 23,6^\circ$ (100), $33,5^\circ$ (110), $41,5^\circ$ (111), 48° (200), 54° (210), $60,0^\circ$ (211) a 71° (220) [62,67] (*pozn. linie na 48° , 54° a 71° byly pouze odečteny z obrázku a nemusí přesně odpovídat správné hodnotě pozice linie, reference č. [67]*).

S ohledem na množství přechodných forem aluminy není interpretace difraktogramů zcela jednoduchá. K tomu je nutno si uvědomit, že přechodné formy aluminy jsou vlastně defektní struktury, což se v difraktogramech projeví nízkou intenzitou linií, které navíc vykazují poměrně velkou šířku píku. V případě struktury $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ již takové potíže nejsou, protože $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ je vysoce uspořádanou a krystalickou látkou, která vykazuje bohatý difraktogram s liniemi na $2\theta = 25,5 - 25,6^\circ$ (012), $35,1^\circ$ (104), $37,7 - 37,8^\circ$ (110), $41,6^\circ$ (006), $43,3 - 43,4^\circ$ (113), $46,1 - 46,2^\circ$ (202), $52,5 - 52,6^\circ$ (024), $57,4 - 57,5^\circ$ (116), $59,7 - 59,8^\circ$ (211), $61,1^\circ$ (122), $66,5^\circ$ (214), $68,2^\circ$ (300), $70,4^\circ$ (125), $74,3^\circ$ (208) a $77,2^\circ$ (119) [30]. Naproti tomu přechodné formy aluminy vykazují většinou menší počet difrakčních linií. Díky širokému uplatnění γ -aluminy budou uvedeny difrakční linie pouze pro tuto formu, které jsou patrné na $2\theta = 19,5^\circ$ (111), $31,9^\circ$ (220), $37,6^\circ$ (311), $39,5^\circ$ (222) $45,9^\circ$ (400), $60,9^\circ$ (511) a $67,0^\circ$ (440) [28].

1.2.2 Teplotně programovaná redukce (H_2 -TPR)

Teplotně programovaná redukce (H_2 -TPR) je technikou, která je schopna určit sílu interakce mezi Ni^{2+} a $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ částicemi s alumina matricí. Síla interakce je vyjádřena teplotní závislostí redukce částic v průtoku redukujícího plynu, kterým je nejčastěji směs vodíku v argonu. Jedná se o vhodnou komplementární techniku k DR UV-vis spektroskopii, kterou je možno zjišťovat distribuci, případně i koordinaci Ni^{2+} a $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ částic.

Analýza H_2 -TPR profilů není ve všech případech zcela jednoznačná a napříč literaturou nepanuje jednotná shoda v interpretaci a přisouzení jednotlivých redukčních píků daným Ni- a Ce-částicím. Důvodem je fakt, že maxima redukčních píků nejsou charakteristickými pro redukci daných látek a jsou závislé na experimentálních podmínkách, jako je hodnota průtoku redukční směsi reaktorem, složení směsi (parciální tlak vodíku) nebo teplotní program. Současně je třeba myslet i na termodynamický parametr, jímž je uskutečnitelnost děje (vyjádřena změnou Gibbsovy energie) a vliv řádu reakce a reakčního modelu na tvar

redukčního píku. Na druhou stranu se jedná o techniku, která není experimentálně nikterak náročná a nevyžaduje nutně žádných speciálních zařízení.

V kapitole 1.1.2 již byly uvedeny různé typy Ni- a Ce-částic, které je možno očekávat v Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorech. Pozice redukčních píků, které přísluší těmto typům částic, jsou v literatuře publikovány následovně. Oblast redukce objemového NiO je v nízkoteplotní oblasti od 200 °C do 400 °C [68,69]. Nanesením Ni-prekurzoru na alumina matici následované kalcinací materiálu dojde k tvorbě dalších typů Ni-částic, o jejichž kvalitě rozhoduje dispergace na povrchu materiálu a síla interakce s alumina maticí. NiO se slabou interakcí s alumina maticí vykazuje oproti objemovému NiO posun redukčního píku k vyšší teplotě, a to do oblasti cca 270 – 550 °C [69,70]. Obecně však nelze striktně určit maximální teplotu redukce NiO se slabou interakcí s alumina maticí. Jak už bylo uvedeno výše, γ -alumina má podobnou strukturu jako minerál spinel MgAl₂O₄ s tím rozdílem, že neobsahuje Me²⁺ ionty. Nanesením Ni²⁺ iontů na aluminu dochází k zaplnění defektních míst v alumině a Ni²⁺ ionty jsou pak vysoce dispergovány. Vysoce dispergované Ni²⁺ ionty vykazují vyšší sílu interakce než NiO, což se projeví dalším posunem redukčního píku k vyšší teplotě. Scheffer a kol. [71] publikovali, že tyto vysoce dispergované částice jsou redukovány v teplotní oblasti cca 430 – 630 °C. To je ve shodě s prací, kterou publikovali Ding a kol. [72]. Ni²⁺ ionty obsazující vakance aluminy mohou být přítomny ve dvojí koordinaci, a to oktaedrální a tetraedrální. Obecně se předpokládá, že částice v oktaedrální koordinaci jsou snáze redukovatelnější (nižší teplota redukce) než částice v tetraedrální koordinaci [73]. Yang a kol. [73] pozorovali redukční pík v oblasti 550 – 950 °C. Tento pík dekonvolvovali a publikovali přítomnost dvou píků s maximy redukce při teplotách 660 °C a 810 °C. Tyto píky přisoudili redukci oktaedrálně, respektive tetraedrálně koordinovaných Ni²⁺ částic [73]. Li a kol. [68] nazvali tento typ částic jako povrchový spinel bez interakcí dlouhého dosahu, jinými slovy se nejedná o 3D či objemový spinel NiAl₂O₄. Objemový spinel je dle jejich práce redukován při teplotách nad 600 °C s redukčním maximem cca 790 °C [68]. Ing. Lucie Smoláková, Ph.D. ve své dizertační práci [74] publikovala, že objemový krystalický spinel NiAl₂O₄ vykazuje redukční pík s maximem při 875 °C. Současně však v připravených Ni/Al₂O₃ katalyzátorech pozorovala redukční píky s maximy okolo 830 °C, které přisoudila Ni²⁺ částicím v tetraedrální koordinaci, které však nevykazovaly charakteristické difrakční linie v XRD. Lze tedy předpokládat, že Ni²⁺ ionty silně interagující s alumina maticí tvoří povrchový spinel, který může při vysokých kalcinačních teplotách přecházet na objemový spinel NiAl₂O₄. Vznik spinelu NiAl₂O₄ při vysokých teplotách publikovali např. Nazemi a kol. [75].

Redukce CeO_2 probíhá víceetapovou redukcí. V prvním kroku, tj. redukční maximum v oblasti cca 410 – 490 °C [47,50,64], dochází k vytržení povrchového kyslíku zabudovaného v mřížce CeO_2 následované redukcí těchto kyslíkatých částic z objemové fáze s redukčními maximy při teplotách cca 580 – 600 °C [50,64] a vzniku nestechiometrické formy CeO_{2-x} . Konečně při vysokých teplotách s redukčními maximy v oblasti cca 800 – 915 °C [50,64] dochází k eliminaci O^{2-} aniontu z mřížky a vzniku Ce_2O_3 . Damyanova a kol. [47] publikovali, že v případě materiálu na bázi CeO_2 -alumina může ve vysokoteplotní oblasti nastat dvojitý případ redukce, a to při cca 874 °C, kdy dochází ke vzniku CeAlO_3 , a cca při 917 °C, kdy dochází ke vzniku Ce_2O_3 . Jin a kol. [63] uvedli, že zabudování Al od mřížky CeO_x snižuje mobilitu kyslíkatých částic, což vede ke zvýšení redukční teploty.

U Ni-Ce-O směsných oxidů či nanosených Ni-Ce/ Al_2O_3 katalyzátorů dochází k migraci Ni^{2+} iontů do struktury CeO_2 . Tento typ látky, v některých publikacích označen Ni-Ce-O jako „solid solution“, velmi snadno adsorbuje kyslík [76]. Redukce těchto kyslíkatých částic vykazuje v H_2 -TPR profilu další redukční pík s maximem v oblasti 200 – 300 °C [44].

1.2.3 Difuzně reflektanční UV-vis spektroskopie (DRS UV-vis)

Difuzně reflektanční spektroskopie (DRS) v UV-vis oblasti se řadí mezi nedestruktivní metody charakterizace pevných katalyzátorů. Podobně jako v kapalně fázi, dochází zde k absorpci elektromagnetického záření a excitaci valenčních elektronů a rotačně-vibračních stavů molekul. Výsledkem jsou elektronové přechody, které lze rozdělit do dvou základních skupin: (i) d-d přechody a (ii) přechody s přenosem náboje (charge transfer).

V DRS pevných látek se měří míra odrazivosti vzorku (reflektance), která je následně přepočtena na tzv. Kubelka-Munk funkci, která vyjadřuje poměr mezi absorpčním koeficientem a koeficientem rozptylu. Při dostatečně velkém zředění pak může sloužit ke stanovení koncentrace daných látek. Z naměřených spekter lze určit koordinační stav atomů/iontů kovů, oxidační stav kovových částic a v některých aplikacích i šířku zakázaného pásu polovodičů.

Základním nedostatkem DRS je zejména šířka pásů ve spektru, které se velmi často překrývají, a tím dochází ke komplikaci v interpretaci spekter. Méně závažným nedostatkem je ovlivnění kvality spekter adsorpcí vody ze vzduchu, který je však možno vcelku snadno odstranit úpravou ve vhodné atmosféře. Mezi výhody techniky lze zařadit možnost provádět měření za podmínek reakce díky využití speciálních cel.

Jak již bylo uvedeno výše, DRS je vhodnou komplementární technikou k H₂-TPR, a proto budou jednotlivé typy částic a jejich pásy ve spektru diskutovány podobným způsobem. Oproti H₂-TPR lze ve spektrech částečně odlišit dvojí typ vznikajícího oxidu nikelnatého, a to jeho stechiometrickou uspořádanou strukturu NiO a nestechiometrickou strukturu, v některých publikacích označovanou jako Ni₂O₃. Nestechiometrická forma oxidu nikelnatého se vyznačuje nejen přítomností charakteristických pásů ve spektru, ale přispívá i k vysoké intenzitě pozadí [57]. Obecně se NiO vyznačuje přítomností charakteristických pásů s maximy v oblasti 26 000 – 26 500 cm⁻¹ a 13 880 – 14 100 cm⁻¹ [57,77–79], některé publikace pak uvádějí další pásy s maximy v oblasti 13 000 – 13600 cm⁻¹ [77–80], či tzv. charge transfer přechody vyznačující se pásy v oblasti 28 900 – 45 500 cm⁻¹ [64,79,81]. Částice Ni²⁺ jsou v NiO koordinovány oktaedrálně a podobně je tomu i v případě části Ni²⁺ iontů, které difundují do mřížky Al₂O₃, zaplňují zde vakance a tvoří tzv. povrchový spinel NiAl₂O₄. Některé pásy jsou obecně přisouzeny Ni²⁺ částicím bez přesného přisouzení typu sloučeniny. Tyto pásy jsou v oblasti cca 20 800 cm⁻¹ [80], 25 000 cm⁻¹ [77] či 27 000 cm⁻¹ [57]. V souvislosti s dalšími charakterizačními technikami bylo též publikováno, že Ni²⁺ částice v oktaedrální koordinaci mohou poskytovat široký pás v oblasti 21 500 – 27 500 cm⁻¹ [22].

Naopak pro částice Ni²⁺, které jsou koordinovány tetraedrálně a mohou být přítomny jednak v povrchové vrstvě aluminy, případně pak v objemové fázi spinelu NiAl₂O₄, je nejcharakterističtější znakem dvojice pásů v oblasti 15 400 – 17 100 cm⁻¹ [57,77–80]. V některých z uvedených publikací je dále uvedena přítomnost pásů přisouzených tetraedrálně koordinovaným Ni²⁺ částicím v oblastech cca 13 150 cm⁻¹ [79], 14 000 cm⁻¹ [57] a 18 000 – 19 000 cm⁻¹ [57,77,79]. Z uvedených hodnot vlnočtů je patrné, že jsou známé charakteristické pásy, které přísluší v daném systému pouze jedinému druhu Ni²⁺ částic. Ve spektrech se však vyskytují i pásy, které jsou v různých literárních zdrojích přisouzeny různým částicím, což může být způsobeno tím, že více typů částic vykazuje pásy v dané oblasti.

Charakterizace CeO₂ pomocí DRS spektroskopie nepřináší tak široké spektrum informací jako charakterizace Ni-částic. Ve většině publikací se uvádí pouze odečet hrany absorpce, která nastává v oblasti cca 20 000 cm⁻¹ (500 nm) a pokrývá oblast k nižším vlnovým délkám, který je způsoben charge transfer přechodem Ce⁴⁺ ← O²⁻ [47]. Odečet hrany absorpce se provádí lineárním proložením absorpční hrany spektra a výsledkem je průnik extrapolované lineární oblasti s osou x . Odečtená hodnota se pak využívá k výpočtu energie odpovídající šířce zakázaného pásu. Smolentseva a kol. [66] publikovali, že energie odpovídající šířce zakázaného pásu závisí na způsobu přípravy a na velikosti částic CeO₂.

1.3 Výroba ethylenu

Ethylen v současnosti zaujímá nezastupitelnou roli základního stavebního kamene chemického průmyslu. Tento fakt je možno doložit množstvím vyrobeného ethylenu v celosvětovém měřítku. V roce 2008 bylo vyrobeno 120 milionů tun ethylenu [82], zatímco v roce 2012 už to bylo přes 141 milionů tun vyrobeného ethylenu [83]. Z uvedeného trendu se lze domnívat, že poptávka po ethylenu bude i v následujících letech růst. Cavani a kol. [84] ve svém přehledovém článku uvádějí, že rostoucí zájem není pouze o ethylen, ale i o propylen.

Využití ethylenu spočívá ve výrobách uhlovodíků s nejrůznějšími funkčními skupinami, jako je např. ethylbenzen (následně pak styren a polystyren), vinylchlorid (následně pak polyvinylchlorid), ethylenoxid (následně pak ethylenglykolu a vinylacetátu), ethylenchlorid (následně pak perchlorethylenu) a polyethylen.

Ethylen se v současné době vyrábí hlavně pyrolýzou (parním krakováním), fluidním katalytickým krakováním, případně katalytickou dehydrogenací a v některých státech (např. Brazílie) dehydratací bioethanolu [82]. Vyjmenované procesy mají některé nevýhody, které budou diskutovány v následujících podkapitolách. Díky těmto nevýhodám stávajících procesů a s objevem velkých zásob tzv. břidlicového plynu, který obsahuje ethan, se v současné době uvažuje o využití nových postupů výroby ethylenu. Alternativní a atraktivní se jeví oxidativní dehydrogenace ethanu (obecně lehkých uhlovodíků). Popis oxidativní dehydrogenace je uveden v kapitole 1.3.2.

1.3.1 Stávající procesy výroby ethylenu

1.3.1.1 Parní krakování

Parní krakování je nejrozšířenější z procesů výroby ethylenu a provádí se už více než 50 let [82]. Jedná se o vysokoteplotní pyrolýzu v přítomnosti vodní páry. Suroviny, které jsou pro parní krakování využívány, se liší v jednotlivých regionech. V západní Evropě a Japonsku se využívá ropa, zatímco ve Spojených státech amerických a na Středním východě se využívá zemního plynu. S objevem nových nalezišť břidlicového plynu se však začíná stále častěji využívat ethan jako vstupní suroviny.

Ve zjednodušené formě lze parní krakování popsat následovně. Nejprve se vstupní surovina vyhřeje na teplotu 500 – 680 °C vodní parou. Následně je nástřík vpraven do vysokoteplotního reaktoru, kde dochází k pyrolýze při teplotách 750 – 875 °C. S ohledem na reaktivitu produktů je nutné reakci zastavit již po 0,02 – 0,1 vteřinách, aby nedocházelo

k následným reakcím a degradaci žádaného produktu. Reakční směs je v dalším kroku separována kombinací destilace a absorpce. Hlavní parametry, které ovlivňují složení produktů, jsou doba zdržení reakční směsi v reaktoru, poměr parciálních tlaků vstupní suroviny a vodní páry a reakční teplota. Běžně se v průmyslové praxi dosahuje konverzí uhlovodíku kolem 70 % s výtěžky olefinů okolo 50 %, je-li jako vstupní surovina použit ethan [82].

Mezi hlavní nevýhody tohoto procesu výroby ethylenu lze zařadit nutnost použití speciálních materiálů k výrobě reaktoru, protože teplota v reaktoru může dosahovat až 1100 °C a nutnost využít elementy k přenosu tepla jako jsou topné hady apod. Vzhledem k vysokým reakčním teplotám to jsou i vysoké nároky na dodávku energie. V literatuře se uvádí spotřeba energie v rozmezí 16 – 23 GJ na tunu vyrobeného ethylenu v závislosti na použité vstupní surovině [82]. S ohledem na vytápění vysokoteplotního reaktoru je nutno ještě počítat s nutností spalování uhlovodíků a s tím spojenou tvorbu NO_x a CO_2 . Množství takto vytvořeného CO_2 se uvádí 1 – 1,6 tuny CO_2 na tunu vyrobeného ethylenu [82]. V neposlední řadě je nutno zmínit fakt, že během parního krakování vznikají v reaktoru uhlíkaté úsady (tzv. koksováním), které vedou k technologickým odstávkám, během nichž se vzniklé úsady musí odstranit reakcí se vzduchem a párou.

1.3.1.2 Katalytická dehydrogenace ethanu

Katalytická dehydrogenace ethanu je v průmyslové praxi využívána od 30. let 20. stol. Jedná se endotermní reakci, která vyžaduje vysoké reakční teploty a nízké tlaky. V odborné literatuře se uvádí, že při teplotě 550 °C je rovnovážná konverze pouze 10 % a při teplotě 700 °C dosahuje 40 % [82]. Reakce je typicky prováděna za přítomnosti katalyzátorů na bázi Cr.

Důležitým hlediskem, které je nutno uvažovat v této reakci, je příprava pelet katalyzátoru o vhodném tvaru jednak z důvodu nárůstu tlaku v reaktoru a dále za účelem distribuce nástřiku v celém objemu katalytického lože. Podobně jako v případě parního krakování i během katalytické dehydrogenace ethanu dochází k následným reakcím a vzniku nežádoucích produktů, mimo jiné koksů, který „blokuje“ aktivní centra daných katalyzátorů, čímž snižuje jejich účinnost a současně tak přispívá ke zvýšení tlakové ztráty. Regenerace katalyzátoru se provádí spalováním koksů.

1.3.1.3 Dehydratace ethanolu

Výroba ethylenu dehydratací ethanolu je spíše okrajovou záležitostí a provádí se v oblastech s vysokou produkcí ethanolu z biomasy. Jedná se o slabě endotermní reakci. Reakční teploty se pohybují okolo 300 °C, selektivita reakce je přes 99 % [82]. Na druhou stranu Phung a kol. [85] uvádějí, že při nižších teplotách dochází ke kompetitivní reakci, jejímž produktem je diethylether. V dřívějších dobách se využívalo homogenní katalýzy (kyselina sírová, kyselina fosforečná), v dnešní době se však přechází na heterogenní katalyzátory jako je alumina nebo silika.

Zjednodušeně se jedná o proces, kde se ethanol přehřívá a následně se vede nástřik do katalytického reaktoru. Z reaktoru se reakční směs vede do separátoru kapalná a plynná fáze. Kapalná fáze obsahuje nezreagovaný ethanol a vodu, zatímco plynná fáze obsahuje převážně ethylen. Ethylen je následně podroben čištění. Ve srovnání s parním krakováním se jedná o proces, který je energeticky méně náročný a současně dochází ke generaci menšího množství NO_x a CO_2 .

1.3.2 Oxidativní dehydrogenace ethanu (ODH)

1.3.2.1 Popis, výhody a nevýhody ODH

V předchozí kapitole byly diskutovány procesy, které se v současnosti využívají k výrobě ethylenu. Každý z těchto procesů má své nevýhody, a to zejména vysokou spotřebu energie (parní krakování, katalytická dehydrogenace) anebo se jedná o technologii, která nedokáže pokrýt celosvětovou poptávku po ethylenu (dehydratace bioethanolu). Mimo tyto důvody se hledají technologie, které minimalizují dopad na životní prostředí. Dalším důvodem hledání nových alternativních postupů syntéz je zavádění nasycených krátkých uhlovodíků jako vstupní suroviny namísto určitých frakcí ropy. To je spojeno zejména s již výše zmíněným objevem nalezišť břidlicového plynu, ze kterého jsou uhlovodíky s krátkým řetězcem získávány. Díky těmto důvodům by se mohlo v budoucnosti využívat oxidativní dehydrogenace lehkých uhlovodíků (ethan, propan, butan) k výrobám nenasyčených analogů (ethylen, propylen atd). Na druhou stranu je však nutno zmínit, že oxidativní dehydrogenace ethanu stále nebyla aplikována v průmyslové praxi či poloprovozním uspořádání.

Oxidativní dehydrogenace ethanu je reakce, která probíhá v přítomnosti pevného katalyzátoru a oxidačního činidla (nejčastěji O_2) a kde vznikající vodík reaguje s kyslíkem za vzniku stabilního produktu – H_2O [86]. Reakce vodíku s kyslíkem generuje velké množství

tepla a tím činí souhrnný proces oxidativní dehydrogenace ethanu exotermním ($\Delta H_r^{298K} = -105 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H_r^{923K} = -149 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) [82,87]. Typicky se reakce oxidativní dehydrogenace studuje při reakčních teplotách v rozmezí 450 – 700 °C, ale v poslední době se objevují publikace, kdy se reakce studuje i při nižších teplotách, např. při 350 °C s výtěžkem okolo 40 % ethylenu [88].

Mezi výhody oxidativní dehydrogenace ethanu lze zařadit jednoznačně možnost provedení reakce za nižších teplot než je parní krakování, což je z ekonomického hlediska jednoznačným přínosem. Další nezanedbatelnou výhodou je fakt, že během reakce běžně nevzniká koks, který by vedl k deaktivaci heterogenního katalyzátoru. K zavedení ODH ethanu do průmyslové praxe by mohla přispět i snižující se cena primární suroviny, ethanu, díky objevu technologie těžby břidlicového plynu.

Na druhou stranu, rovněž oxidativní dehydrogenace vykazuje své nedostatky, které je nutno vyřešit. V první řadě se jedná o přípravu katalyzátoru, který bude kombinovat pokud možno co nejvyšší hodnoty konverze ethanu s vysokými hodnotami selektivity na ethylen. Samotná oxidativní dehydrogenace ethanu totiž může přejít v systém následných reakcí, jejichž produktem jsou nežádoucí plyny – CO a CO₂. To je způsobeno faktem, že vznikající ethylen je reaktivnější než ethan. Mimo nutnost zvládnutí přípravy vhodného katalyzátoru je nutné řešit typické chemicko-inženýrské operace jako je převod tepla. Díky exotermnímu charakteru reakce a přítomnosti kyslíku by mohlo dojít k přehřívání reakční směsi a tím i případné explozi celého zařízení [89].

1.3.2.2 Katalyzátory pro oxidativní dehydrogenaci ethanu

Jak bylo uvedeno výše, pro aplikaci oxidativní dehydrogenace do praxe je nutno vyvinout katalyzátor, který bude vykazovat jednak přijatelnou hodnotu konverze a současně vysokou hodnotu selektivity. Pro průmyslovou praxi je nutností využívat katalyzátory s produktivitou vyšší než $1 \text{ kgP} \cdot \text{kg}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ [84]. A právě splnění těchto kritérií je předmětem studia heterogenních katalýzy. Největší pozornost byla v rámci výzkumu zaměřena na:

- Katalyzátory na bázi oxidů přechodných kovů – do této skupiny lze zařadit jednak oxidy přechodných kovů v objemové formě, nanesené oxidy přechodných kovů na vhodných matricích nebo tzv. směsné oxidy. Mezi nejčastěji studované katalyzátory nanesených oxidů přechodných kovů lze jmenovat ty, které jsou na bázi V [90–92], Mo [93–95], Ni [22,46,96], méně často pak Co [97,98] či Fe [97,99]. Matrice, které slouží jako nosiče

aktivní fáze, jsou nejčastěji alumina [22,92,93], různé formy siliky (HMS, SBA-15, aj.) [93,100,101], MgO [102,103], TiO₂ [93], CeO₂ [46], ale i zeolitové matice [104,105]. Velmi často se přistupuje k bimetalickým katalyzátorům, kdy jeden z oxidů kovů funguje jako promotor. Mezi dopující prvky se řadí alkalické kovy [106] a kovy vzácných zemin [44]. Ze skupiny směsných oxidů jsou v poslední době studovány Ni-Al-O [107,108], Ni-Nb-O [109–111], Ni-Ce-O [46], Ni-Ta-O [88], Mo-V-Sb-O [112], Mo-V-Te-Nb-O [113] aj. V literatuře se uvádí, že oxidativní dehydrogenace ethanu na většině zmíněných katalyzátorů probíhá dle Mars-van Krevelenova mechanismu [114–116], kde ethan reaguje s mřížkovým kyslíkem katalyzátoru. To vede ke vzniku defektu/díry a katalyzátor/aktivní centrum se tak redukuje. Následně dochází k disociativní adsorpci kyslíku z plynné fáze a reoxidaci katalyzátoru/aktivního centra.

- Katalyzátory na bázi oxidů alkalických kovů a kovů vzácných zemin – mezi tyto katalyzátory se řadí zejména oxidy kovů vzácných zemin jako je La₂O₃, Sm₂O₃ nebo CeO₂ či nanesené oxidy alkalických kovů. Využití těchto katalyzátorů je podmíněno provedením ODH ethanu při vyšších teplotách (600 – 900 °C), a to z důvodu odlišného mechanismu reakce [82]. Předpokládá se, že v prvním kroku dochází k adsorpci ethanu na aktivním centru katalyzátoru. Následně dochází k homolytickému štěpení C–H vazby za vzniku sorbovaného ethyl radikálu. Následně může dojít ke dvěma procesům, a to desorpci ethyl radikálu do plynné fáze a následné homogenní reakci nebo heterogenní reakci, kdy se do plynné fáze desorbují voda a olefin (ethylen). Zvýšení katalytické aktivity je dosaženo dopováním alkalickými kovy či kovy alkalických zemin a jejich oxidů. Mezi publikované katalytické systémy je možno zařadit Na/Sm₂O₃ [117], Sr/La₂O₃ [117], MgO/Sm₂O₃ [118], CaO/CeO₂ [119] či LiO/MgO [120]. V některých publikacích se dále objevuje dopování těchto katalyzátorů halogenidy alkalických kovů či kovů alkalických zemin [121,122].

- Zvláštní kapitolou katalyzátorů pro ODH ethanu jsou halogenidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin a jejich eutektické směsi. Z publikovaných systémů lze jmenovat např. Li-K-Cl, Li-Na-Cl, Li-Sr-Cl nanesené na Dy₂O₃/MgO matici [123].

V Tabulce 1-1 jsou uvedeny vybrané výsledky, kterých bylo dosaženo v ODH ethanu na katalyzátorech bez obsahu Ni. Srovnání dosažených výsledků v ODH ethanu a propanu s využitím různých katalyzátorů se věnovali v rámci review zejména Cavani a kol. [84].

Tabulka 1-1 – vybrané výsledky dosažené v ODH ethanu

Katalyzátor	T _K °C	T _R °C	Podmínky	X %	S %	Y %	P g _C =g _K ⁻¹ .h ⁻¹	Cit.
Fe/HY	615	600		17,5	42,8	7,5	0,25	
Fe/KY	615	600	W = 100 mg C ₂ :O ₂ :He = 9,7:3,3:62	9,8	37,6	3,7	0,12	[104]
Ni/HY	615	600	V = 75 ml.min ⁻¹	21,2	74,5	15,8	1,08	
Ni/KY	615	600		13,7	72,9	10,0	0,67	
1% V/Al ₂ O ₃		550		5,2	27,0	1,4	0,13	
3% V/Al ₂ O ₃		550	W = 20 mg	6,9	59,0	4,1	0,38	[92]
5% V/Al ₂ O ₃		550	C ₂ :O ₂ :He = 1:2:8 V = 30 ml.min ⁻¹	9,2	70,0	6,4	0,60	
10% V/Al ₂ O ₃		550		30,7	57,0	17,5	1,64	
0,6% V/MCM-41	600	600		13,0	58,8	7,6	0,06 ^b	
2% V/MCM-41	600	600		9,4	69,0	6,5	0,28 ^b	
4% V/MCM-41	600	600	proměnné hodnoty W/F ^a	8,4	68,6	5,8	0,51 ^b	[101]
7% V/MCM-41	600	600	C ₂ :O ₂ :He = 4:8:88	14,5	60,2	8,7	0,76 ^b	
10% V/MCM-41	600	600		28,2	38,3	10,8	0,14 ^b	
5% Mo/Al ₂ O ₃	650	540	W = 280 mg	7,0	51,0	3,5	0,05	
10% Mo/Al ₂ O ₃	650	540	C ₂ :O ₂ :He = 5,6:5,6:48,8 ^c	9,7	72,5	7,0	0,10	[124]
20% Mo/Al ₂ O ₃	650	540	V = 60 ml.min ⁻¹	21,6	72,5	15,2	0,21	

Tabulka 1-1 – pokračování

Katalyzátor	T _K °C	T _R °C	Podmínky	X %	S %	Y %	P Cit.
						g _C =g _K ⁻¹ ·h ⁻¹	
2% Mo/Si-Ti-O		550		20,9	38,3	8,0	
5% Mo/Si-Ti-O		550	proměnné hodnoty W/F ^{cat}	26,8	40,1	10,7	
10% Mo/Si-Ti-O		550	C ₂ :O ₂ :He = 10:5:85 V = 25 ml.min ⁻¹	29,3	39,3	11,5	[94]
10% Mo/SiO ₂		550		5,1	49,6	2,5	
10% Mo/TiO ₂		550		25,8	38,5	9,9	
5% V/Al ₂ O ₃	600	580		25,5	59,8	15,2	0,91
10% V/Al ₂ O ₃	600	580	W/F = 10 g _{kat} .h.mol _{C₂} ⁻¹	36,6	57,6	21,1	1,25
4% Mo – 9% V/Al ₂ O ₃	600	580	C ₂ :O ₂ :He = 4:8:88 V = 100 ml.min ⁻¹	37,5	61,1	22,9	1,37 [125]
10% Mo – 5% V/Al ₂ O ₃	600	580		33,8	70,7	23,9	1,43
18% Mo/Al ₂ O ₃	600	580		21,2	56,4	12,0	0,72
0,9% Co/APO-18	600	600		27,4	54,6	15,0	0,09
0,56% V – 0,86% Co/APO-18	600	600	W/F = 51 g _{kat} .h.mol _{C₂} ⁻¹ C ₂ :O ₂ :He = 4:8:88	32,0	44,3	14,2	0,08 [126]
0,3% V – 0,7% Co/APO-18	600	600		41,3	62,1	29,8	0,15
5% Ni/MgO		600	GHSV = 30000 ml.g _{kat} ⁻¹ .h ⁻¹ C ₂ :O ₂ :N ₂ = 20:10:0	32,0	54,3	17,4	3,98 [102]
5% Ni/MgO		600	C ₂ :O ₂ :N ₂ = 15:15:0	68,8	52,8	36,3	6,23

Tabulka 1-1 – pokračování

Katalyzátor	T _K °C	T _R °C	Podmínky	X %	S %	Y %	P g _C -g _K ⁻¹ .h ⁻¹	Cit.
SnO ₂ /Li ⁺ MgO-Cl ⁻	750	620	W = 10 g	78,7	71,6	56,4	0,09	
L _{a2} O ₃ /Li ⁺ MgO-Cl ⁻	750	610	C ₂ :O ₂ :He = 29:29:18	76,1	68,8	52,4	0,08	[127]
Dy ₂ O ₃ /Li ⁺ MgO-Cl ⁻	750	570	V = 60 ml.min ⁻¹	81,3	76,2	62,0	0,10	
Sr _{0,1} La _{1,0} Nd _{1,0} O _y	550	860	W = 300 mg	62,4	73,0	45,5	12,50	
Sr _{1,0} La _{1,0} Nd _{1,0} O _y	550	860	C ₂ :O ₂ :N ₂ = 2:1:1 GHSV ^e = 80000 h ⁻¹	62,3	72,5	45,1	12,39	[128]

^a poměr hmotnosti katalyzátoru a průtoku reakční směsi

^b hodnoty produktivity vztaheny pro isokonverzní experimenty (X = 15 %)

^c provedeno ve speciální cele současně za měření in-operando Ramanovy spektroskopie

^d navážky katalyzátorů byly vztaheny na konstantní hodnotu specifického povrchu

^e poměr hodnoty objemového průtoku reakční směsi za standardních podmínek a objemu katalytického lože

1.3.3 Ni-katalyzátory v ODH a jejich charakterizace

V předchozí kapitole byly uvedeny různé typy katalyzátorů, které byly více či méně úspěšně testovány v ODH ethanu. Publikované výsledky katalytických testů katalyzátorů na bázi NiO (tj. NiO, směsné oxidy či nanosené částice na nosičích) budou diskutovány v následujícím textu.

Obecně známým a často ověřovaným faktem je skutečnost, že objemový NiO je aktivní v oxidativní dehydrogenaci ethanu, ale jeho selektivita na ethylen je velmi nízká [106,129]. Li a kol. [129] se věnovali přípravě NiO s různými texturními vlastnostmi. Ve své práci uvádějí katalytické výsledky (viz. Tabulka 1-2) pro nanoporézní NiO a mesoporézní NiO, které se liší specifickým povrchem, objemem pórů a distribucí pórů. Rozdílnou katalytickou aktivitu a selektivitu na ethylen zdůvodňují právě rozdílnými texturními vlastnostmi. Vyšší selektivitu mesoporézního NiO připisují snazší difuzi ethylenu z pórů NiO a v souvislosti s tím k nižší tendenci podléhat následné totální oxidaci na CO_x [129].

Zhang a kol. [106] ve své práci poukazují na fakt, že nanosením Ni-částic na aluminu dochází k výraznému nárůstu selektivity, na druhou stranu však dochází k poklesu aktivity. Ve své další publikaci se autoři věnovali pouze nanoseným NiO/Al₂O₃ katalyzátorům, kde bylo rozdílné populace Ni-částic dosaženo využitím rozdílných alumina matic při dvou různých koncentracích NiO v katalyzátorech [96]. Vybrané alumina matrice se lišily v hodnotách specifických povrchů a objemů pórů. Katalyzátory byly připraveny tak, že z výsledků N₂-fyzisorpce provedené na čistých maticích bylo určeno množství prekurzoru tak, aby výsledné katalyzátory obsahovaly shodné množství NiO vztažené na 100 m² povrchu matrice (0,12 a 0,24 g NiO/100 m² Al₂O₃). Dosažené výsledky, které autoři v práci publikují, se dají shrnout do následujících bodů: (i) objem pórů je klíčový parametr ovlivňující velikost a distribuci NiO, s klesajícím objemem pórů dochází k tvorbě větších částic NiO, (ii) velikost NiO významným způsobem ovlivňuje selektivitu katalyzátorů, čím větší částice NiO, tím více klesá selektivita na ethylen, (iii) jsou-li částice NiO více distribuovány na povrchu matrice, síla interakce mezi NiO a maticí roste. Autoři pro studované katalyzátory a reakční podmínky došli k závěru, že síla interakce NiO s maticí je klíčový parametr ovlivňující výtěžek ethylenu v ODH ethanu [96].

Čapek a kol. [81] zvolili obdobný způsob dosažení rozdílné distribuce Ni-částic v Ni/Al₂O₃ katalyzátorech ve smyslu množství Ni částic vztažených na jednotku plochy. Oproti předešlému článku zvolil tento tým konstantní matici, na kterou bylo nanoseno různé množství prekurzoru v rozsahu 1,5 – 6 hm. % Ni. V práci je detailně diskutována charakterizace

připravených materiálů s využitím H₂-TPR a DRS. Výsledky charakterizace ukázaly, že uvedené katalyzátory obsahovaly Ni(II) částice tetraedrálně i oktaedrálně koordinované v NiAl₂O₄ mřížce. Dále bylo potvrzeno, že navyšováním obsahu Ni na povrchu matrice došlo ke vzniku NiO. Ten byl touto skupinou detekován zejména v H₂-TPR profilech přítomností redukčního píku s maximem cca 406 °C a podpořen výsledky DRS. Hlavním výsledkem práce bylo zjištění, že pokles produktivity ethylenu souvisí s poklesem relativní populace Ni-částic oktaedrálně koordinovaných (malé částice NiO a/nebo Ni²⁺ ionty difundující do povrchových defektů Al₂O₃ a obsazující oktaedrální pozice) a současně s nárůstem relativní populace Ni-částic v tetraedrální koordinaci. Tento výsledek upřesňuje tvrzení předešlého týmu Zhanga a kol. [96]. Vybrané výsledky katalytické aktivity materiálů jsou uvedeny v Tabulce 1-2.

Vliv koncentrace Ni v katalyzátoru na katalytickou aktivitu byl sledován i v dalších publikacích [22,57,107]. Heracleous a kol. [57] sledovali závislost koncentrace Ni v rozmezí 7,8 – 23,9 hm. %. Takto připravené katalyzátory se lišily v distribuci Ni-částic včetně přítomnosti NiO částic, kde katalyzátor obsahující 7,8 hm. % Ni neobsahoval NiO, katalyzátor s 14,2 hm. % Ni obsahoval NiO s průměrnou velikostí krystalitů 8,0 nm a katalyzátor obsahující 23,9 hm. % Ni obsahoval NiO s průměrnou velikostí 15,2 nm. Výsledky jejich práce poukazují na fakt, že zvýšením koncentrace ze 7,8 na 14,2 hm. % Ni vede ke změně distribuce Ni-částic a vzniku třídimenzionálních částic, tj. NiO. Heracleous a kol. [57] uvádí, že vznik těchto částic zvyšuje katalytickou aktivitu v ODH ethanu, ale na rozdíl od výše zmíněné publikace autorů Zhanga a kol. [96] nedochází k poklesu selektivity na ethylen, a to ani v případě katalyzátoru obsahující 23,9 hm. % Ni. Autoři uvádějí [57], že objemový NiO a NiO nanesený na Al₂O₃ matrici (23,9 hm. % Ni na Al₂O₃) vykazují podobné hodnoty konverze ethanu, ale selektivita srovnávaných materiálů je zcela odlišná. Objemový NiO vykazoval vyšší hodnoty průměrné velikosti krystalitu a byl méně selektivní na ethylen než NiO nanesený na alumině. Lze však předpokládat, že i v případě naneseného NiO lze nalézt mezní hodnotu velikosti krystalitu, při které dochází k prudkému poklesu selektivity. S ohledem na uvedené výsledky je však třeba upozornit na fakt, že autoři nepublikují hodnoty produktivity (uvedené hodnoty nelze z uvedených informací jednoznačně vypočítat), které dané katalyzátory dosáhly, a proto je nelze plnohodnotně porovnat s výsledky dosažené ve výše uvedené publikaci Čapka a kol. [81].

Smoláková a kol. [22] studovali Ni-Al₂O₃ katalyzátory s obsahem Ni (11-20 hm. % Ni). Tito autoři publikovali, že k získání aktivních Ni-Al₂O₃ katalyzátorů dochází v přítomnosti krystalických NiO s velikostí krystalitu < 8 nm a/nebo ne-stechiometrických NiO. Na druhou

stranu, nejvyšší selektivita na žádaný ethylen byla publikována pro tetraedrální Ni-částice. Tvorba velkých krystalických NiO částic o velikosti krystalitu 22–32 nm byla vyhodnocena jako nežádoucí, a to jak s ohledem nízké aktivity, tak nízké selektivity.

Navyšování koncentrace Ni v nanosených katalyzátorech nad určitou mez tak vede pouze ke zvyšování množství NiO a zejména k nárůstu velikosti krystalitů NiO, což vede k poklesu selektivity. Alternativou k přípravám nanosených katalyzátorů je příprava směsných oxidů, které mohou obsahovat vyšší koncentrace Ni, a to s dosažením zcela odlišné distribuce částic. Katalyzátory na bázi směsných oxidů je možno připravit např. tepelným rozkladem hydrotalcitů. Přípravě a charakterizaci směsných oxidů připravených tepelným rozkladem hydrotalcitů se věnovala Smoláková a kol. [107]. Autoři v rámci uvedené publikace připravili směsné oxidy s obsahem Ni 31 – 60 hm. %, které byly kalcinovány v teplotním rozsahu 500 – 900 °C. Autoři publikovali, že produktivita ethylenu roste jednak s klesající teplotou kalcinace směsného oxidu, která však nemůže být nižší, než je teplota chemické reakce, jednak s rostoucím obsahem Ni (NiO), avšak bez tvorby samostatné NiO fáze. Důležitým faktorem, který ovlivňuje katalytické vlastnosti katalyzátorů je míra interakce NiO s aluminou. V případě, že s rostoucím obsahem Ni dochází k tvorbě samostatné NiO fáze, pak dochází k prudkému poklesu aktivity a selektivity.

Přípravě katalyzátorů s rozdílnou distribucí Ni-částic cestou syntézy směsných oxidů se věnoval i tým z univerzity v Soluni. Ve svých publikacích se autoři věnovali zejména přípravám směsných oxidů na bázi Ni-Nb-O, jejich charakterizaci, zkoumáním katalytické aktivity a korelaci mezi strukturou a katalytickou aktivitou [109,111,130–132]. Mimo tyto materiály se věnovali i přípravám Ni-Al-O směsných oxidů s rozdílným poměrem Ni:Al [108]. Katalyzátory byly připraveny ze směsi dusičnanů nikelnatého a hlinitého, jejich rozpuštěním, odpařením a kalcinací v rozsahu atomárních poměrů Ni:Al od 100:0 do 50:50. Charakterizací připravených materiálů autoři zjistili, že směsné oxidy na bázi Ni-Al-O mají vyšší specifický povrch než samotný krystalický NiO. Současně přidavkem a zvyšující se koncentrací Al v Ni-Al-O směsných oxidech došlo k poklesu průměrné velikosti krystalických částic NiO. Přídavek Al měl významný vliv i na distribuci Ni-částic. Rostoucí koncentrace Al způsobuje postupný nárůst maximální teploty, při kterých jsou Ni-částice redukovány, a současně přispívá i ke změně koordinace Ni-částic z oktaedrální na tetraedrální. Autoři se v publikaci zaměřili i na přítomnost a typ částic kyslíku. NiO obsahuje elektrofilní částice O⁻, které jsou v reakci neselektivní a způsobují oxidaci ethylenu na CO_x. Přítomnost Al v Ni-Al-O materiálech

způsobuje změnu distribuce těchto neselektivních elektrofilních O^- -částic a minima dle autorů dosahuje v materiálu s poměrem Ni:Al = 70:30 [108].

Z uvedených informací, které byly publikovány v práci Skouflové a kol. [108], vyplývá závěr, že s přidavkem Al k NiO dochází ke změnám mnoha vlastností materiálů. Z pohledu katalytické aktivity a selektivity byl autory jako nejlepší katalyzátor vybrán materiál s atomárním poměrem Ni:Al = 70:30. Vzhledem k faktu, že porovnáním konverze jednotlivých materiálů neprokázalo žádný trend, autoři přepočítali hodnoty konverze ethanu na plochu specifického povrchu materiálů. Z toho vyplývá, že nejvyšší konverze dosahuje čistý NiO a s postupným nárůstem obsahu Al klesá konverze. Je však nutno podotknout, že NiO je materiál vykazující nízkou hodnotu selektivity na ethylen. Selektivita materiálů roste s rostoucím zastoupením Al a dosahuje maxima pro materiál s atomárním poměrem Ni:Al = 70:30. Při vyšším množství Al dochází k poklesu selektivity na ethylen. Autorský tým přisoudil největší podíl na zvýšení selektivity snížení množství elektrofilních radikálů O^- a zvýšení specifického povrchu v důsledku dopování NiO atomy Al.

Tabulka 1-2 – vybrané výsledky Ni-katalyzátorů dosažené v ODH ethanu

Katalyzátor	T _K °C	T _R °C	Podmínky	X %	S %	Y %	P g _C =g _K ⁻¹ .h ⁻¹	Cit.
nano-NiO		350		35,0	45,4	15,9		
meso-NiO	400	350	C ₂ :O ₂ :N ₂ = 1:1:4 GHSV = 18000 ml.g _{kat} ⁻¹ .h ⁻¹	25,4	43,5	11,1		[129]
meso-NiO	400	400		36,4	53,2	19,4		
NiO		350	W = 500 mg	46,3	46,4			
24% NiO/Al ₂ O ₃	450	350	C ₂ :O ₂ :N ₂ = 10:10:80	20,4	72,1			[106]
24% NiO/Al ₂ O ₃	450	400	GHSV = 338 ml C ₂ .g _{kat} ⁻¹ .h ⁻¹	41,9	69,1			
1,5% Ni/Al ₂ O ₃	600	550					0,15	
2,9% Ni/Al ₂ O ₃	600	550	W = 200 mg	8,1	83,4		0,21	[81]
4,1% Ni/Al ₂ O ₃	600	550	C ₂ :O ₂ :He = 9:2,5:88,5 V = 100 ml.min ⁻¹				0,28	
6,0% Ni/Al ₂ O ₃	600	550		11,2	85,2	9,6	0,29	
8% Ni/Al ₂ O ₃	450	400	isokonverzní experimenty	15,0	79,0			
15% Ni/Al ₂ O ₃	450	400	C ₂ :O ₂ :He = 7:7:63	15,0	83,4			[57]
24% Ni/Al ₂ O ₃	450	400	W/F ^a = 0,02 – 1,33 g.s.ml ⁻¹	15,0	79,1			

Tabulka 1-2 – pokračování

Katalyzátor	T _K °C	T _R °C	Podmínky	X %	S %	Y %	P g _C ·g _K ⁻¹ ·h ⁻¹	Čit.
Ni-Al2-500	500	450		9,4	74,4	7,0	0,17	
Ni2-Al-500	500	450		18,5	77,4	14,3	0,41	
Ni4-Al-500	500	450	W = 200 mg	22,3	74,9	16,7	0,43	[107]
Ni2-Al-500 ^b	500	450	C ₂ :O ₂ :He = 7,5:2,5:90 V = 100 ml.min ⁻¹	18,5	77,4	14,3	0,41	
Ni2-Al-600	600	450		7,9	82,4	6,6	0,18	
Ni2-Al-900	900	450		4,2	81,6	3,4	0,10	
11,7% Ni/Al ₂ O ₃ (NO ₃) ^c		500	W = 50 - 450 mg	10,0	84,2	8,5	0,11	
11,0% Ni/Al ₂ O ₃ (Ac) ^c		500	C ₂ :O ₂ :He = 8:3:89	10,0	80,6	7,7	0,49	[22]
11,8% Ni/Al ₂ O ₃ (mm) ^c		500	V = 100 ml.min ⁻¹	10,0	36,1	3,6	0,10	

^a poměr hmotnosti katalyzátoru a průtoku reakční směsi

^b výsledky jsou pro přehlednost zopakovány

^c použitý způsob přípravy: (NO₃) impregnace z dusičnanu nikelnatého, (Ac) impregnace z octátu nikelnatého, (mm) mechanická směs aluminu a NiO

Jak již bylo uvedeno výše, katalyzátory pro ODH nejsou pouze monometalické, ale často se využívá směsí různých oxidů kovů. Příklad promotoru může ovlivnit jednak tepelnou stabilitu materiálů, ale může i významným způsobem ovlivnit aktivitu a selektivitu. Příkladem mohou být směsné oxidy na bázi MoVTaNbO [113]. Omezíme-li se na katalyzátory na bázi Ni, je možno najít v literatuře využití mnoha kovů jako promotorů. V následujícím textu budou stručně popsány vybrané výsledky publikované v literatuře.

Zmíněný vědecký tým z univerzity v Soluni se věnoval i přípravě směsných oxidů Ni-Me-O, kde se mimo Ni vyskytovaly prvky s rozdílným mocenstvím (Li, Mg, Al, Ga, Ti, Nb a Ta) [133]. Ve všech případech byly směsné oxidy připraveny rozpuštěním prekurzorů (dusičnany či acetáty příslušných kovů) ve vodě či ethanolu následované odpařením příslušného rozpouštědla a kalcinované na $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Směsné oxidy byly připraveny v atomárním poměru Me/Ni rovném teoretické hodnotě 0,176. V rozporu s některými výsledky publikovanými tímto vědeckým týmem nedošlo k zásadní změně průměrné velikosti krystalického NiO. Nicméně zásadní vliv použitého dopujícího prvku byl sledován v množství přítomných neselektivní elektrofilních O^- částic. Kationty s vyšší valencí než Ni snižovaly množství přítomných O^- částic, zatímco kationty nižší či stejné valence naopak zvýšily množství těchto částic. Autoři zdůrazňují, že tento parametr měl zásadní vliv na hodnoty selektivity katalyzátorů v ODH. Z grafické závislosti publikované v článku [133] je patrné, že srovnatelné hodnoty konverze ethanu a selektivity na ethylen vykazovali NiO a Ni-Li-O směsný oxid, nepatrný nárůst selektivity byl pozorován u Ni-Mg-O směsného oxidu a dále selektivita rostla pro Ni-Ga-O, Ni-Al-O, směsné oxidy Ni-Ti-O a Ni-Ta-O dosáhly podobných hodnot a nejvyšší hodnoty selektivity vykazoval Ni-Nb-O směsný oxid. Bohužel v publikaci nejsou uvedeny přesné hodnoty zatížení katalyzátoru nebo produktivity ethylenu, které by vedly k možnosti srovnání katalytické aktivity a selektivity jednotlivých materiálů.

V literatuře se často objevuje využití Ce jako promotoru. Jedná se o využití jak v ODH ethanu či propanu, ale často i pro suché reformování methanu. Využití Ni-Ce-O směsných oxidů v ODH ethanu se věnovali Solsona a kol. [46]. V uvedené publikaci se autoři věnovali vlivu složení Ni-Ce-O směsných oxidů a připravili koncentrační řadu vyjádřenou jako molární poměr Ni/Ce v rozsahu od 0,2 – 50. Katalyzátory byly připraveny rozpuštěním dusičnanů nikelnatého a ceritého v ethanolu s přidavkem kyseliny šťavelové, následně bylo odpařeno rozpouštědlo a směs byla kalcinována při $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Podobně jako u jiných materiálů, přidavek Ce k NiO vede ke snížení průměrné velikosti krystalického NiO a zvyšuje specifický povrch materiálů. Autoři zjistili, že CeO_2 je vysoce neselektivní materiál. Na druhou stranu jako

promotor zvyšuje mobilitu kyslíku, což může přispět k rychlejší reoxidaci Ni-částic redukovaných dle principu mechanismu podle Marse a van-Krevelena. Navíc vede přidavek Ce ke změně distribuce částic a jeho množství ovlivňuje interakci mezi Ni-Ce, čímž se mění redukovatelnost Ni-částic. Nejvyšší teplota redukce byla pozorována pro Ni-Ce-O s atomárním poměrem Ni/Ce rovným 12. Dle autorů článku přispívá přítomnost CeO₂ v katalyzátoru k vyšší koncentraci O²⁻-částic, které by měly mít nižší tendenci k následným oxidačním reakcím, tj. měla by být zvýšena selektivita daných materiálů. Směsné oxidy Ni-Ce-O dle publikovaných výsledků dosáhly selektivity na ethylen v rozmezí 54,0 – 64,8 % a nejlepším katalyzátorem byl Ni-Ce-O směsný oxid s atomárním poměrem Ni/Ce rovným 12 s konverzí ethanu 10,4 %, selektivitou 59,0 % a produktivitou 0,021 g_{C2=}.g_{kat}⁻¹.h⁻¹ při reakční teplotě 275 °C.

Studiem nanosených Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorů se zabývali Bortolozzi a kol. [44]. Ve své práci studovali vliv přídavku Ce do katalyzátoru v práškové formě a nanesené na strukturovaný nerezový ocelový nosič (Porvair) s dvojitým atomárním poměrem Ce/Ni rovno 0,11 a 0,25 a se souhrnnou koncentrací Ni + Ce 15 hm. %. Navíc, strukturované katalyzátory byly kalcinované při teplotách 550 a 700 °C. Na základě charakterizačních technik publikovali závěry, že přidavek Ce obecně snižuje průměrnou velikost krystalů NiO a ovlivňuje sílu interakce mezi NiO a Al₂O₃. Mimo to však zjistili, že přídavkem Ce vznikají nové částice, kdy Ni²⁺ může migrovat do mřížky CeO₂, čímž vzniká nová fáze Ni-Ce-O. Tyto částice jsou dle autorů reaktivnější a přispívají k vyšší konverzi materiálů obsahující Ce v porovnání s katalyzátory bez obsahu Ce. Vyšší reaktivita je způsobena absencí aniontů kyslíku v mřížce a/nebo schopností snadno adsorbovat kyslík. Katalytické výsledky ve všech případech ukázali vyšší produktivitu u strukturovaných katalyzátorů, která je daná lepší dispergací na povrchu nosiče. Nicméně se ukázalo, že přidavek Ce pozitivně ovlivňuje konverzi ethanu. Na druhou stranu byla u všech katalyzátorů obsahující Ce pozorována nižší selektivita na ethylen.

Tabulka 1-3 – Vybrané výsledky Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorů v ODH ethanu

Katalyzátor	T _K °C	T _R °C	Podmínky	X %	S %	Y %	P g _C -g _K ⁻¹ .h ⁻¹	Čit.
15% Ni/Al ₂ O ₃	550	400	W = 400 mg	4,0	76,5		0,05 ^b	
15% NiCe(0,11)/Al ₂ O ₃ ^a	550	400	C ₂ :O ₂ :He = 6:6:88	8,5	61,9		0,06 ^b	[44]
15% NiCe(0,25)/Al ₂ O ₃ ^a	550	400	W/F = 0,48 g.s.ml ⁻¹	9,5	51,9		0,05 ^b	
NiO	500	275		2,3	39,9		> 0,01	
NiCe-50 ^c	500	275		8,6	57,6		0,017	
NiCe-20 ^c	500	275	W = 500 mg	9,4	59,2		0,019	[46]
NiCe-12 ^c	500	275	C ₂ :O ₂ :He = 9,1:3:87,9 GHSV = 80 g _K .mol _{C₂} ⁻¹ .h ⁻¹	10,4	59,0		0,021	
NiCe-6 ^c	500	275		9,5	60,2		0,019	
NiCe-2 ^c	500	275		7,8	64,2		0,017	

^a obsah kovů v katalyzátorech byl shodně 15 % a katalyzátory se lišily v atomárním poměru Ce/Ni, číslo v závorce udává atomární poměr Ce:Ni

^b hodnota produktivity byla publikována pro reakční teplotu 450 °C

^c číslo udává atomární poměr Ni:Ce

Obecně by se dal vliv jednotlivých Ni-částic na katalytickou aktivitu a selektivitu v ODH ethanu shrnout následovně. Objemový NiO, ať už v čisté formě nebo ve formě velkých krystalů nanesených na matrici, vykazuje vysokou hodnotu konverze ethanu. Na druhou stranu je však nutno podotknout, že selektivita na ethylen dosahuje nízkých hodnot (maximálně cca 50 %). Tento výsledek má souvislost se strukturou NiO, který obsahuje kationtové vakance a současně přebytek kyslíkatých částic, které se vyskytují ve formě kyslíkatých elektrofilních center O^- [109,134]. Souvislost mezi přebytkem kyslíkatých částic a klesající selektivitou na ethylen publikovali Zhang a kol. [106]. Přítomná elektrofilní centra O^- totiž způsobují oxidaci ethanu a případně i ethylenu na CO_x [109]. Zvýšením stupně dispergace NiO na povrchu matrice dochází jednak ke zvýšení počtu interagujících Ni-částic s nosičem, ale pravděpodobně i k částečné difuzi iontů Al^{3+} do NiO a tím dochází ke snížení množství elektrofilních kyslíkatých center [106]. Tím by mohla být vysvětlena vyšší selektivita katalyzátorů, které neobsahují NiO ve formě velkých krystalů. Dalším možným vysvětlením by mohl být fakt, že velké částice NiO blokují póry v alumině, dojde k poklesu rychlosti difuze ethylenu z katalyzátoru, jinými slovy dojde ke zvýšení doby zdržení poblíž aktivních center, a tím pádem k přeoxidování na CO_x [129]. Aby bylo dosaženo co nejvyšší selektivity, je nutno připravit katalyzátory s vysoce dispergovanými Ni-částicemi. V předešlém textu bylo uvedeno, že Ni^{2+} ionty mohou difundovat do povrchové vrstvy aluminy a obsazovat kationtové vakantní pozice. Vysoce dispergované Ni-částice se silnější interakcí s aluminou vykazují hodnoty selektivity na ethylen cca 80 – 95 %. Navíc se zdá, že tetraedrálně koordinované částice jsou selektivnější než částice v oktaedrálnej koordinaci, na druhou stranu jsou však méně aktivní [22]. Je však nutno podotknout, že konverze ethanu je stále nižší než v případě čistého NiO [22]. Konečně dojde-li k tvorbě objemové, krystalické formy spinelu $NiAl_2O_4$ dochází jak poklesu konverze ethanu tak i k poklesu selektivity na ethylen [135].

Vliv Ce na katalytickou aktivitu a selektivitu v ODH ethanu může být popsán na základě strukturních změn katalyzátorů. Za prvé je možné zmínit fakt, že přípravou směsného Ni-Ce-O oxidu dochází ke zvětšení specifického povrchu oproti NiO [46]. Zvětšení specifického povrchu katalyzátoru je spjato i se zvýšením počtu aktivních center na bázi Ni, která jsou přístupná reakčním komponentám, a tím pádem je dosaženo vyšší konverze ethanu [46]. Současně pak lze přisoudit zvýšení konverze ethanu vlastnostem CeO_2 , a to vysoké mobilitě O^{2-} částic a jeho redoxním vlastnostem [44]. Na druhou stranu zvýšení selektivity na ethylen lze spojit se schopností snižovat velikost krystalů NiO v katalyzátorech, respektive se

schopností zvýšit dispergaci Ni-částic na povrchu aluminy a současně snížit sílu interakce mezi Ni-částicemi a aluminou [22,44].

1.4 Suché reformování methanu

1.4.1 Syntézní plyn

Syntézní plyn (směs CO a H₂) je v současné době jedním z nejdůležitějších meziproduktů chemického průmyslu. Syntézní plyn se využívá ve výroбах uhlovodíků s delšími řetězci v tzv. Fischer-Tropschově procesu či pro výrobu methanolu a z něj vycházejících surovin jako je formaldehyd, kyselina octová, dimethyl ether aj.

Zásadní je rovněž produkce vodíku. Odhaduje se, že roční produkce vodíku se pohybuje okolo 50 milionů tun [136]. Vodík se nadále využívá v Haber-Boschově procesu výroby amoniaku, kterého je produkováno ročně více než 200 milionů tun [137], v petrochemickém průmyslu se využívá k hydrodesulfurizaci, hydrodenitrogenaci a hydrodeoxygenaci či při metalurgických výroбах některých kovů nebo v potravinářství ke ztužování tuků. V poslední době se intenzivně studuje uplatnění tzv. palivových článků jako pohonných jednotek automobilů [138].

Výroba syntézního plynu je realizována zejména tzv. parním reformování methanu, respektive zemního plynu, ve kterém je methan majoritní složkou [139]. Z technologického hlediska jsou dále zajímavé další dva procesy, a to parciální oxidace methanu a autotermní reformování, které by se dalo označit jako kombinace parního reformování a parciální oxidace uhlovodíků [10]. Mimo tyto reakce je možno ještě jmenovat zplyňování uhlí a biomasy [10]. Jednotlivé procesy vedou k syntéznímu plynu s odlišným molárním poměrem H₂ a CO.

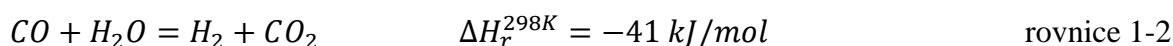
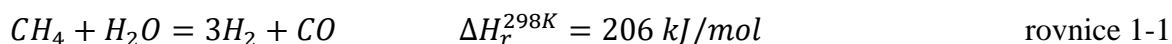
V poslední době se intenzivně studuje tzv. suché reformování methanu. Pojem suché reformování methanu značí katalyzovanou reakci mezi methanem a oxidem uhličitým, jejímž produktem je syntézní plyn v molárním poměru CO:H₂ = 1:1.

Mimo zmíněných postupů výroby syntézního plynu se v laboratorním měřítku studují i jiné reformovací reakce jako reformování ethanolu [140–142], methanolu [143], dimethyl etheru [144] či glycerolu [145,146], které jsou spíše alternativou získávání syntézního plynu bohatého na vodík. Výhody a nevýhody parního reformování, parciální oxidace a suchého reformování budou diskutovány v dalším textu.

1.4.2 Procesy přípravy syntézního plynu

1.4.2.1 Parní reformování methanu

Parní reformování methanu je nejdéle využívaným procesem výroby syntézního. Poprvé byl tento proces aplikován v průmyslovém měřítku firmou Standard Oil of New Jersey v roce 1931 [147]. Jak již název reakce napovídá, jedná se o reakci mezi methanem a vodní parou, která je popsána rovnicí 1-1 a jde o reakci endotermní.



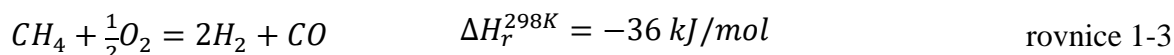
Parní reformování methanu se provádí ve svazcích trubkových reaktorů umístěných v peci. Teplota reakční směsi na vstupu se pohybuje v teplotním rozmezí 450 – 650 °C a na výstupu z reaktoru má 800 – 950 °C. Typické katalyzátory pro parní reformování jsou založeny na Ni, nicméně katalyticky aktivní jsou i jiné kovy jako Co a ušlechtilé kovy 8. skupiny, jejichž využití je však limitováno jejich vysokou cenou. Vzhledem ke skutečnosti, že parní reformování je silně endotermní reakcí, je nutno generovat velké množství tepla, které je do reakce dodáváno. Zhruba 50 % generovaného tepla je spotřebováno samotnou reakcí a zbylé teplo je použito pro předehřívání reakční směsi a pro výrobu páry. Celková efektivita využití tepla se pak pohybuje okolo 95 % [10].

V průmyslové praxi je parní reformování využíváno zejména k získávání vodíku. Samotná reakce by ze stechiometrického hlediska měla poskytovat syntézní plyn s poměrem H₂/CO rovno 3. Jelikož se však reakce vede v přebytku přehřáté vodní páry, je možno získávat syntézní plyn s poměrem H₂/CO větším než 4 [10]. Toho je dosaženo následnou reakcí mezi vodní parou a CO při nižších teplotách s využitím katalyzátorů na bázi Fe. V literatuře se tato reakce označuje jako water gas shift – WGS (rovnice 1-2). Použití přehřáté vodní páry je z ekonomického hlediska velmi nákladné. Z pohledu využití syntézního plynu pro separaci vodíku je parní reformování stále nejvyužívanějším procesem. Na druhou stranu však není vhodným procesem pro navazující využití syntézního plynu ve Fischer-Tropschově syntéze uhlovodíku, kde vysoký poměr H₂/CO zabraňuje růstu uhlovodíkového řetězce [148].

Jak již bylo uvedeno, nejčastěji jsou využívány katalyzátory na bázi Ni. Jejich výhoda spočívá zejména v ceně oproti katalyzátorům ušlechtilých kovů 8. skupiny. Nicméně katalyzátory na bázi Ni mají i své nevýhody, mezi něž se řadí náchylnost k deaktivaci katalytickými jedy, zejména sloučeninami síry, koksování a spékání částic ve velké klastry.

1.4.2.2 Parciální oxidace methanu

První zmínka o využití parciální oxidace k produkci syntézního plynu byla publikována v roce 1946 [149] avšak většího zájmu se jí dostalo až v 90. letech. Rovnice 1-3 popisuje parciální oxidaci methanu, která je exotermní reakcí. Obecně lze provést parciální oxidaci methanu nekatalyticky i katalyticky. Nekatalytický průběh reakce však vyžaduje reakční teploty vyšší než 1300 °C, zatímco využití katalyzátoru vede ke snížení reakční teploty na 700 – 900 °C [18].



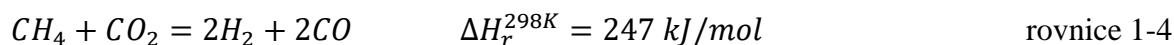
Výhodné se jeví použití parciální oxidace methanu v situaci, kdy navazující procesy vyžadují syntézní plyn o složení $H_2/CO = 2$, tj. ve Fischer-Tropschově procesu a při syntéze methanolu. Parciální oxidace methanu poskytuje syntézní plyn o poměru H_2/CO v rozmezí 1,7 – 1,8 [10].

Značnou nevýhodou této reakce je nutnost přivádět do reakční směsi čistý kyslík. Kryogenní jednotka na získávání kyslíků může představovat až 40 % nákladů celého procesu [10]. Pokud by reakce byla vedena s využitím vzduchu, rostly by nadále náklady na vyhřívání reakční směsi v důsledku navýšení jejího objemu. Z tohoto důvodu se klade značný důraz na snížení nákladů na separaci kyslíku ze vzduchu. Druhou nevýhodou této reakce je tvorba míst se skokovou změnou teploty. Přítomnost těchto bodových center byla prokázána experimentálně a je uváděno, že se teplota těchto center liší i o více než 300 °C od teploty, která je měřena termočlánekem ve vzdálenosti 1 mm od katalyzátoru [150]. Vysoký teplotní gradient je spojen s nastavením podmínek reakce, kdy jsou využívány čisté reakční komponenty bez ředění a využíváno vysokých prostorových rychlostí. Obě uvedené nevýhody pak mohou vést k přehřívání reaktoru a nekontrolovatelnému průběhu reakce, který by mohl vést až k explozi zařízení. Třetí nevýhodou parciální oxidace je deaktivace katalyzátoru z důvodu tvorby sazí. Snaha eliminovat tyto nevýhody vedla ke kombinaci exotermní parciální oxidace a endotermního parního reformování, tzv. autermního reformování. Využití autermního reformování vede ke snížení teplotních gradientů v katalytickém loži, snížení spotřeby čistého kyslíku a přidavkem vodní páry lze snížit množství sazí generovaných parciální oxidací [10]. Na druhou stranu je však nutno podotknout, že přidavkem vodní páry dochází ke změně složení produktu a syntézní plyn má složení H_2/CO v rozmezí 1,9 – 3,8, a to v závislosti na množství přiváděné páry.

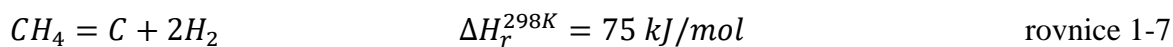
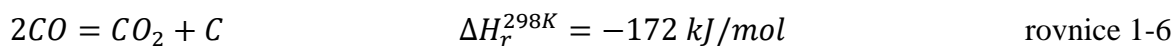
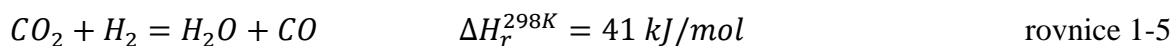
Katalyzátory, které se v souvislosti s parciální oxidací methanu nejčastěji studují jsou založeny na Ni nebo ušlechtilých kovech, jako je Rh, Pt, Pd, Ru [18]. Ačkoliv zmíněné ušlechtilé kovy vykazují vysoké hodnoty konverze, je jejich využití v průmyslové praxi nevhodné, a to zejména díky jejich vysoké ceně. Z tohoto důvodu se intenzivně studují katalyzátory na bázi Ni, jejichž výhoda spočívá nejen v ceně, ale současně dosahují konverze srovnatelné s rovnovážnou konverzí. Nevýhodou je nízká stabilita katalyzátorů na bázi Ni. Deaktivace těchto katalyzátorů je způsobena jednak vznikem koksu, ale i spékáním částic. Mimoto, reakční směs má oxidační účinky, což u Ni/Al₂O₃ katalyzátorů vede ke vzniku spinelu NiAl₂O₄, který v této reakci není aktivní [18].

1.4.3 Popis suchého reformování methanu

Suché reformování methanu představuje alternativu pro získávání syntézního plynu. Jedná se o katalyzovanou reakci mezi methanem a oxidem uhličitým (rovnice 1-4). První zmínka o této reakci byla publikována v roce 1928 [151]. Z pohledu termodynamiky se jedná o silně endotermní reakci a reakce samovolně probíhá při teplotách vyšších než 640 °C [148,152].



Průběh reakce suchého reformování methanu je ovlivněn několika vedlejšími reakcemi, a to tzv. reverse water gas shift reakcí (rovnice 1-5), Boudouardovou reakcí (rovnice 1-6) a rozkladem methanu (rovnice 1-7). Reverse water gas shift (RWGS) je reakce mezi CO₂, který je vstupní složkou reformování, a H₂, který je produktem reformování. Produktem RWGS reakce je voda a CO. Průběh této simultánní reakce způsobuje, že vznikající syntézní plyn má složení vyjádřené poměrem H₂/CO menší než 1. Z literatury, případně výpočtem z termodynamických dat, je možno zjistit, že RWGS reakce probíhá při teplotách do 820 °C [152,153]. Další uvedené simultánní reakce (Boudouardova a rozklad methanu) jsou přímo spojené s deaktivací katalyzátorů v suchém reformování methanu. Obě reakce produkují pevný uhlík, který se usazuje na katalyticky aktivních centrech a snižuje životnost katalyzátoru. Boudouardova reakce probíhá při teplotách maximálně do 700 °C, zatímco rozklad methanu probíhá při teplotách nad 557 °C [152].



Wang a kol. [152] ve své práci publikovali vliv složení nástříku, tlaku a teploty na tvorbu koksu. Z práce vyplývá, že s rostoucím tlakem roste teplota, při které je tvorba uhlíku termodynamicky limitována. Tato minimální teplota je 870 °C při tlaku 1 atm a 1030 °C při tlaku 10 atm, je-li složení nástříku $CO_2/CH_4 = 1$. Současně při konstantním tlaku s klesajícím poměrem výchozích složek v nástříku CO_2/CH_4 dochází ke vzrůstu minimální teploty, při které již nedochází k tvorbě koksu [152]. Jinými slovy to znamená, že vedení reakce v přebytku CO_2 by mělo vést k potlačení nebo minimálně snížení množství generovaného uhlíku. Naopak zvyšování teploty vede zejména k vyšší ekonomické náročnosti. Autoři upozorňují, že v případě využití katalyzátorů na bázi Ni může při teplotách nad 1040 °C docházet k tvorbě karbidu nikelnatého, který je v reakci neaktivní. Wang a kol. [152] ve své publikaci uvádějí, že ideální teplota pro využití katalyzátorů na bázi Ni je v rozmezí 870 – 1040 °C.

Suché reformování methanu je silně endotermní reakce, a to dokonce více než parní reformování methanu. Nabízí se tedy otázka, proč studovat tuto reakci za účelem přípravy syntézního plynu. Za prvé je možno zmínit hledisko dopadu na životní prostředí. Parní reformování methanu je zavedeným procesem po několik desetiletí. Nicméně je nutno zdůraznit, že během výroby syntézního plynu dochází k tvorbě nezanedbatelného množství CO_2 , který je nutno ze syntézního plynu separovat. Za druhé, suché reformování methanu samo o sobě využívá CO_2 jako výchozí reakční složku. To se jeví výhodné při použití zemního plynu, který je bohatý na CO_2 . Navíc by bylo možno využívat plyn vznikající v čističkách odpadních vod, plyn produkovaný na skládkách odpadu či ve fermentorech. Z tohoto pohledu má suché reformování značnou výhodu v tom, že přetváří dva skleníkové plyny na využitelný syntézní plyn. Navíc, syntézní plyn produkovaný touto metodou je bohatší na CO ($H_2:CO$ cca 1) a je tedy vhodnější pro Fischer-Tropsch syntézy uhlovodíkových řetězců či oxo-derivátů.

Další možností, jak využít samotnou reakci suchého reformování, je v přetvoření elektrické či solární energie na energii chemické vazby. V literatuře se tento systém označuje „chemical energy transmission system“ (CEST). I v tomto případě se často využívá parní reformování jako endotermní děj, kterým je uložena energie do syntézního plynu a na druhé straně se využívá syntézní plyn pro přípravu methanu jako děje exotermního, tj. je teplo

získáváno. Celý systém potom pracuje v cyklu. Tento proces se využívá v Německu, USA, Izraeli a jiných státech a nese označení Eva-Adam [152,154]. Studium náhrady parního reformování za suché reformování se vědecké týmy zabývají od 80. let 20. století. V tomto případě je větší energetická náročnost suchého reformování methanu výhodou, protože je možno „uložit“ větší množství energie do tvorby syntézního plynu. Další výhodou suchého reformování v CEST systému je skutečnost, že všechny reakční komponenty jsou v plynné fázi, což vede ke snazšímu transportu jednotlivých složek v systému a menšímu ovlivnění vedlejšími reakcemi [152].

Ačkoliv se jeví suché reformování methanu jako vhodná náhrada za parní reformování, a to v případě výroby syntézního plynu pro jiné účely než separaci vodíku nebo v CEST systémech, nebyla doposud postavena žádná provozní jednotka. Velkou nevýhodou suchého reformování methanu je tvorba koksu a deaktivace katalyzátorů. Jednak dochází k blokování aktivních center katalyzátoru a následné ztrátě aktivity a za druhé, vznikající koks by blokoval reformovací reaktor, což by vedlo k častým odstávkám. Z tohoto důvodu se suché reformování a zejména vývoj katalytického systému odolného proti koksování studuje zatím pouze v laboratorních podmínkách. Další nevýhodou může být nutnost provedení reakce za vysokých teplot, které mohou způsobit spékání katalyzátoru, což je další jev způsobující deaktivaci. V současné době se využívá pouze možnosti přidavku CO_2 do procesu parního reformování methanu, jejímž výsledkem je možnost přípravy syntézního plynu s volitelným poměrem H_2/CO .

1.4.4 Studované katalyzátory suchého reformování methanu

Motivem studia heterogenních katalyzátorů pro suché reformování je vyvinutí katalyzátoru, který bude vykazovat vysokou stabilitu v řádu několika tisíc hodin a současně bude jeho cena nízká. Studované katalyzátory lze rozdělit na následující skupiny:

- Katalyzátory, jejichž aktivní složka se vyskytuje v kovovém stavu – mezi tyto katalyzátory se řadí nanosené katalyzátory na bázi neušlechtilých kovů jako Ni [45,155–162], Co [163,164] a ze skupiny ušlechtilých kovů Pt [165,166], Ru [167,168], Rh [169,170]. Jako nosiče aktivní fáze se nejčastěji využívají oxidy Al_2O_3 [155,158,171], SiO_2 [157,171], MgO [171], CeO_2 [156,163] nebo zeolitové matrice [159–161].

- Katalyzátory, které se vyskytují ve formě směsných oxidů – tyto materiály se řadí do skupin tzv. pyrochlórů ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, kde A = kationty s větším poloměrem, nejčastěji

kationty kovů vzácných zemin a B = kationty s menším poloměrem, nejčastěji kationty přechodných kovů) [172] či perovskitů (ABO_3 , kde A = kationty kovů vzácných zemin či kovů alkalických zemin a B = kationty přechodných kovů, nejčastěji 3d skupiny) [173]. Studované katalyzátory na bázi pyrochlórů nebo perovskitů mají různé prvkové složení. Nejčastěji se jedná o prvky La, Ce, Ca, Sr, Zr, Ni, Co, Fe a jejich procentuální zastoupení v daných materiálech lze libovolně měnit. Použitím těchto materiálů se zabývala řada autorů [173–178].

1.4.5 Ni-katalyzátory v DRM

S ohledem na zaměření této dizertační práce budou v následující pasáži diskutovány pouze vybrané výsledky katalyzátorů na bázi Ni. Tato skutečnost je podložena již zmíněnými parametry těchto katalyzátorů, tj. nízká cena a snadná dostupnost a relativně vysoké hodnoty konverzí výchozích látek na produkty.

Jak bylo zmíněno v předchozím textu, pro přípravu heterogenních katalyzátorů pro suché reformování methanu jsou využívány různé nosiče, které ovlivňují výsledné katalytické vlastnosti celého systému. Autoři některých přehledových publikací, např. [18,139,152,153,179,180], se tomuto faktu věnují v delších pasážích. Přímé srovnání jednotlivých publikací je velmi složité, jelikož autoři při svých testech používají jiné reakční podmínky a samotné katalyzátory se liší různými parametry jako techniky příprav, texturními či acidobazickými vlastnostmi. Proto se někteří autoři shodují ve svých závěrech a někde naopak rozcházejí.

Swaan a kol. [181] provedli srovnání Ni-katalyzátorů, kde jako nosiče sloužily SiO_2 , La_2O_3 , MgO, ZrO_2 , TiO_2 a silikou dopovaná alumina $Al_2O_3-SiO_2$. Připravené katalyzátory, popsané v jejich práci, obsahovaly 2,6 – 6,2 hm. % Ni a katalyzátory se lišily i ve velikosti přítomných Ni klastrů. Katalytickou aktivitu autoři vyhodnotili na základě teploty, při které probíhala reakce tak, aby bylo dosaženo konverze methanu 50 % a stabilitu na základě procentuální deaktivace za hodinu katalytického testování (12 h TOS). Z pohledu reakční teploty bylo zjištěno, že aktivita katalyzátorů klesala v pořadí: Ni/ ZrO_2 (530 °C) > Ni/ SiO_2 (550 °C) = Ni/ La_2O_3 (550 °C) > Ni/ $Al_2O_3-SiO_2$ (625 °C) > Ni/MgO (730 °C) > Ni/ TiO_2 (>750 °C). Nejnižší míra deaktivace, vyjádřena jako hodinový procentuální pokles konverze CH_4 , byla pozorována pro Ni/ SiO_2 , následované Ni/ ZrO_2 , Ni/MgO a Ni/ La_2O_3 s podobnou rychlostí deaktivace, zatímco Ni/ $Al_2O_3-SiO_2$ vykazoval více než trojnásobnou rychlost deaktivace. Katalyzátor Ni/ TiO_2 byl kompletně deaktivován už po 1 h TOS. Autoři publikace

v souhrnu uvádějí, že katalytická aktivita je dána pouze vlastnostmi Ni-částic a nikoliv samotného nosiče. V souhrnu výsledků své práce uvádějí, že nejvyšší míru dispergace částic na povrchu nosiče vykazuje Ni/SiO₂, což dávají do souvislosti se stabilitou daného katalyzátoru, zatímco nejnáze redukovatelný Ni/ZrO₂ vykazuje 50% konverzi methanu při nejnižší reakční teplotě. Existencí silné interakce Ni²⁺ částic s MgO vysvětlují nízkou redukovatelnost na kovové částice Ni a v případě Ni/TiO argumentují nepřístupností některých Ni-částic redukční, resp. reakční směsi.

Bradford a Vannice [182] ve své práci porovnávají Ni-katalyzátory nanosené na TiO₂, SiO₂ a MgO, které se však liší obsahem Ni. Oproti předešlé publikaci však uvádějí jiný trend aktivity. Pokles aktivity uvádějí v pořadí: Ni/TiO₂ > Ni/SiO₂ > Ni/MgO. Vliv nosiče na stabilitu katalyzátorů pak diskutují v souvislosti mezi naměřenými daty a rešerší napříč literaturou. Výsledkem je, že míra koksování je nižší na materiálech s vyšší bazicitou, např. MgO, případně může být způsobena difuzí adsorbovaného vodíku z kovových částic na nosič, tzv. „spillover effect“, čímž dojde k potlačení disproportionační reakce CO (reakce 1-6).

Porovnáním Ni-katalyzátorů nanosených na různých nosičích se věnovali Wang a Lu [183], kteří testovali katalyzátory připravené nanosením Ni-prekurzoru na matrice γ -Al₂O₃, α -Al₂O₃, silika gel, SiO₂, MgO a materiálem vzniklým koprecipitací Ni- a Mg- prekurzorů. Připravené materiály vykazovaly úzkou distribuci množství Ni v rozmezí 4,7 – 5,5 hm % Ni a naopak se lišily v hodnotách specifického povrchu od 1,2 do 238,5 m².g⁻¹. Publikované výsledky katalytických testů ukazují, že nejaktivnějším materiálem (ve smyslu nejvyšší počáteční konverze CH₄) byl Ni/ γ -Al₂O₃ a dále aktivita klesala v pořadí: Ni/SiO₂ (silika gel) > Ni/ α -Al₂O₃ ~ Ni/MgO (komerční) > Ni/SiO₂ (precipitační) > Ni/MgO (precipitační). Autoři publikace se detailně nevěnovali vlastnostem všech materiálů, nicméně nastínili důvody nízké katalytické aktivity Ni/MgO materiálu připraveného ko-precipitační metodou. Tu připisují již zmíněné silné interakci NiO-MgO, která způsobuje nízkou redukovatelnost Ni-částic na kovový Ni. Domnívají se, že nízká aktivita je tedy způsobena jednak nízkou koncentrací přístupných aktivních center anebo oxidací těchto center vlivem CO₂ a H₂O za reakčních podmínek. V publikaci se autoři dále věnovali stabilitě 4 nejaktivnějších katalyzátorů, kterou porovnávali při reakční teplotě 700 °C po dobu 24 h (TOS) na základě poklesu konverze CH₄. Rychlost, s jakou je katalyzátor deaktivován, roste v pořadí: Ni/MgO (komerční) < Ni/ γ -Al₂O₃ < Ni/SiO₂ (silika gel) < Ni/ α -Al₂O₃. Vysokou míru deaktivace Ni/ α -Al₂O₃ katalyzátoru připisují jednoduše rychlosti vzniku koksu. Současně provedením TGA analýzy zjistili, že Ni/ α -Al₂O₃ obsahoval po reakci největší množství koksu. V případě Ni/SiO₂ (silika gel) katalyzátoru

zjistili, že uhlík vzniklý během reakce je amorfní, zatímco v případě Ni/ γ -Al₂O₃ katalyzátoru se jedná o uhlík grafitický, který mohl generovat nová aktivní centra pro CO₂ reformování. V této souvislosti se odkazují na publikaci Zhanga a kol. [184]. Tito autoři studovali katalyzátory na bázi Rh a zjistili, že katalyzátor Rh/Al₂O₃ vykazoval vysokou míru koksování, nicméně mezi jejich studovanými katalyzátory měl nejvyšší aktivitu. Tento fakt připsali možnosti vzniku aktivního uhlíku, který přispíval k tvorbě CO.

Xu a kol. [185] zvolili jiné vysvětlení rozdílných katalytických vlastností Ni-katalyzátorů připravených nanosením na různé nosiče. Podobně jako v předchozích publikacích se přiklonili k názoru, že existence silné interakce mezi NiO-MgO v tzv. „solid-solution“ fázi vede ke snížení redukovatelnosti Ni-částic, potažmo k nižší aktivitě tohoto typu katalyzátorů. Nicméně vliv katalytické aktivity a stability katalyzátorů připisují síle interakce mezi Ni-částicemi a nosičem. Snáze redukovatelným částicím NiO přisuzují možnost migrace na povrchu nosiče, což vede ke vzniku větších aglomerátů a ve výsledku ke vzniku „velkých“ částic Ni. Naopak vysoce dispergované částice Ni, vzniklé např. redukcí spinelu NiAl₂O₄, nepodléhají tzv. spékání a tvoří větší klastry.

Odlíšnou metodu ověření vlivu matrice zvolili Han a kol. [171]. Ti ve své práci uvádějí, že autoři ostatních publikací většinou zanedbávají vliv velikosti částic kovového Ni, a proto přistoupili k odlišné přípravě samotných katalyzátorů. Nejprve připravili samotné nanočástice Ni o velikosti 5,2 nm, které následně imobilizovali na částicích SiO₂ s velikostí cca 400 nm. V posledním kroku byly takto připravené kulovité částice SiO₂ s imobilizovanými nanočásticemi Ni pokryty vrstvou prekurzoru a po kalcinaci vznikly oxidické matrice Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, MgO a ZrO₂. Charakterizací takto připravených materiálů zjistili, že teplotní předúprava nemá zásadní vliv na dispergaci Ni částic s výjimkou Ni/TiO₂, kde došlo k silné agregaci Ni částic ve větší klastry. Z pohledu katalytických výsledků byl tento katalyzátor z hlediska výchozí konverze methanu nejhorší ($X_{\text{CH}_4} = 17\%$, $\text{TOF}_{\text{CH}_4} = 12,9\text{ s}^{-1}$). Naopak nejlepších výsledků bylo dosaženo s katalyzátory Ni/Al₂O₃ ($X_{\text{CH}_4} = 62,8\%$, $\text{TOF}_{\text{CH}_4} = 135,2\text{ s}^{-1}$) a Ni/MgO ($X_{\text{CH}_4} = 50\%$, $\text{TOF}_{\text{CH}_4} = 120\text{ s}^{-1}$). Tím vyloučili vliv aglomerace, resp. velikosti Ni částic na deaktivaci katalyzátorů. Vliv nosiče na aktivitu přisoudili acidobazickým vlastnostem nosiče. Z provedeného CO₂-TPD experimentu vyplynulo, že nejvíce bazických center bylo přítomno právě v materiálech Ni/Al₂O₃ a Ni/MgO. Nicméně autoři poukázali na to, že Ni/Al₂O₃ vykazuje amfoterní charakter a během stabilitního testu vznikl na tomto katalyzátoru uhlík ve formě vláken. Z tohoto tedy vyplývá, že vznik uhlíkatých úsad během CO₂ reformování methanu je způsoben přítomností kyselých center. Katalyzátory

na bázi Ni/MgO, Ni/SiO₂ a Ni/ZrO₂ díky svým bazickým vlastnostem nevykázaly vznik uhlikatých částic po provedení testu stability (20 h TOS).

2 Experimentální část

2.1 Použité chemikálie

V rámci přípravy katalyticky aktivních materiálů byly využity chemikálie, jejichž výčet je uveden v Tabulce 2-1. V Tabulce 2-1 jsou uvedeny i chemikálie, které byly použity při charakterizaci připravených materiálů. Samostatně jsou uvedeny plyny, které byly dodávány v tlakových lahvích (Tabulka 2-2), a to jak pro charakterizaci připravených katalyzátorů, tak i pro katalytické testy.

Tabulka 2-1 – chemikálie použité pro přípravu a charakterizaci katalyzátorů

Chemikálie	Vzorec	M g.mol ⁻¹	Dodavatel
Alumina			EuroSupport
Cyklohexan p.a.	C ₆ H ₁₂	84,16	Sigma Aldrich
Dusičnan ceritý hexahydrát	Ce(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	434,23	Sigma Aldrich
Dusičnan nikelnatý hexahydrát	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	290,81	Sigma Aldrich
Ethanol – denaturovaný	C ₂ H ₅ OH	46,07	Penta, a.s.
Ethanol – bezvodý	C ₂ H ₅ OH	46,07	Sigma Aldrich
Hydroxid amonný	NH ₃ .H ₂ O	35,04	Sigma Aldrich
Kapalný dusík	N ₂ (l)	14,01	Linde Gas a.s.
Octan nikelnatý tetrahydrát	Ni(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O	248,86	Lach-Ner s.r.o.
Propan-2-ol – bezvodý	(CH ₃) ₂ CHOH	60,10	Sigma Aldrich
Tri-sec-butoxid hlinitý	Al[OCH(CH ₃)C ₂ H ₅] ₃	246,32	Sigma Aldrich
Triton™ X-114 ^a	-	-	Sigma Aldrich
Demineráлизованá voda	H ₂ O	18,02	Univerzita Pardubice

^a (1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenyl-polyethylen glykol

Tabulka 2-2 – reakční plyny dodávané v tlakových lahvích

Plyn	Vzorec	Čistota	Dodavatel
Dusík	N ₂	6.0	Linde Gas a.s.
Ethan	C ₂ H ₆	2.5	Linde Gas a.s.
Helium	He	4.6	Linde Gas a.s.
Helium	He	5.0	Linde Gas a.s.
Kalibrační plyn	-	-	Linde Gas a.s.
Kyslík	O ₂	2.5	Linde Gas a.s.
Methan	CH ₄	3.5	Abelló Linde, S.A.
Oxid uhličitý	CO ₂	3.0	Abelló Linde, S.A.
Redukční plyn	5% H ₂ /Ar	-	Linde Gas a.s.
Stlačený vzduch	-	-	Linde Gas a.s. Abelló Linde, S.A.
Vodík	H ₂	3.0	Linde Gas a.s.

2.2 Příprava materiálů

V následující kapitole budou popsány postupy příprav katalyzátorů a referenčních materiálů. Pro přehlednost budou tyto katalyticky aktivní materiály rozděleny do skupin tak, aby bylo jednoznačně patrné, které parametry byly měněny. Současně je toto dělení do skupin shodné s rozdělením katalyzátorů pro účely publikace v odborné literatuře.

2.2.1 Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátory s konstantním obsahem Ni a měnícím se obsahem Ce, připravené z různého prekurzoru

Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátory s konstantním obsahem Ni (10,6 hm. %) a měnícím se obsahem Ce (0 – 4,5 hm. %) byly připraveny v návaznosti na dříve publikované výsledky v disertační práci Ing. Lucie Smolákové, Ph.D. [74] a výsledky publikované v odborné literatuře [22]. V těchto pracích byl sledován vliv použitého prekurzoru na strukturu a aktivitu Ni-katalyzátorů v ODH. V rámci této disertační práce byl studován zejména vliv obsahu a množství ceru a současně i vliv množství ceru a použitého prekurzoru Ni-částic na strukturu a aktivitu Ni-Ce-katalyzátorů v ODH.

Pro přípravu katalyzátorů byla vybrána impregnační metoda. Pro přípravu dvou materiálů byly rozpuštěny prekurzory Ni-částic, hexahydrát dusičnanu nikelnatého v

demineralizované vodě a tetrahydrát octanu nikelnatého v ethanolu. Do každého z roztoků bylo přidáno odpovídající množství komerčně dostupné aluminy a za stálého míchání byla směs odpařena při 90 °C respektive při 65 °C do sucha.

Prekurzory katalyzátorů obsahující Ce byly připraveny ko-impregnační metodou, kdy byly rozpuštěny hexahydrát dusičnanu nikelnatého s hexahydrátem dusičnanu ceritého v demineralizované vodě a tetrahydrát octanu sodného s hexahydrátem dusičnanu ceritého v ethanolu. Do uvedených roztoků bylo opět přidáno odpovídající množství komerčně dostupné aluminy a směsi byly za stálého míchání odpařeny do sucha při výše uvedených teplotách.

Pro účely zjištění katalytických vlastností Ce byl připraven katalyzátor bez obsahu Ni. Prekurzor katalyzátoru na bázi Ce byl rovněž připraven impregnační metodou. V demineralizované vodě byl rozpuštěn hexahydrát dusičnanu ceritého, do kterého bylo přidáno odpovídající množství komerčně dostupné aluminy. Směs byla za stálého míchání odpařena při 90 °C.

Tabulka 2-3 – seznam připravených katalyzátorů ze skupiny „odlišná příprava a chemické složení“

Označení katalyzátoru	Teor. množství Ni (hm. %)	Teor. Množství Ce (hm. %)	Atomární poměr Ce/Ni
Ni/Al ₂ O ₃ -NO ₃	10,5	0	-
Ni-Ce(0,04)/Al ₂ O ₃ -NO ₃	10,6	1,0	0,04
Ni-Ce(0,08)/Al ₂ O ₃ -NO ₃	10,5	2,0	0,08
Ni-Ce(0,12)/Al ₂ O ₃ -NO ₃	10,6	3,0	0,12
Ni-Ce(0,19)/Al ₂ O ₃ -NO ₃	10,5	4,5	0,19
Ni/Al ₂ O ₃ -ac	10,6	0	-
Ni-Ce(0,04)/Al ₂ O ₃ -ac	10,6	1,0	0,04
Ni-Ce(0,08)/Al ₂ O ₃ -ac	10,5	2,1	0,08
Ni-Ce(0,13)/Al ₂ O ₃ -ac	10,6	3,1	0,13
Ce/Al ₂ O ₃ -NO ₃	0	3,0	-

Následně byly všechny výše uvedené prekurzory katalyzátorů sušeny v sušárně při 105 °C po dobu 12 h. Po usušení byly materiály granulovány na velikost zrna 0,25 – 0,5 mm a kalcinovány v proudu vzduchu. Kalcinace materiálů probíhala v křemenném reaktoru

s následujícím teplotním programem: (i) zahřívání z laboratorní teploty na 120 °C s rychlostí nárůstu 3 °C/min, (ii) izotermní úprava při 120 °C po dobu 30 min, (iii) zahřívání ze 120 °C na 500 °C s rychlostí nárůstu 5 °C/min, (iv) izotermní úprava při 500 °C po dobu 5 h, (v) samovolné zchlazení na laboratorní teplotu. Tímto postupem byly připraveny katalyzátory s konstantním množstvím Ni (10,5 hm. % Ni) a proměnným obsahem Ce (0 – 4,5 hm. % Ce). Seznam připravených katalyzátorů je uveden v Tabulce 2-3.

2.2.2 Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátory připravené odlišnou teplotou opracování

V návaznosti na výsledky získané charakterizací a katalytickými testy u katalyzátorů předešlé skupiny byla připravena sada katalyzátorů bez obsahu Ce a s jeho obsahem, které byly kalcinovány při různých teplotách.

Katalyzátory bez obsahu Ce byly připraveny impregnační metodou. Pro přípravu prekurzorů katalyzátorů byl vybrán hexahydrát dusičnanu nikelnatého, který byl rozpuštěn v demineralizované vodě. Do roztoku bylo přidáno odpovídající množství komerčně dostupné aluminy. Směs byla za stálého míchání odpařena do sucha při teplotě 90 °C.

Katalyzátory s obsahem Ce byly připraveny ko-impregnační metodou. Pro přípravu prekurzorů byly použity hexahydrát dusičnanu nikelnatého a hexahydrát dusičnanu ceritého, které byly rozpuštěny v demineralizované vodě. Do roztoku bylo přidáno odpovídající množství aluminy. Směs byla za stálého míchání odpařena do sucha při teplotě 90 °C.

Následně byly oba výše uvedené prekurzory katalyzátorů sušeny v sušárně při 105 °C po dobu 12 h. Po vysušení byly materiály granulovány na velikost zrna 0,25 – 0,5 mm, rozděleny na patričné množství podílů a kalcinovány v proudu vzduchu při různých teplotách. Kalcinace materiálů probíhala v křemenném reaktoru s následujícím teplotním programem: (i) zahřívání z laboratorní teploty na 120 °C s rychlostí nárůstu 3 °C/min, (ii) izotermní úprava při 120 °C po dobu 30 min, (iii) zahřívání ze 120 °C na finální teplotu s rychlostí nárůstu 5 °C/min, (iv) izotermní úprava při finální teplotě po dobu 5 h, (v) samovolné zchlazení na laboratorní teplotu. Finální teploty byly zvoleny 500, 600, 750, 900 a 1000 °C. Tímto postupem byly připraveny katalyzátory s konstantním množstvím Ni (teor. 11 hm. % Ni) bez obsahu Ce (0 hm.% Ce) nebo s konstantním obsahem Ce (teor. 3 hm. % Ce), které byly kalcinovány v teplotní rozsahu 500 – 1000 °C. Seznam připravených katalyzátorů je uveden v Tabulce 2-4.

Tabulka 2-4 – seznam připravených katalyzátorů ze skupiny „odlišná teplotní úprava“

Označení katalyzátoru	Teor. množství Ni (hm. %)	Teor. Množství Ce (hm. %)	Atomární poměr Ce/Ni
Ni/Al ₂ O ₃ -500	10,6	0	-
Ni/Al ₂ O ₃ -750	10,6	0	-
Ni/Al ₂ O ₃ -1000	10,6	0	-
Ni-Ce(0,12)/Al ₂ O ₃ -500	10,5	3,0	0,12
Ni-Ce(0,12)/Al ₂ O ₃ -600	10,5	3,0	0,12
Ni-Ce(0,12)/Al ₂ O ₃ -750	10,5	3,0	0,12
Ni-Ce(0,12)/Al ₂ O ₃ -900	10,5	3,0	0,12
Ni-Ce(0,12)/Al ₂ O ₃ --1000	10,5	3,0	0,12

2.2.3 Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátory s odlišným pořadím impregnace Ni- a Ce-částic

Na základě výsledků charakterizace a katalytických testů předcházejících dvou skupin katalyzátorů a na základě literárně publikovaných dat Ni-Ce/SBA-15 katalyzátorů [159] byla připravena další skupina katalyzátorů s rozdílnou distribucí Ni-částic. Tyto katalyzátory byly připraveny s konstantním množstvím Ni a Ce, stejnou teplotou kalcinace ale s rozdílným postupem impregnace. Bylo připraveno celkem 5 katalyzátorů dle následujících podmínek.

V prvním kroku byly připraveny dva základní katalyzátory na bázi Ni-částic na alumině a Ce-částic na alumině. Byly rozpuštěny hexahydrát dusičnanu nikelnatého a hexahydrát dusičnanu ceritého v demineralizované vodě. Do obou roztoků bylo přidáno odpovídající množství aluminy. Směsi byly za stálého míchání odpařovány do sucha při teplotě 90 °C. Následně byly oba výše uvedené prekurzory katalyzátorů sušeny v sušárně při 105 °C po dobu 12 h. Po vysušení byly materiály granulovány na velikost zrna 0,25 – 0,5 mm a kalcinovány v proudu vzduchu. Kalcinace materiálů probíhala v křemenném reaktoru s následujícím teplotním programem: (i) zahřívání z laboratorní teploty na 120 °C s rychlostí nárůstu 3 °C/min, (ii) izotermní úprava při 120 °C po dobu 30 min, (iii) zahřívání ze 120 °C na 500 °C s rychlostí nárůstu 5 °C/min, (iv) izotermní úprava při 500 °C po dobu 5 h, (v) samovolné zchlazení na laboratorní teplotu. Z obou získaných katalyzátorů (označení Ni/Al₂O₃-NO₃-500 a Ce/Al₂O₃-NO₃-500) byla odebrána potřebná část na další přípravy katalyzátorů.

Ve druhém kroku byly opět připraveny dva roztoky hexahydrátu dusičnanu nikelnatého a hexahydrátu dusičnanu ceritého. Do roztoku dusičnanu nikelnatého bylo přidáno odpovídající množství kalcinovaného katalyzátoru Ce/Al₂O₃-NO₃-500 a do roztoku dusičnanu ceritého bylo přidáno odpovídající množství kalcinovaného katalyzátoru Ni/Al₂O₃-NO₃-500. Obě směsi byly za stálého míchání odpařovány do sucha při teplotě 90 °C. Oba nově získané prekurzory katalyzátorů byly sušeny v sušárně při 105 °C po dobu 12 h. Po vysušení byly materiály granulovány na velikost zrna 0,25 – 0,5 mm a kalcinovány v proudu vzduchu. Kalcinace materiálů probíhala v křemenném reaktoru s následujícím teplotním programem: (i) zahřívání z laboratorní teploty na 120 °C s rychlostí nárůstu 3 °C/min, (ii) izotermní úprava při 120 °C po dobu 30 min, (iii) zahřívání ze 120 °C na 500 °C s rychlostí nárůstu 5 °C/min, (iv) izotermní úprava při 500 °C po dobu 5 h, (v) samovolné zchlazení na laboratorní teplotu. Takto byly získány katalyzátory Ce/Ni/Al₂O₃-NO₃-500 (Ce impregnován na kalcinovaný Ni/Al₂O₃-NO₃-500 katalyzátor) a Ni/Ce/Al₂O₃-NO₃-500 (Ni impregnován na kalcinovaný Ce/Al₂O₃-NO₃-500 katalyzátor).

Tabulka 2-5 – seznam připravených katalyzátorů ze skupiny „odlišné pořadí impregnace“

Označení katalyzátoru	Teor. množství Ni (hm. %)	Teor. Množství Ce (hm. %)	Atomární poměr Ce/Ni
Ni/Al ₂ O ₃ -NO ₃ -500	10,5	0	-
Ni/Ce/Al ₂ O ₃ -NO ₃ -500	10,5	3,0	0,12
Ce/Ni/Al ₂ O ₃ -NO ₃ -500	10,5	3,0	0,12
Ni-Ce/Al ₂ O ₃ -NO ₃ -500	10,5	3,0	0,12
Ce/Al ₂ O ₃ -NO ₃ -500	0	3,0	-

Ve třetím kroku byl připraven ko-impregnovaný katalyzátor obsahující Ni a Ce. Nejprve byl připraven roztok hexahydrátu dusičnanu nikelnatého a hexahydrátu dusičnanu ceritého, do kterého bylo přidáno odpovídající množství aluminy. Směs byla za stálého míchání odpařena do sucha při 90 °C. Vzniklý prekurzor katalyzátoru byl sušen v sušárně při 105 °C po dobu 12 h. Po vysušení byl materiál granulován na velikost zrna 0,25 – 0,5 mm a kalcinován v proudu vzduchu. Kalcinace materiálu probíhala v křemenném reaktoru s následujícím teplotním programem: (i) zahřívání z laboratorní teploty na 120 °C s rychlostí nárůstu 3 °C/min, (ii) izotermní úprava při 120 °C po dobu 30 min, (iii) zahřívání ze 120 °C na 500 °C s rychlostí

nárůstu 5 °C/min, (iv) izotermní úprava při 500 °C po dobu 5 h, (v) samovolné zchlazení na laboratorní teplotu. Vzniklý katalyzátor byl označen Ni-Ce/Al₂O₃-NO₃-500.

2.2.4 Referenční materiály

Krystalický NiO byl připraven tepelným rozkladem hexahydrátu dusičnanu nikelnatého v křemenném reaktoru při průtoku vzduchu. Teplotní program přípravy se skládal z následujících kroků: (i) zahřívání dusičnanu nikelnatého z laboratorní teploty na teplotu 120 °C s rychlostí ohřevu 3 °C/min, (ii) izotermní úprava při 120 °C po dobu 30 min, (iii) zahřívání z teploty 120 °C na teplotu 500 °C s rychlostí ohřevu 5 °C/min, (iv) izotermní úprava při 500 °C po dobu 10 h, (v) samovolné zchladnutí.

Krystalický spinel NiAl₂O₄ byl připraven kalcinací prekurzoru vzniklého srážením hexahydrátu dusičnanu nikelnatého a nonahydrátu dusičnanu hlinitého amoniakem. Přípravě krystalického spinelu NiAl₂O₄ se věnovali Ing. Peter Prieceľ, Ph.D. a Ing. Lucie Smoláková, Ph.D. (katedra fyzikální chemie, Univerzita Pardubice) dle postupu uvedeného v literatuře [186].

Krystalický CeO₂ byl připraven kalcinací prekurzoru vzniklého srážením hexahydrátu dusičnanu ceritého v prostředí amoniaku. Roztok dusičnanu ceričitého byl srážen přikapáváním roztoku amoniaku za kontinuálního míchání. Srážení bylo ukončeno, když bylo dosaženo konstantní hodnoty pH = 8. Výsledná sraženina byla dalších 30 minut míchána, dále zfiltrována a promyta. Promytý prekurzor byl sušen na vzduchu za laboratorní teploty po dobu 24 h. Následná kalcinace byla provedena v křemenném reaktoru při průtoku vzduchu s použitím následujícího teplotního programu: (i) zahřívání prekurzoru z laboratorní teploty na teplotu 120 °C s rychlostí ohřevu 3 °C/min, (ii) izotermní úprava při 120 °C po dobu 30 min, (iii) zahřívání prekurzoru z teploty 120 °C na teplotu 800 °C s rychlostí ohřevu 5 °C/min, (iv) izotermní úprava při 800 °C po dobu 5 h, (v) samovolné zchladnutí.

2.3 Charakterizační techniky

V rámci studia byly studovány dvě reakce: (i) oxidativní dehydrogenace ethanu (ODH) a (ii) suché reformování methanu (DRM) s využitím podobných či stejných katalyticky aktivních materiálů. Pro účely charakterizace připravených katalyzátorů či charakterizace katalyzátorů po úpravě nebo po reakci byla využita celá řada technik. V následujících kapitolách budou uvedeny detaily využitých technik.

2.3.1 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

XRD analýza katalyzátorů testovaných v ODH ethanu byla provedena u kalcinovaných materiálů bez další předúpravy. Tyto materiály byly měřeny v práškové formě. Měření difraktogramů provedl doc. Ing. Ludvík Beneš, CSc. (Společná laboratoř chemie pevných látek Akademie věd České republiky a Univerzity Pardubice) na difraktometru Bruker AXS D8 Advance. Difraktometr je v konfiguraci Bragg-Brentano geometrie se zářením Cu K α s vlnovou délkou $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ a sekundárním grafitovým monochromátorem. Měření bylo provedeno s krokem $0,02^\circ$ s dobu načítání 1 s pro každý bod v rozsahu $2\theta = 10 - 80^\circ$.

XRD analýza vybraných katalyzátorů testovaných v DRM byla provedena pro redukované materiály a pro katalyzátory po reakci. Tyto materiály byly měřeny v práškové formě. Měření bylo provedeno technikem ve výzkumném ústavu Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-University of Seville) na difraktometru Siemens D-501. Difraktometr je v konfiguraci Bragg-Brentano geometrie se zářením Cu K α s vlnovou délkou $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. Měření bylo provedeno s krokem $0,05^\circ$ s dobu načítání 1 s pro každý bod v rozsahu $2\theta = 10 - 80^\circ$.

Velikost krystalitů NiO, Ni a CeO₂ v měřených katalyzátorech byla určena s využitím Scherrerova vztahu [187]:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad \text{rovnice 2-1}$$

kde D je velikost krystalitu, λ je vlnová délka rentgenového záření, β je šířka difrakční linie v polovině výšky v radiánech (FWHM) a K je Scherrerova konstanta ($K = 0,89$).

2.3.2 Difuzně reflektanční UV-vis spektroskopie (DRS UV-vis)

DRS UV-vis spektra připravených katalyzátorů byla měřena v kyvetách z křemenného skla s optickou dráhou 5 mm, katalyzátor byl měřen ve formě granulí o velikosti 0,25 – 0,5 mm. K měření byl použit spektrometr GBC Cintra 303 (GBC Scientific Equipment, Austrálie) vybavený integrační koulí. Použitá integrační koule měla vnitřní povrch potažený vrstvou BaSO₄ a k měření byly používány standardy potažené Spektralonem. Spektra byla měřena v rozsahu vlnočtu od $50\,000 \text{ cm}^{-1}$ (200 nm) do $11\,111 \text{ cm}^{-1}$ (900 nm) s krokem 1 nm a rychlostí skenu 100 nm/min, šířka štěrbinu monochromátoru byla nastavena na 2 nm. DRS UV-vis

spektra byla měřena pro všechny nosiče aktivních složek katalyzátorů, všechny skupiny připravených katalyzátorů i referenční materiály.

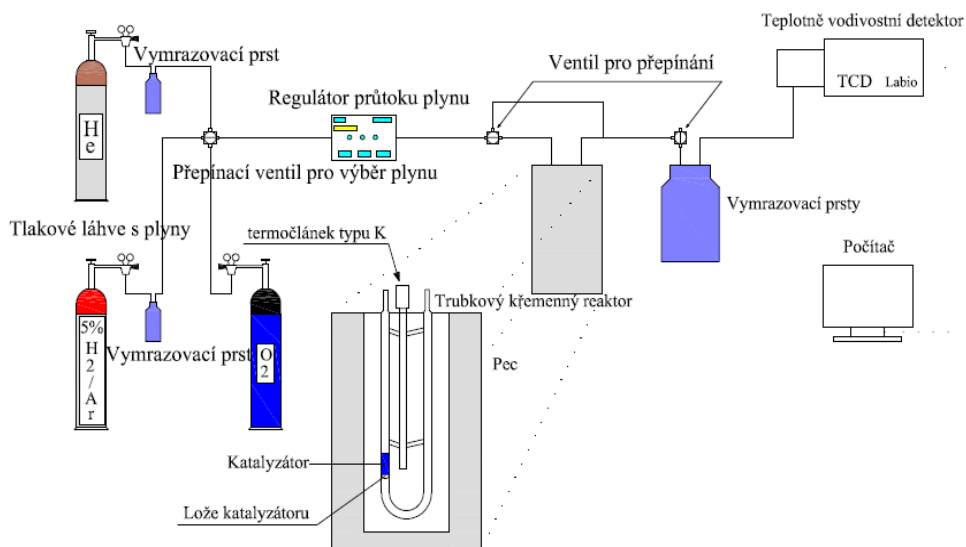
Získaná data ve formě závislosti reflektance na vlnočtu (vlnové délce) byla přepočítána na tzv. Kubelka-Munk funkci (remisní funkce) dle vztahu:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 \cdot R_{\infty}} \quad \text{rovnice 2-2}$$

kde $F(R_{\infty})$ je Kubelka-Munk funkce a R_{∞} je reflektance nekonečně široké vrstvy měřeného materiálu (naměřená reflektance).

2.3.3 Teplotně programovaná redukce (H_2 -TPR)

Měření redukovatelnosti katalyzátorů bylo provedeno v trubkovém křemenném reaktoru, kdy byly materiály ve formě granulí (0,25 – 0,5 mm) umístěny mezi dvěma kusy křemenné vaty. K měření byl použit přístroj Micromeritics AutoChem II 2920. Jedná se o přístroj umožňující plně automatizovaný chod vybavený automatickými ventily pro přepínání toku různých plynů, regulací průtoku, nastavitelným teplotním programem a snímáním koncentrace plynů TCD detektorem (schéma aparatury uvedeno na Obr. 2-1). Měření redukovatelnosti bylo provedeno s přesně naváženým množstvím měřeného materiálu (dle jeho povahy v rozsahu 10 – 100 mg). Před samotným měřením redukovatelnosti byl vzorek upraven v průtoku O_2 (25 ml/min) s následujícím teplotním programem: (i) ohřev katalyzátoru z laboratorní teploty na 450 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min, (ii) izotermní úprava při 450 °C po dobu 1 h, (iii) nasazení Dewarovy nádoby se směsí propan-2-olu, ethanolu a tekutého dusíku na vymrazovací prst (iv) chlazení na laboratorní teplotu s rychlostí chlazení 40 °C/min. Po ochlazení na laboratorní teplotu byl přepnut automatický ventil na průtok He aparaturou a vzorek byl 30 min proplachován proudem He (25 ml/min) za účelem odstranění adsorbovaného kyslíku z katalyzátoru. Následně byl přepnut automatický ventil na průtok redukční směsi a současně byl automaticky spuštěn záznam redukovatelnosti katalyzátoru. Redukce probíhala v průtoku redukční směsi 5% H_2 v Ar (40 – 50 ml/min) s teplotním nárůstem 10 °C/min z laboratorní teploty na 1050 °C. Nakonec byl katalyzátor zchlazen zpět na laboratorní teplotu. Nasazením Dewarovy nádoby na vymrazovací prst před TCD detektorem byla odstraněna vznikající voda, která by ovlivňovala a zkreslovala výsledky redukce katalyzátoru. Teplotně programovanou redukcí dle uvedeného postupu byly zkoumány všechny připravené katalyzátory a referenční materiály.



Obr. 2-1 – Schéma aparatury pro měření profilů teplotě programované redukce [74]

Pomocí přístroje Micromeritics AutoChem II 2920 byl studován i stupeň redukce materiálů, které byly testovány v DRM. Výše uvedený postup předúpravy materiálu byl shodný i v tomto typu experimentu. Rozdílem bylo provedení redukovatelnosti katalyzátorů, a to dle následujícího teplotního programu“ (i) redukce s ohřevem z laboratorní teploty na 750 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min, (ii) izotermální redukce materiálu při teplotě 750 °C po dobu 2 h, (iii) zchlazení materiálu. Stupeň redukce byl vypočítán na základě podílu spotřeb vodíku při druhém typu experimentu a prvním typu experimentu. Stupeň redukce byl zjišťován pro účely diskuze katalytického chování vybraných katalyzátorů testovaných v DRM.

2.3.4 Adsorpce dusíku pro stanovení specifického povrchu (N₂-BET)

Pro určení specifického povrchu materiálů byla použita metoda měření adsorpčně-desorpčních izoterem dusíku při teplotě kapalného dusíku. Měření izoterem bylo provedeno Ing. Evou Koudelkovou, Ph.D. (katedra fyzikální chemie, Univerzita Pardubice) na přístroji Micromeritics ASAP 2020. Před měřením adsorpčně-desorpčních izoterem byly měřené materiály evakuovány při teplotě 150 °C po dobu 2 h za účelem odstranění adsorbované vody z materiálu. Výpočet specifického povrchu materiálu byl proveden metodou Brunauer-Emmett-Teller (BET) z oblasti relativního tlaku v rozsahu 0,05 – 0,35 a objem pórů a distribuce šířky pórů byly vypočteny z desorpční větve izotermy s využitím metody Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

2.3.5 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Rastrovací elektronová mikroskopie byla využita pro studium povrchu katalyzátorů po provedení DRM. Snímky byly naměřeny Ing. Luděkem Hromádkem (Centrum materiálů a nanotechnologií, Univerzita Pardubice) na mikroskopu JEOL JSM-7500F.

2.3.6 Termogravimetrická analýza (TGA)

Termogravimetrická analýza byla provedena u katalyzátorů, které byly studovány v reakci DRM. Analýza byla provedena u katalyzátorů po reakci za účelem zjištění množství reakcí vzniklého uhlíku a jeho modifikaci. Analýza byla provedena technikem ve výzkumném ústavu Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-University of Sevilla) na přístroji TA SDT Q600 v průtoku vzduchu (100 ml/min) v teplotním rozsahu 25 – 900 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min. Výsledky byly technikem zpracovány v softwaru SDT Q600.

2.4 Katalytická aktivita připravených materiálů

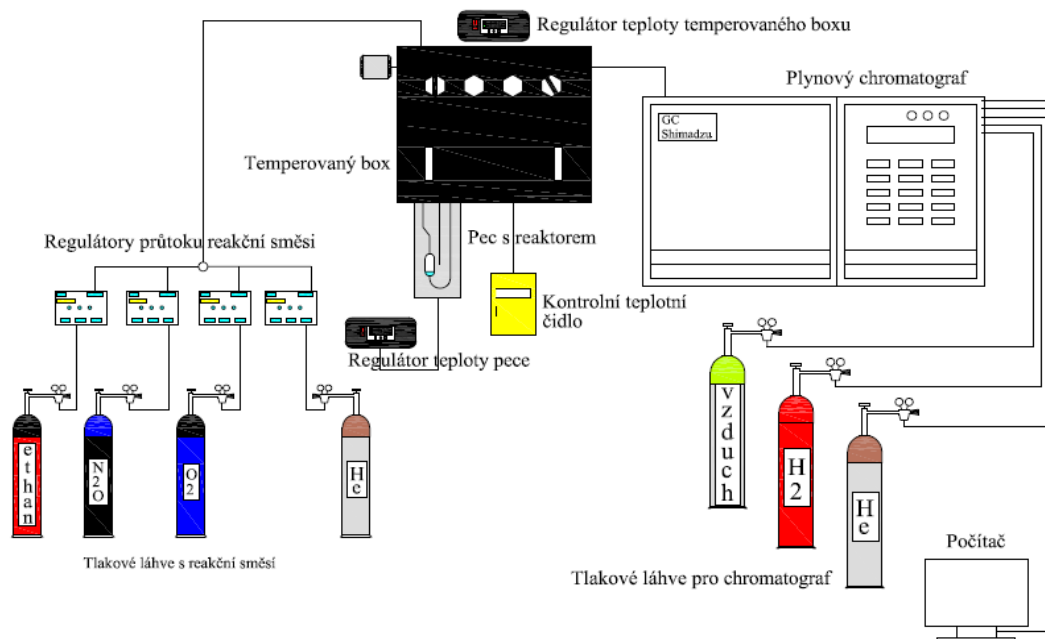
V rámci disertační práce byly ověřovány katalytické vlastnosti připravených katalyzátorů ve dvou reakcích, a to ODH a DRM. Níže budou uvedeny experimentální podmínky těchto reakcí.

2.4.1 Oxidativní dehydrogenace ethanu (ODH)

Testy katalytické aktivity byly provedeny na plně manuální laboratorní aparatuře (Obr. 2-2) skládající se ze tří základních bloků:

- Směšovací část pro přípravu plyných směsí – součástí směšovací částí byly tlakové lahve obsahující čisté plyny pro předúpravy a reakci a hmotnostní průtokoměry pro přesné dávkování složek směsí
- Reakční část – součástí reakční části byl temperovaný box umožňující přehřívání reakčních složek na teplotu 105 °C, odporová pec a samotný trubkový reaktor s katalyzátorem. Využívaná aparatura byla vybavena bypassem umožňující tok plynu mimo reaktor. Další součástí tohoto bloku byly regulátory teploty a termočlánky.
- Analytická část – analýza reakčních složek byla provedena na plynovém chromatografu. Do analytické části aparatury je možno zahrnout i vícecestný ventil s dávkovací

smyčkou, zajišťující nástřik konstantního objemu reakčních složek do plynového chromatografu.



Obr. 2-2 – Schéma katalytické aparatury použité pro reakci ODH ethanu [74]

Katalytické testy připravených katalyzátorů byly prováděny v křemenném trubkovém reaktoru s pevným ložem. Katalyzátor byl předložen ve formě granulí s průměrem 0,25 – 0,5 mm a byl ředěn 1 – 2 ml inertního SiC. Ten byl přidáván z důvodu zabránění přehřátí katalytického lože.

Základní testy probíhaly s typickou navázkou 100 mg katalyzátoru. Před započítím měření byl katalyzátor aktivován při teplotě 450 °C po dobu 1 h v proudu kyslíku. Následně byl reaktor s katalyzátorem ochlazen na teplotu 400 °C. Katalytická aktivita byla sledována za atmosférického tlaku a v teplotním rozsahu 400 – 600 °C s krokem po 50 °C. Složení reakční směsi bylo dvojitě (v objemových procentech): (i) 7,5 % C₂H₆, 2,5 % O₂ a 90 % He nebo (ii) 6 % C₂H₆, 6 % O₂ a 88 % He. Průtok reakční směsi měl konstantní hodnotu 100 ml/min.

Exaktnějšího porovnání katalytické aktivity bylo dosaženo provedením izokonverzních experimentů. Dosažení stejné konverze bylo realizováno změnou poměru hmotnosti katalyzátoru (W) a průtoku reakční směsi přes katalyzátor (F). Ostatní podmínky byly dodrženy dle výše uvedeného popisu. Hodnota konverze, při které byly katalyzátory porovnány, byla vybrána z lineární části závislosti konverze na hodnotě W/F .

Analýza reakčních složek byla provedena na plynovém chromatografu Schimadzu GC-17A, který byl vybaven dvěma dělicími kolonami a dvěma detektory. Kolona Carboxen™ 1010 PLOT (30 m x 0,53 mm) byla určena pro účinné dělení uhlovodíků a kolona RT-S-PLOT (30 m x 0,53 mm) byla určena pro účinné rozdělení O₂, CO a CO₂. Detektory v chromatografu byly plamenově ionizační detektor (FID) a teplotně vodivostní detektor (TCD), kdy z FID detektoru byly analyzovány koncentrace uhlovodíků (CH₄, C₂H₄, C₂H₆), zatímco z TCD detektoru byly určovány koncentrace O₂, CO a CO₂. Vyhodnocení záznamů z GC byla provedena v softwaru CSW.

Porovnání katalytických vlastností připravených materiálů bylo provedeno na základě 4 parametrů, a to konverze výchozích látek (X, %), výtěžku produktů (Y, %), selektivity reakce na produkty (S, %) a produktivity (P, g_{C₂H₄}·g_K⁻¹·h⁻¹). Níže uvedené rovnice byly použity pro výpočet těchto parametrů.

$$X_A = \frac{c_{A,0} - c_A}{c_{A,0}} \cdot 100 \quad \text{rovnice 2-3}$$

$$Y_B = \frac{c_B}{c_{A,0}} \cdot \frac{v_A}{v_B} \cdot 100 \quad \text{rovnice 2-4}$$

$$S_B = \frac{Y_B}{X_A} \cdot 100 \quad \text{rovnice 2-5}$$

$$P = \frac{F \cdot p \cdot Y_{C_2H_4} \cdot c_{C_2H_6} \cdot M_{C_2H_4}}{R \cdot T \cdot W} \quad \text{rovnice 2-6}$$

kde $c_{A,0}$ je počáteční koncentrace výchozích látek, c_B je koncentrace produktů, v_A a v_B jsou stechiometrické koeficienty výchozích látek a produktů, F je průtok reakční směsi přes katalyzátor (m³·h⁻¹), p je atmosférický tlak (101 325 Pa), $Y_{C_2H_4}$ je výtěžek ethenu, $c_{C_2H_6}$ je koncentrace ethanu ve vstupní směsi, $M_{C_2H_4}$ je molární hmotnost ethenu (28,05 g·mol⁻¹), R je univerzální plynová konstanta (8,314 J·K⁻¹·mol⁻¹), T je teplota (298,15 K) a W je hmotnost katalyzátoru (kg).

2.4.2 Suché reformování methanu (DRM)

Testy katalytické aktivity byly provedeny na automatizované aparatuře skládající se ze zásobníku tlakových lahví, komerčního mikroreaktoru a plynového chromatografu pro analýzu reakčních složek.

Testy katalytické aktivity byly provedeny v trubkovém křemenném reaktoru s 20 mg katalyzátoru v granulované formě (0,25 – 0,5 mm), který byl umístěn mezi dvěma kusy křemenné vaty. Katalyzátory byly před samotnou reakcí upraveny redukcí v proudu 5% H₂ v Ar (50 ml/min) při teplotě 750 °C po dobu 1 h. Po skončení předúpravy byl reaktor s katalyzátorem zchlazen na 60 °C. Reakce probíhala za atmosférického tlaku a v teplotním rozsahu 60 – 750 °C s rychlostí nárůstu 1 °C/min a dále byla sledována stabilita katalyzátorů pře reakční teplotě 750 °C po dobu 12 h. Složení reakční směsi bylo 16 % CH₄, 16 % CO₂ a 68 % He (v obj. %) a průtok byl nastaven na 100 ml/min. Po 12 h byl reaktor opět zchlazen a katalyzátor byl odebrán pro následující analýzy.

Analýza reakčních složek byla provedena na plynovém chromatografu Varian CP-3800 vybavený dvěma sériově zapojenými kolonami Molecular Sieve 5A PLOT a Porapak Q a teplotně vodivostním detektorem (TCD). Aparatura byla vybavena automaticky regulovanými ventily pro nástřik reakčních složek do plynového chromatografu s krokem po 15 min, který byl dostatečný pro analýzu a zchlazení kolony uvnitř GC.

3 Výsledky a diskuze

Předložená disertační práce se zabývá studiem struktury a katalytických vlastností Ni-Ce/alumina katalyzátorů a přímo navazuje na disertační práci Ing. Lucie Smolákové, Ph.D. [74], která se věnovala studiu Ni/alumina katalyzátorů.

V první části disertační práce byla pozornost zaměřena na pozitivní vliv Ce jako promotoru v připravených Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorech a jejich chování v ODH ethanu. Detailně je pak popsán vliv Ce na distribuci Ni-částic a jejich chování v ODH ethanu. Výsledky této části disertační práce byly publikovány v časopise Topics in Catalysis [188].

K získání vysoce efektivního katalyzátoru je třeba cíleně připravit katalyzátor s vysokým obsahem aktivních částic. V následující části disertační práce byla proto pozornost zaměřena na odlišný způsob přípravy Ni-Ce/alumina katalyzátorů vedoucí ke katalyzátorům s odlišnou distribucí Ni-částic. V rámci třetí části disertační práce je popsáno, jak lze teplotní úpravou cíleně upravit distribuci Ni-částic v Ni-Ce/alumina katalyzátorech. Výsledky druhé části disertační práce nejsou doposud publikovány v odborné literatuře. Výsledky třetí části disertační práce jsou publikovány v časopise Industrial & Engineering Chemistry Research [135].

S ohledem na fakt, že se během přípravy na sepsání disertační práce podařilo osvojit si přípravu Ni-Ce/alumina katalyzátorů s různou distribucí Ni-částic, byla pozornost zaměřena rovněž na využití připravených katalyzátorů v suchém reformování methanu. Část tohoto výzkumu byla realizována v rámci dlouhodobé zahraniční stáže pod vedením prof. Alfonsa Caballera na Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-University of Seville). Část výsledků byla publikována v časopise International Journal of Hydrogen Energy [189] a Reaction Kinetics, Mechanism and Catalysis [190].

3.1 Vliv přítomnosti Ce a jeho množství na změnu distribuce Ni-částic v Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorech a jejich katalytické chování v ODH ethanu

Cíl práce: Tato část disertační práce bezprostředně navazuje na výsledky publikované v disertační práci Ing. Lucie Smolákové, Ph.D., která studovala vliv použitého Ni-prekurzoru na distribuci Ni-částic. V této části disertační práce bylo cílem zjistit jaký je vliv Ce na katalytické chování Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorů v ODH ethanu (ve srovnání s Ni/Al₂O₃ katalyzátory), a zda je tato změna dána přítomností Ce, jakožto promotoru anebo zda přítomnost Ce má vliv na změnu distribuce různých Ni-částic v Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorech. Za tímto účelem byly připraveny Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátory s rozdílnou distribucí Ni-částic a rozdílným obsahem Ce. Pro přípravu katalyzátorů s rozdílnou distribucí Ni-částic byly využity dva prekurzory Ni-částic (dusičnan nikelnatý a acetát nikelnatý).

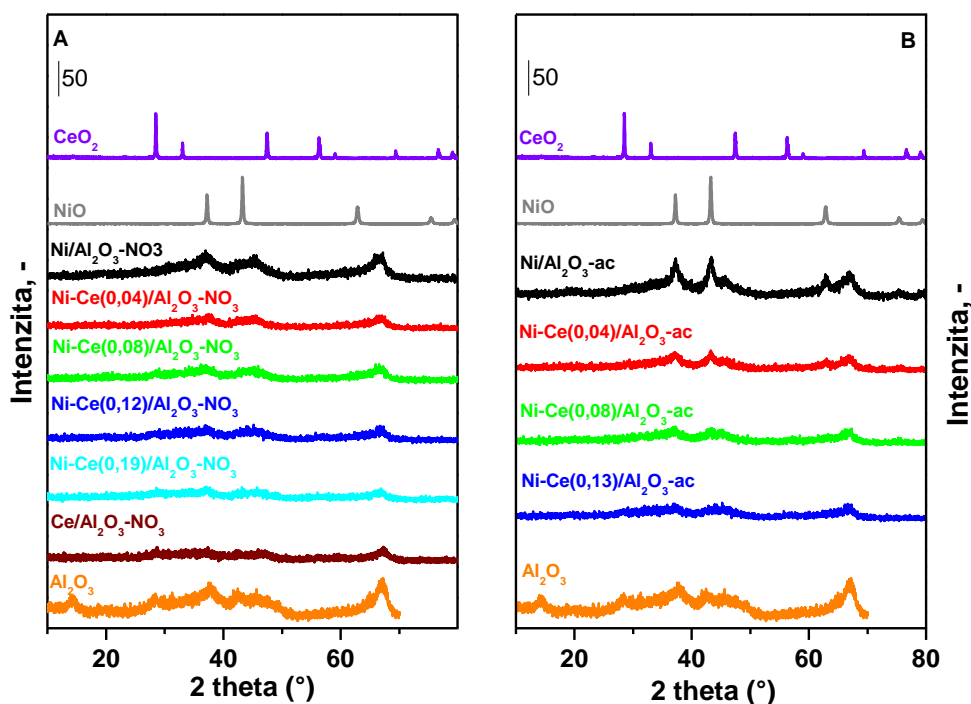
3.1.1 Vliv přítomnosti Ce a jeho množství na změnu distribuce Ni-částic

3.1.1.1 Rentgenová difrakce (XRD)

Na Obr. 3-1 jsou uvedeny difraktogramy Ni-Ce/Al₂O₃-NO₃ (A) a Ni-Ce/Al₂O₃-ac (B) katalyzátorů a referenčních materiálů jako krystalický NiO, CeO₂ a komerční alumina použitá k nanesení aktivních Ni- a Ce-částic.

V difraktogramu komerčně dostupné aluminy je možno pozorovat málo rozlišené a málo intenzivní difrakční píky s pozicemi $2\theta = 14,4^\circ, 37,6^\circ, 42,5^\circ, 45,8^\circ$ a 67° . Tyto difrakční píky je možno přisoudit γ -Al₂O₃ [30]. Vzhledem k intenzitě a šířce difrakčních linií, je možno domnívat se, že základní matrice aluminy pro nanesení Ni- a Ce-částic je převážně v amorfní fázi.

Difraktogram Ni/Al₂O₃-NO₃ katalyzátoru obsahuje špatně rozlišené a málo intenzivní difrakční linie v pozicích $2\theta \approx 37^\circ, 43^\circ$ a 67° . Tyto málo intenzivní difrakční linie mohou odrážet přítomnost malého množství krystalické fáze γ -aluminy dle výše uvedených difrakčních linií. Přídavkem Ce do katalyzátoru došlo ke snížení intenzity těchto difrakčních píků a s rostoucím množstvím Ce došlo k úplnému vymizení difrakčních linií z difraktogramu Ni-Ce/Al₂O₃-NO₃ katalyzátoru.



Obr. 3-1 - Difraktogramy Ni-Ce/Al₂O₃-NO₃ (A) a Ni-Ce/Al₂O₃-ac (B) katalyzátorů s odlišným chemickým složením a NiO, CeO₂ a komerční aluminíny (A,B)

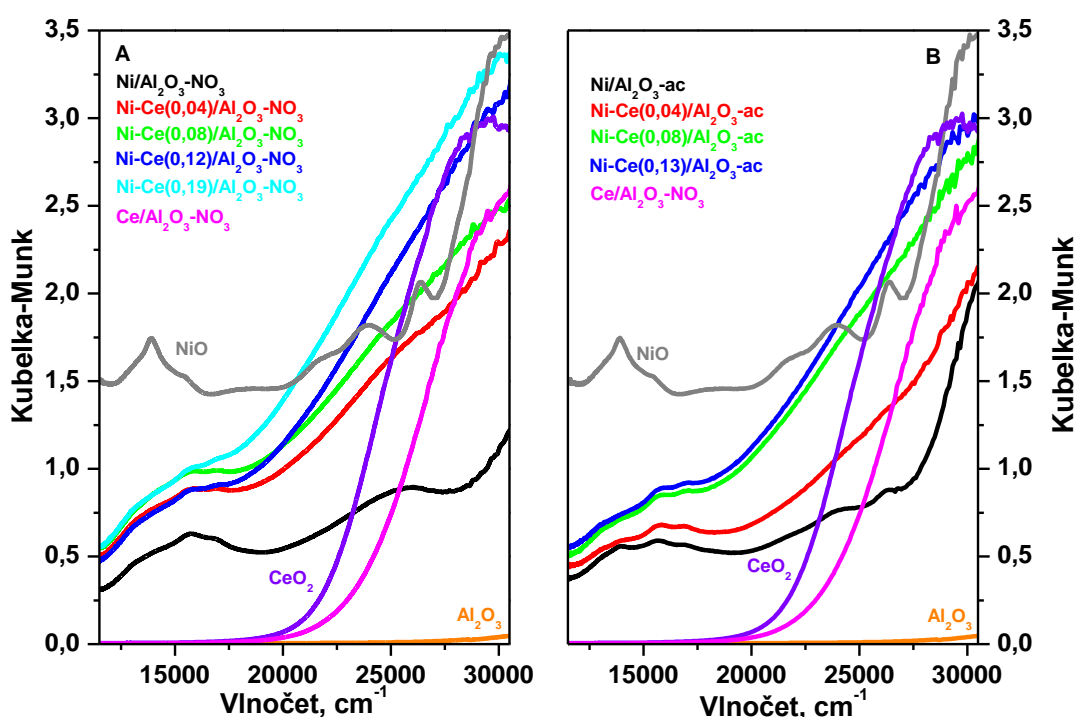
V případě Ni/Al₂O₃-ac katalyzátoru je možno v difraktogramu pozorovat přítomnost difrakčních linií v pozicích $2\theta = 37^\circ, 43^\circ, 63^\circ, 75^\circ$ a 79° . Tyto difrakční linie odrážejí přítomnost krystalické fáze NiO, což je podloženo porovnáním s difraktogramem čistého NiO a je v souladu s publikovanými výsledky [44,57,65]. Výpočtem z Scherrerovy rovnice vyšla průměrná velikost krystalitu $D_{\text{NiO}} = 8$ nm. Přidáním Ce do katalyzátoru došlo ke snížení intenzity a rozšíření difrakčních linií příslušejících krystalickému NiO, což znamená zmenšení velikosti krystalitu NiO. Další výpočet průměrné velikosti krystalitu NiO z Scherrerovy rovnice je nemožný vzhledem k faktu, že se tato velikost pohybuje na hraně detekčního limitu XRD techniky.

Přítomnost částic krystalického CeO₂ nebyla ve studovaných Ni-Ce/Al₂O₃-NO₃ a Ni-Ce/Al₂O₃-ac katalyzátorech potvrzena. To je podloženo jednak difraktogramem čistého CeO₂ (difrakční linie charakteristické pro CeO₂ nebyly v difraktogramech studovaných katalyzátorů patrné) a jednak publikovanými hodnotami pozic difrakčních linií na $2\theta = 28,6^\circ, 33,3^\circ, 47,5^\circ$ a $56,4^\circ$ [44,191]. Absence krystalického CeO₂ v Ni-Ce/Al₂O₃-NO₃ a Ni-Ce/Al₂O₃-ac katalyzátorech je ve shodě s publikovanými výsledky [47]. Damyanova a kol.

[47] uvedli, že krystalický CeO_2 se může tvořit i v materiálech obsahující 3 hm. % Ce, nicméně je nutné tyto katalyzátory kalcinovat při teplotě alespoň na $800\text{ }^\circ\text{C}$.

3.1.1.2 Difuzně-reflektanční spektroskopie (DR UV-vis)

Na Obr. 3-2 jsou uvedena DR UV-vis spektra Ni-Ce/ Al_2O_3 - NO_3 (A) a Ni-Ce/ Al_2O_3 -ac (B) katalyzátorů. Současně jsou uvedena spektra referenčních materiálů jako NiO, CeO_2 a komerční aluminy. Spektrum komerční aluminy nevykazuje žádné pásy, a tudíž samotná alumina nepřispívá nijak k pozadí spekter.



Obr. 3-2 – DR UV-vis spektra Ni-Ce/ Al_2O_3 - NO_3 (A) a Ni-Ce/ Al_2O_3 -ac (B) katalyzátorů s odlišným chemickým složením a spektra NiO, CeO_2 a komerční aluminy (A,B)

Ve spektru Ni/ Al_2O_3 - NO_3 katalyzátoru je možno pozorovat pásy $\sim 14\ 080$, $15\ 860$, $16\ 830\ \text{cm}^{-1}$ a široký pás v oblasti $21\ 500 - 27\ 500\ \text{cm}^{-1}$. Tento široký pás je dle literárních zdrojů možno přisoudit oktaedrálně koordinovaným Ni(Oh) částicím v mřížce Al_2O_3 [57,77]. Ostatní pásy v oblasti $14\ 080\ \text{cm}^{-1}$ a doublet v oblasti $15\ 860$ a $16\ 830\ \text{cm}^{-1}$ jsou přisuzovány přítomnosti tetraedrálně koordinovaných Ni(Td) částic v mřížce Al_2O_3 [57,77]. V případě Ni/ Al_2O_3 -ac katalyzátoru je možno pozorovat některé změny ve spektru. Výše uvedené pásy příslušející tetraedrálně koordinovaným Ni(Td) částicím jsou ve spektru přítomny, ale jejich

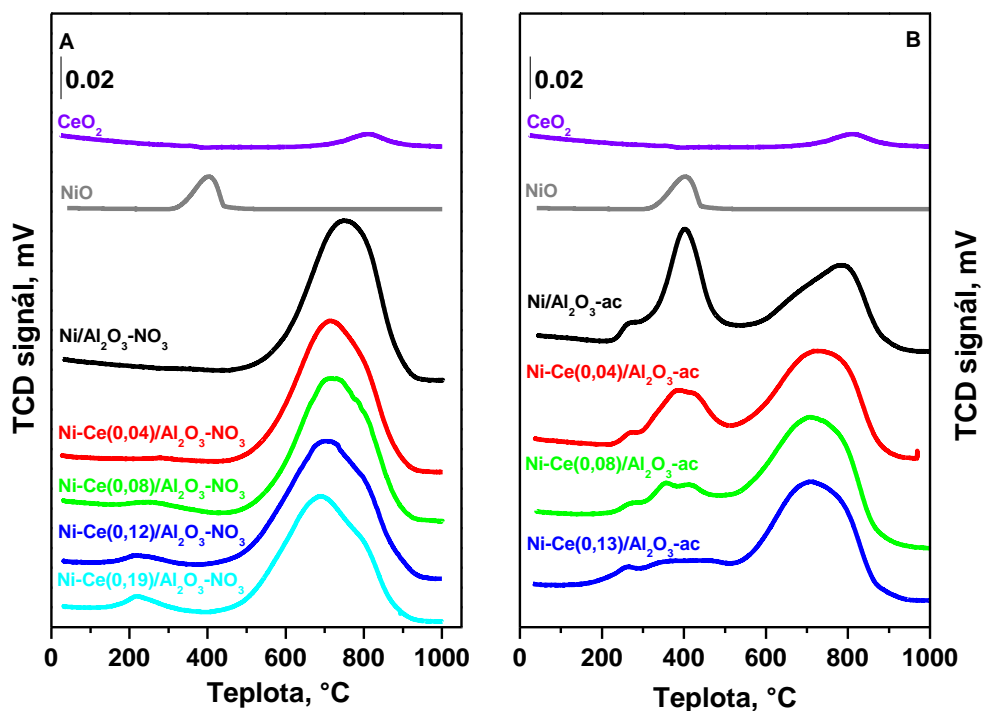
intenzita je nižší než v případě Ni/Al₂O₃-NO₃. Široký pás v oblasti 21 500 – 27 500 cm⁻¹ odpovídající přítomnosti oktaedrálně koordinovaných Ni(OH) částic v mřížce aluminu ve spektru není přítomen vůbec. Naopak se ve spektru objevují jiné pásy, a to v oblasti ~ 13 900, 24 050 a 26 360 cm⁻¹. Tyto pásy jsou přisouzeny oktaedrálně koordinovaným Ni(OH) částicím v mřížce NiO [77]. To je možno potvrdit porovnáním spekter s čistým NiO, který vykazuje intenzivní pásy v uvedených oblastech.

Profil spekter Ni-Ce/Al₂O₃-NO₃ a Ni-Ce/Al₂O₃-ac katalyzátorů je ovlivněn přítomností CeO₂ částic, které přispívají k výraznému pozadí všech spekter a znemožňují tak jednoznačný závěr o distribuci Ni-částic v Ni-Ce/Al₂O₃-NO₃ a Ni-Ce/Al₂O₃-ac katalyzátorech pouze na základě DRS spekter. Proto k diskusi vlivu přítomnosti Ce na změnu distribuce Ni-částic v Ni-Ce/Al₂O₃-NO₃ a Ni-Ce/Al₂O₃-ac katalyzátorech byla využita kombinace DR UV-vis spekter a H₂-TPR.

3.1.1.3 Teplotně programovaná redukce (H₂-TPR)

Podobně jako v případě DR UV-vis spekter, je možné najít rozdíly v záznamech teplotně programované redukce studovaných katalyzátorů. Na Obr. 3-3 jsou uvedeny záznamy Ni-Ce/Al₂O₃-NO₃ (A) a Ni-Ce/Al₂O₃-ac (B) katalyzátorů, stejně jako záznamy redukce referenčních materiálů NiO a CeO₂.

Redukce Ni/Al₂O₃-NO₃ katalyzátoru ukázala jeden široký redukční pík s maximem redukce 755 °C. Tento redukční pík značí silnou interakci Ni-částic s aluminou. V literatuře je tento redukční pík přisuzován redukci oktaedrálně a/nebo tetraedrálně koordinovaných Ni²⁺ částic v mřížce Al₂O₃ [73,192,193]. Tato skutečnost koreluje s přítomností pásů v UV-vis spektrech Ni/Al₂O₃-NO₃ katalyzátoru, které jsou charakteristické pro přítomnost tetraedrálně a oktaedrálně koordinovaných Ni-částic v mřížce Al₂O₃. Vzhledem k tomu, že v XRD profilu nebyly pozorovány difrakční linie charakteristické pro přítomnost krystalického NiAl₂O₄, pak musí jít o částice amorfni anebo pod detekčním limitem XRD. Na druhou stranu v TPR profilu Ni/Al₂O₃-NO₃ nebyly pozorovány „nízkoteplotní“ redukční píky charakteristické pro přítomnosti NiO částic. To se shoduje s analýzou XRD difraktogramu, kde nebyly pozorovány žádné difrakční linie krystalického NiO a rovněž s výsledky získanými z DR UV-vis spektra, kde nebyly pozorovány charakteristické pásy příslušející NiO.



Obr. 3-3 – Záznamy H₂-TPR Ni-Ce/Al₂O₃-NO₃ (A) a Ni-Ce/Al₂O₃-ac (B) katalyzátorů s odlišným chemickým složením a záznamy H₂-TPR NiO a CeO₂ (A,B)

Odlišný záznam redukce ukazuje Ni/Al₂O₃-ac katalyzátor. V záznamu se objevují dva redukční píky s teplotními maximy 403 a 785 °C. Nízkoteplotní redukční pík má navíc ještě rameno s teplotou maxima cca 265 °C. Tento redukční pík se přisuzuje redukcí NiO částic bez interakce a/nebo se slabou interakcí s aluminou [57,65,194]. Tato skutečnost koreluje s přítomností difrakčních linií krystalického NiO (Obr. 3-1) a pásů v UV-vis spektrech příslušející NiO (Obr. 3-2). Vysokoteplotní redukční pík s teplotním maximem redukce podobně jako u Ni/Al₂O₃-NO₃ katalyzátoru značí redukcí Ni²⁺ částic silně interagující s aluminou [73,192,193]. Na rozdíl od Ni/Al₂O₃-NO₃, se však v případě Ni/Al₂O₃-ac lze domnívat, že tento redukční pík odráží dominantní zastoupení tetraedrálně koordinovaných Ni(Td), jak plyne z UV-vis spekter, kde ve spektru Ni/Al₂O₃-ac byly pozorovány pásy odrážející přítomnost tetraedrálně koordinovaných Ni(Td) částic v mřížce Al₂O₃, avšak nebyly pozorovány (případně jejich intenzita byla nízká) pásy charakterické pro přítomnost oktaedrálně koordinovaným Ni(Oh) částicím v mřížce Al₂O₃. Tato skutečnost se rovněž odráží na tom, že v případě Ni/Al₂O₃-ac byl „vysokoteplotní“ redukční pík méně intenzivní a byl posunut k vyšší teplotě (oktaedrálně koordinované částice v mřížce Al₂O₃ jsou redukovány při nižší teplotě než tetraedrálně koordinované částice v mřížce Al₂O₃).

Přítomnost Ce v Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorech se rovněž projevila rozdílným způsobem. V případě Ni-Ce/Al₂O₃-NO₃ katalyzátorů bylo zjištěno, že oproti Ni/Al₂O₃-NO₃ katalyzátoru se zvýšila spotřeba H₂. Spotřeby H₂ jsou uvedeny v Tabulce 3-1. Současně je možno konstatovat, že spotřeba H₂ odpovídající redukci Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorů odpovídá sumě spotřeby H₂ odpovídající redukci Ce/Al₂O₃ a Ni/Al₂O₃ katalyzátorů. V záznamu redukce Ni-Ce/Al₂O₃-NO₃ katalyzátorů se objevil redukční pík v oblasti cca 120 – 400 °C a jeho intenzita s rostoucí koncentrací Ce-částic rostla. Tento redukční pík se v literatuře přisuzuje redukci adsorbovaných kyslíkových částic v NiO-CeO₂ směsném oxidu [44,76,195,196].

Navíc je možné pozorovat, že vysokoteplotní redukční pík se posunul k nižší hodnotě redukce (cca o 40 °C). Podobné změny byly publikovány rovněž v literatuře [197,198]. Částečně je možno tyto výsledky porovnat s informacemi získanými z DR UV-vis spekter Ni-Ce/Al₂O₃-NO₃ katalyzátorů, kde dochází ke snížení intenzity charakteristického doubletu tetraedrálně koordinovaných Ni(Td) částic. Z toho plyne, že rostoucí množství Ce v Ni-Ce/Al₂O₃-NO₃ katalyzátorech se projevilo redistribucí tetraedrálně a oktaedrálně koordinovaných Ni-částic v mřížce Al₂O₃, a to ve prosích oktaedrálně koordinovaných Ni-částic v mřížce Al₂O₃.

Rozdílné chování je možno pozorovat v případě Ni-Ce/Al₂O₃-ac katalyzátorů. Nízkoteplotní redukční pík příslušející redukci NiO částic se rozšířil a snížil svou intenzitu a současně se zmenšila i plocha tohoto redukčního píku. S rostoucí koncentrací Ce v katalyzátorech došlo ke zmenšování plochy nízkoteplotního redukčního píku. To značí, že s přítomností Ce došlo ke snížení relativního množství NiO částic. To je v souladu s XRD, kde došlo ke snížení intenzity difrakčních linií krystalického NiO. Současně lze zřejmě usuzovat, že mimo NiO bez a/nebo s nízkou interakcí s aluminou vznikly částice, které interagují s CeO₂ podobně, jako tomu bylo v případě Ni-Ce/Al₂O₃-NO₃ katalyzátorů. V případě vysokoteplotního redukčního píku došlo k opačnému efektu než u Ni-Ce/Al₂O₃-NO₃ katalyzátorů, plocha tohoto redukčního píku totiž vzrostla, což značí, že se zvýšilo relativní zastoupení oktaedrálně a/nebo tetraedrálně koordinovaných Ni-částic. Z toho plyne, že v důsledku přítomnosti Ce došlo k rostoucímu zastoupení těchto částic na úkor NiO částic, jejichž zastoupení pokleslo. Pozice redukčního maxima pak klesla ze 785 °C postupně až na 708 °C. To je dáno tím, že zatímco v Ni/Al₂O₃-ac byly dominantním typem částic podílejícím se na tomto redukčním píku tetraedrálně koordinované Ni-částice v mřížce Al₂O₃, v Ni-Ce/Al₂O₃-ac katalyzátorech roste s rostoucím obsahem Ce zastoupení oktaedrálně koordinovaných Ni-částic v mřížce Al₂O₃.

Tabulka 3-1 – Chemické složení katalyzátorů, spotřeba H₂ při H₂-TPR redukcí

Katalyzátor	Atomární poměr Ce/Ni ^a	Spotřeba H ₂ (mmol.g ⁻¹)	Relativní plocha píku ^b
Ni-Ce/Al ₂ O ₃ -NO ₃	-	1,63	100
	0,04	1,66	98,2
	0,08	1,69	97,0
	0,12	1,73	95,9
	0,19	1,76	95,3
Ni-Ce/Al ₂ O ₃ -ac	-	1,61	55,8
	0,04	1,64	71,9
	0,08	1,68	76,6
	0,13	1,70	78,0
Ce/Al ₂ O ₃	-	0,10	-

^a Atomární poměr Ce/Ni vypočítaný z navážek prekurzorů Ni- a Ce-částic

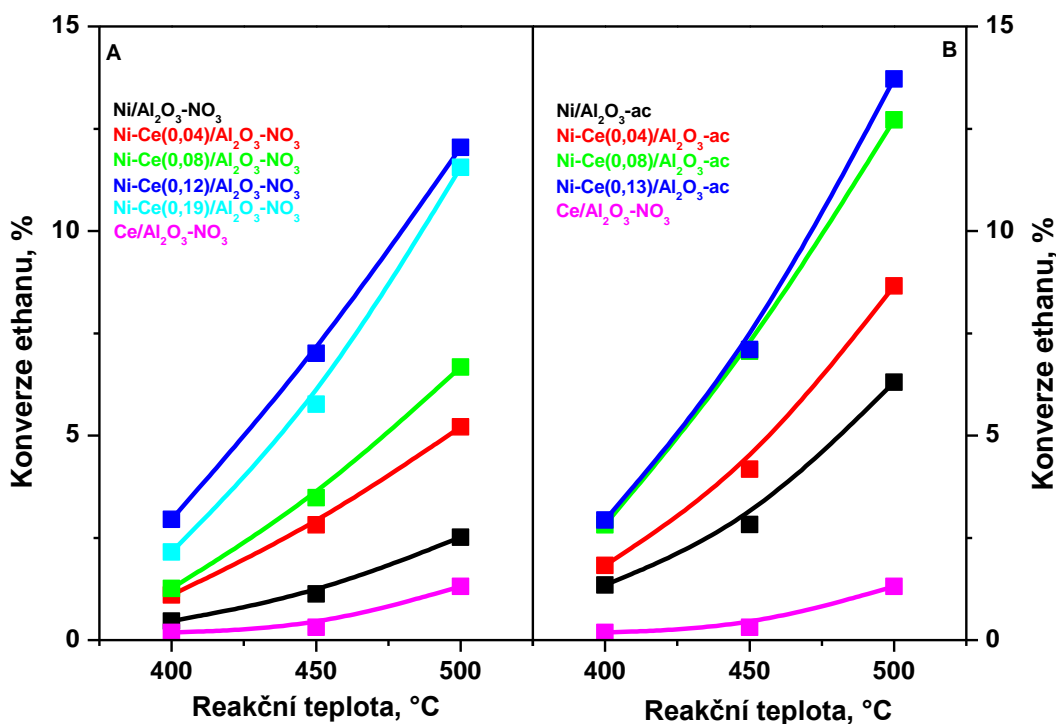
^b Relativní plocha vysokoteplotního píku v oblasti 520 – 900 °C vztažená na celkovou plochu redukce

3.1.2 Aktivita a selektivita studovaných katalyzátorů v ODH ethanu

Porovnání výtěžku ethylenu a selektivity na ethylen bylo provedeno dvojím typem experimentů. První experiment proběhl s konstantní navázkou katalyzátoru 50 mg, který byl zředěný 2 ml SiC, s průtokem reakční směsi 100 ml.min⁻¹ (7,5 % C₂H₆, 2,5 % O₂, 90 % He) v teplotní rozmezí 400 – 500 °C. Při druhém typu experimentů byl sledován výtěžek a selektivita na ethylen při konstantní hodnotě konverze ethanu (10 %) při teplotě 500 °C a při zachování stejného složení reakční směsi. Na základě zjištěných výsledků byl vybrán katalyzátor Ni-Ce(0,13)/Al₂O₃-ac s nejvyšší produktivitou ethylenu, který byl testován za účelem porovnání katalytické aktivity a selektivity s publikovanými výsledky [199]. Pro účely porovnání s literaturou byl proveden třetí experiment za následujících podmínek: 300 mg katalyzátoru bez zředění, reakční teplota 450 °C, složení reakční směsi 6 % C₂H₆, 6 % O₂ a 88 % He s celkovým průtokem reakční směsi 37,5 ml.min⁻¹ (W/F 0,48 g_{kat}.s.ml⁻¹ STP).

Porovnání konverze ethanu v závislosti na reakční teplotě se stejnou navázkou katalyzátoru je uvedeno na Obr. 3-4. Z uvedené závislosti je možno vyvodit první závěry. Ve všech případech se ukazuje pozitivní vliv přítomnosti Ce. Katalyzátory obsahující Ce dosáhly vyšších konverzí ethanu než základní Ni/Al₂O₃ katalyzátory. Navíc s rostoucí koncentrací Ce

rostla i konverze ethanu a svého maxima dosáhla u materiálů s atomárním poměrem $Ce/Ni = 0,12$ respektive $0,13$. Pro zjištění vlivu samotného Ce na katalytickou aktivitu byl rovněž testován katalyzátor Ce/Al_2O_3 , který však dosáhl nízké hodnoty konverze ethanu (1,3 %) i selektivity na ethylen (24,9 %). Katalyzátory, které byly připraveny impregnací z acetátu nikelnatého ($Ni-Ce/Al_2O_3-ac$), pak dosáhly vyšších hodnot konverze ethanu než analogické katalyzátory připravené z dusičnanu nikelnatého ($Ni-Ce/Al_2O_3-NO_3$).



Obr. 3-4 – Vliv přítomnosti Ce na konverzi ethanu $Ni-Ce/Al_2O_3-NO_3$ (A) a $Ni-Ce/Al_2O_3-ac$ katalyzátorů při různých teplotách reakce

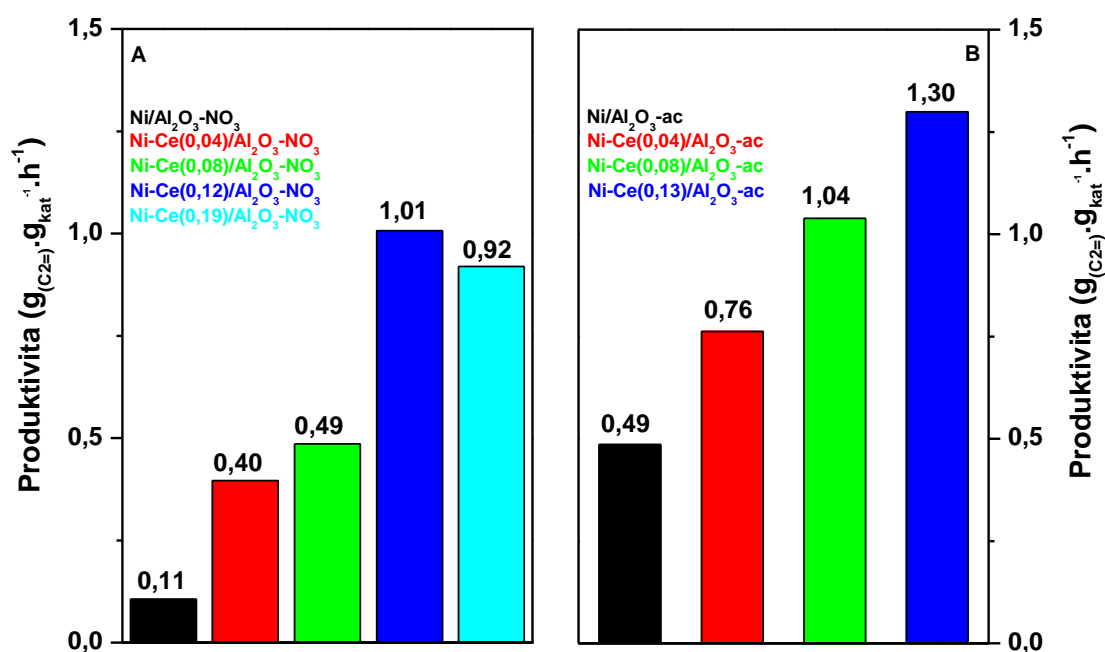
Pro exaktnější porovnání selektivity jednotlivých katalyzátorů byly provedeny experimenty za konstantní hodnoty konverze ethanu $X = 10$ %. V Tabulce 3-2 jsou uvedeny dosažené výsledky konverze O_2 , selektivity na C_2H_4 , CO , CO_2 , CH_4 , výtěžku C_2H_4 a produktivity. Pro přehlednost jsou hodnoty produktivity studovaných katalyzátorů zobrazeny na Obr. 3-5. Z uvedených dat vyplývá rozdílný efekt Ce na produktivitu ethylenu a selektivitu na ethylen pro $Ni-Ce/Al_2O_3-NO_3$ a $Ni-Ce/Al_2O_3-ac$ katalyzátory.

Tabulka 3-2 – dosažené hodnoty konverze, selektivity, výtěžku a produktivity za isokonverzních podmínek ($X = 10\%$)

Katalyzátor	Ce/Ni	W (mg)	X (%)			Y (%)		Produktivita ($\text{g}_{\text{C}_2=}\cdot\text{g}_{\text{kat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	$P_{\text{rel}}^{\text{a}}$
			O ₂	C ₂ H ₄	CO ₂	C ₂ H ₄			
Ni-Ce/Al ₂ O ₃ -NO ₃	-	453,8	23,8	84,2	15,0	8,5	0,11	1,0	
	0,04	118,7	27,7	86,0	13,0	8,5	0,40	3,7	
	0,08	89,1	34,5	80,2	19,3	7,9	0,49	4,6	
	0,12	42,4	34,8	82,1	17,5	8,1	1,01	9,5	
	0,19	44,7	37,5	78,5	20,9	7,8	0,92	8,7	
Ni-Ce/Al ₂ O ₃ -ac	-	87,5	26,0	80,6	18,7	7,7	0,49	1,0	
	0,04	57,6	27,8	80,9	16,2	8,5	0,76	1,6	
	0,08	41,3	33,4	82,8	16,8	8,2	1,04	2,1	
	0,13	31,3	37,3	75,4	24,1	7,5	1,30	2,7	

^a Relativní produktivita vztažená na základní katalyzátor Ni/Al₂O₃ bez obsahu Ce

$$(P_{\text{Ni-Ce/Al}_2\text{O}_3})/P_{\text{Ni/Al}_2\text{O}_3}$$



Obr. 3-5 – Dosažené hodnoty produktivity Ni-Ce/Al₂O₃-NO₃ (A) a Ni-Ce/Al₂O₃-ac katalyzátorů při reakční teplotě 500 °C

Výtěžek a produktivita ethylenu. Katalyzátory mohou být navzájem srovnány na základě dvou ukazatelů, a to potřebné navážky katalyzátorů nutné k dosažení 10% konverze ethanu nebo hodnot dosažené produktivity ethylenu. Nicméně závěry obou těchto ukazatelů jsou stejné. Z Tabulky 3-2 vyplývá, že vyšší produktivity ethylenu dosáhl Ni/Al₂O₃-ac katalyzátor oproti Ni/Al₂O₃-NO₃, kdy k dosažení 10% konverze ethanu bylo třeba 87,5 mg respektive 453,8 mg katalyzátoru s dosaženými produktivitami 0,49 g_{C₂}·g_{kat}⁻¹·h⁻¹ respektive 0,11 g_{C₂}·g_{kat}⁻¹·h⁻¹. Přítomnost Ce se projevila vzrůstem produktivity ethylenu obou typů katalyzátorů a s rostoucí koncentrací Ce klesalo množství katalyzátoru potřebného k dosažení 10% konverze. V případě Ni-Ce/Al₂O₃-NO₃ bylo dosaženo maxima produktivity ethylenu při atomárním poměru Ce/Ni = 0,12 (NO₃). V porovnání katalyzátorů Ni-Ce/Al₂O₃-NO₃ a Ni-Ce/Al₂O₃-ac se stejným atomárním poměrem Ce/Ni bylo vždy vyšší produktivity ethylenu dosaženo u katalyzátoru připraveného z acetátu. Jako zajímavost se ovšem může jevit fakt, že přítomnost Ce v Ni-Ce/Al₂O₃-NO₃ katalyzátorech má větší vliv na zvýšení produktivity než u katalyzátorů Ni-Ce/Al₂O₃-ac. Produktivita Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃-NO₃ katalyzátoru (1,01 g_{C₂}·g_{kat}⁻¹·h⁻¹) je totiž 9,5x vyšší než produktivita základního Ni/Al₂O₃-NO₃ katalyzátoru (0,11 g_{C₂}·g_{kat}⁻¹·h⁻¹), zatímco produktivita Ni-Ce(0,13)/Al₂O₃-ac (1,30 g_{C₂}·g_{kat}⁻¹·h⁻¹) je pouze 2,7násobkem produktivity základního Ni/Al₂O₃-ac katalyzátoru (0,49 g_{C₂}·g_{kat}⁻¹·h⁻¹).

Selektivita. Z Tabulky 3-2 je patrné, že nepatrně vyšší selektivitu na požadovaný ethylen dosáhl Ni/Al₂O₃-NO₃ katalyzátor (84 %) oproti Ni/Al₂O₃-ac katalyzátoru (81 %). Vliv Ce jako promotoru na selektivitu studovaných materiálů pak nebyl dramatický, nicméně ve srovnání s odpovídajícími Ni/Al₂O₃ došlo ke snížení selektivitu na ethylen. V případě neaktivnějších katalyzátorů došlo ke snížení selektivitu na ethylen na 82 % (Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃-NO₃) respektive na 75 % (Ni-Ce(0,13)/Al₂O₃-ac). Podobné výsledky publikovali Bortolozzi a kol. [199], kteří přidávkou Ce u nanosených katalyzátorů dosáhli vyšší konverze ethanu s nízkým poklesem selektivitu na ethylen. Na druhou stranu Solsona a kol. [46] publikovali, že přidávek Ce u NiO-CeO₂ zvyšuje jednak konverzi ethanu, ale zvyšuje i selektivitu na ethylen. Nárůst selektivitu autoři dávají do souvislosti se změnou povahy Ni-částic. Nicméně tato práce se nezabývá nanosenými katalyzátory. Pokles či nárůst selektivitu po přidávku Ce je však závislý na selektivitě původního materiálu, ke kterému je selektivita porovnávána. Je-li selektivita původního katalyzátoru s obsahem velkých částic NiO nízká, dochází přidávkou Ce ke zvýšení selektivitu [46,200]. Pokud však materiál neobsahuje velké částice NiO, přidávkou Ce dochází k malému snížení selektivitu na ethylen [199].

3.1.3 Vliv přítomnosti Ce na katalytickou aktivitu a selektivitu katalyzátorů v ODH ethanu

Důležitou roli v katalytickém chování Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorů hrají bezesporu vytvořené adsorbované kyslíkové částice, jejichž tvorba byla pozorována v důsledku přítomnosti Ce jakožto promotoru.

Rovněž však bylo prokázáno, že Ce jako promotor ovlivňuje distribuci Ni-částic v Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorech (viz kapitola 3.1.1) a tím následně i produktivitu na ethylen a selektivitu na ethylen (viz kapitola 3.1.2).

V kapitole 3.1.1.3 byly diskutovány záznamy H₂-TPR redukce a bylo zjištěno, že Ce jako promotor dělá Ni-částice snáze redukovatelné. To je následkem interakce Ce-Ni, jak uvedli Jalowiecki-Duhamel a kol. [201]. Na základě analýzy katalyzátorů technikou in-situ XPS zjistili, že Ni-částice mohou být snadno redukovány a reversibilně re-oxidovány v přítomnosti Ce [201]. Je však jednoznačné, že posun redukčního maxima vysokoteplotního redukčního píku k nižším hodnotám teploty je rovněž spojen s redistribucí Ni-částic, konkrétně pak se zvýšením množství oktaedrálně koordinovaných Ni-částic v mřížce Al₂O₃ (částice vedoucí k vyšší produktivitě ethylenu) a snížení množství tetraedrálně koordinovaných Ni-částic v mřížce Al₂O₃ (částice vedoucí k nižší produktivitě ethylenu)

Ni/Al₂O₃-NO₃ katalyzátor obsahoval vyšší relativní zastoupení tetraedrálně koordinovaných Ni(Td) částic oproti Ni/Al₂O₃-ac katalyzátoru. Tyto Ni(Td) částice jsou méně aktivní (nižší hodnota produktivity na ethylen) ale více selektivní na ethylen než oktaedrálně koordinované Ni(Oh) částice [22]. Přídavkem Ce jako promotoru došlo ke snížení relativní populace tetraedrálně koordinovaných Ni(Td) částic. Lze usuzovat, že tyto Ni(Td) částice byly nahrazeny jinými aktivnějšími částicemi. Jedním z možných vysvětlení může být možnost, že atomy Ce obsazují stejné defektní pozice v alumině, které vedou ke vzniku Ni(Td) částic a tím tak tyto centra blokují a způsobují, že atomy Ni jsou nuceny obsadit jiná centra, která vedou ke vzniku oktaedrálně koordinovaných Ni(Oh) částic. Tyto Ni(Oh) částice pak mohou dále interagovat s Ce. Druhou možností, jak může docházet k náhradě méně aktivních Ni(Td) částic, může být způsobena výše zmíněnou interakcí Ce-Ni, díky které dochází k evidentnímu posunu redukčního maxima vysokoteplotního redukčního píku ze 755 °C k nižším hodnotám teploty (Obr. 3-3).

Ni/Al₂O₃-ac katalyzátor obsahoval krystalické NiO částice s průměrnou velikostí krystalitu 8 nm. Přídavkem Ce jako promotoru se průměrná velikost těchto částic snižovala,

což bylo dokumentováno snižující se intenzitou difrakčních píků v pozicích $2\theta = 37^\circ, 43^\circ, 63^\circ, 75^\circ$ a 79° (Obr. 3-1) a snižující se intenzitou redukčního píku s teplotou maxima 403°C (Obr. 3-3). Smoláková a kol. [22] publikovali, že velikost NiO hraje klíčovou roli pro aktivitu a selektivitu katalyzátorů v ODH ethanu. S rostoucí velikostí krystalického NiO dochází ke snížení selektivity katalyzátorů v ODH ethanu [22]. Snížení průměrné velikosti krystalitu NiO a tvorba oktaedrálně koordinovaných Ni-částic v mřížce Al_2O_3 na úkor NiO částic v Ni-Ce/ Al_2O_3 -ac katalyzátorech je pak příčinou zvýšení produktivity Ni-Ce/ Al_2O_3 -ac katalyzátorů v ODH ethanu. Rovněž v literatuře se publikuje, že přítomnost CeO_2 podporuje snižování velikosti NiO [44,46].

Efekt Ce jako promotoru je rozdílný u Ni-Ce/ Al_2O_3 - NO_3 a Ni-Ce/ Al_2O_3 -ac katalyzátorů a je závislý na typu Ni-částic přítomných v katalyzátorech. Rozdílný efekt Ce jako promotoru je pravděpodobně příčinou rozdílné změny produktivity studovaných katalyzátorů (P_{rel} , Tabulka 3-2). V literatuře je možno nalézt, že efekt Ce na snížení průměrné velikosti krystalického NiO katalyzátoru byl sledován u materiálů připravených i z dusičnanu nikelnatého [46,200]. Nicméně v této disertační práci nebyly pozorovány částice krystalického NiO v Ni/ Al_2O_3 - NO_3 katalyzátoru.

3.1.4 Srovnání katalytické aktivity a selektivity s literaturou

V literatuře je možno nalézt studium podobných katalyzátorů, které jsou předmětem této disertační práce. Za zmínku stojí např. práce Heracleous a kol. [57], kteří studovali Ni/ Al_2O_3 katalyzátory s obsahem Ni v koncentračním rozsahu 7,8 – 23,9 hm.% Ni. Nejvyšší selektivitu v jejich případě vykazoval materiál s obsahem 14,2 hm. % Ni. Ing. Lucie Smoláková, Ph.D. [74] ve své disertační práci uvedla, že nejvyšší selektivita na ethylen bylo dosaženo s materiály s obsahem cca 11 hm. % Ni (Ni- Al_2O_3 -ac), respektive 20 % (Ni- Al_2O_3 - NO_3). V obou případech se však jednalo o krajní body studované koncentrační škály. Studium katalyzátorů na bázi Ni-Ce se zabývali Solsona a kol. [46], kteří studovali systém na bázi NiO- CeO_2 . Tito autoři publikovali, že přídavek Ce do NiO zvyšuje konverzi ethanu a selektivitu na ethylen (viz. Tabulka 1-3). Vyšší selektivita byla diskutována na základě změny povahy NiO částic. Zajímavější srovnání se však jeví s výsledky práce Bortolozzi a kol. [199]. Tento tým se věnoval studiu Ni-Ce/ Al_2O_3 katalyzátorů s různým poměrem atomárním poměrem Ce/Ni při zachování konstantního množství sumy obou kovů, a to cca 15 hm. % (Ni + Ce). Nejvyšší aktivitu tento tým pozoroval u katalyzátoru NiCe(0,17)/AF ($P = 1,21 \text{ g}_{\text{C}_2=}\cdot\text{g}_{\text{Ni}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ neboli $0,13 \text{ g}_{\text{C}_2=}\cdot\text{g}_{\text{kat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) [199] s atomárním poměrem Ce/Ni = 0,17, což odpovídá přibližně

10,6 hm. % Ni a 4,3 hm. % Ce. V rámci této disertační práce však nejvyšší hodnotu produktivity ethylenu vykazoval Ni-Ce(0,13)/Al₂O₃-ac katalyzátor s atomárním poměrem Ce/Ni = 0,13. Proto bylo přistoupeno ke katalytickému testu za podmínek uvedených ve zmíněné publikaci [199], aby bylo možno porovnat tyto výsledky.

Dosažené výsledky jsou uvedeny v Tabulce 3-3, kde jsou uvedeny i dosažené výsledky publikované v literatuře [199]. Z uvedených dat je patrné, že při změně reakčních podmínek bylo mnou dosaženo podobných hodnot produktivity, které jsou uvedeny v literatuře [199].

Tabulka 3-3 – porovnání katalytické aktivity a selektivity s výsledky publikovanými v literatuře [199]

Katalyzátor	NiCe(0.17)-AF		Ni-Ce(0,13)/Al ₂ O ₃ -ac
Experimentální podmínky	[199]		Disertační práce
Ni (hm. %)	10,6	10,5	10,5
Prekursor Ni-částic	Dusičnan nikelnatý	Dusičnan nikelnatý	Dusičnan nikelnatý
Ce (hm. %)	4,3	3,1	3,1
Atomární poměr Ce/Ni	0,17	0,13	0,13
T _K (°C)	550	500	500
T _R (°C)	450	450	500
C ₂ H ₆ (%) / O ₂ (%)	6/6	6/6	7,5/2,5
W (g)	0,3	0,3	0,03
F (cm ³ .min ⁻¹)	37,5	37,5	100
W/F (g _{kat} .s.cm ⁻³)	0,48	0,48	0,018
X _{C₂H₆} (%) / S _{C₂H₄} (%)	~ 40/ -	46,9/ 50,2	10/ 75,4
X _{O₂} (%)	-	92,9	37,3
Produktivita (g _(C₂=) .g _{kat} ⁻¹ .h ⁻¹)	0,13	0,12	1,3
Produktivita (g _(C₂=) .g _{Ni} ⁻¹ .h ⁻¹)	1,21	1,16	12,4

3.2 Vliv teploty kalcinace a přítomnosti Ce jako promotoru na změnu distribuce Ni-částic

Cíl práce: Předmětem této části disertační práce bylo rozšíření poznatků vlivu přítomnosti Ce na distribuci Ni-částic. Pro splnění tohoto cíle byly připraveny katalyzátory bez přítomnosti a s přítomností Ce jako promotoru, které byly kalcinovány na různé teploty v rozmezí 500 – 1000 °C, přičemž k tomuto účelu byly použity pouze katalyzátory připravené z dusičnanu nikelnatého (ty značené –NO₃), a to z toho důvodu, že u těchto typů katalyzátorů byla změna katalytického chování v důsledku přítomnosti Ce markantnější, než v případě katalyzátorů připravených z acetátu nikelnatého. Tím bylo docíleno toho, že výchozí materiál obsahoval konstantní množství Ce a Ni-částic a jejich redistribuce bylo dosaženo pouze změnou teploty, nikoli Ni-Ce interakcí v průběhu syntézy katalyzátorů. Tento přístup zároveň umožňuje diskuzi participace dalších částic přítomných v katalyzátorech. Teplotní úprava katalyzátorů mění strukturní parametry materiálů, ale zejména přispívá k rozdílné distribuci oktaedrálně a tetraedrálně koordinovaných Ni-částic. Studium vlivu teplotní úpravy na změnu distribuce Ni-částic a vlivu Ce na změnu této distribuce bylo doplněno o studium katalytické aktivity připravených materiálů a byl diskutován vliv Ni-částic a interakce Ce-Ni na změnu aktivity a selektivity materiálů v ODH ethanu.

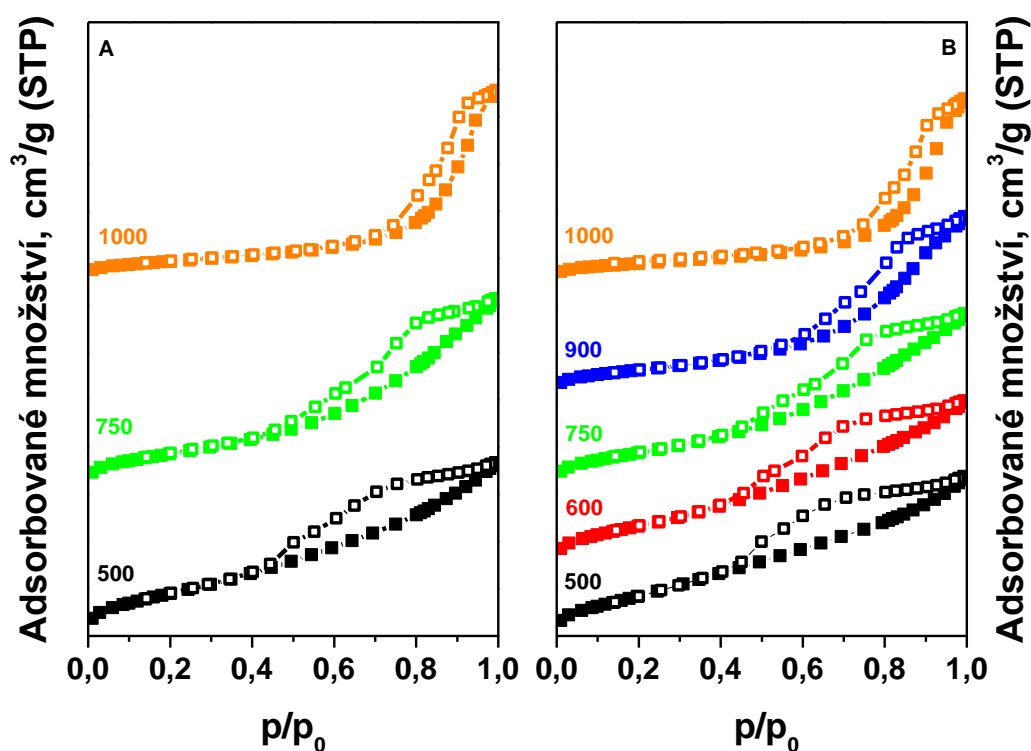
3.2.1 Vliv teploty kalcinace na změnu distribuce Ni-částic

3.2.1.1 Adsorpce dusíku (N₂-BET)

Na Obr. 3-6 jsou uvedeny adsorpční izotermy dusíku na Ni/Al₂O₃ (A) a Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ (B) katalyzátorech. Uvedené izotermy jsou klasifikovány jako IV typ izotermy s hysterezní smyčkou, která značí mesoporézní charakter katalyzátorů. Z naměřených izoterem byly vypočítány parametry jako je specifický povrch katalyzátorů metodou BET, objem pórů a průměrná velikost pórů metodou BJH z desorpčních větví izoterem. Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 3-4.

Komerčně dostupná alumina, která byla použita pro nanesení katalyticky aktivních částic měla povrch 323 m².g⁻¹ (pozn. pro katalyzátory připravené v rámci kapitol 3.2 až 3.4 byla použita jiná výchozí alumina než v případě kapitoly 3.1). Po impregnaci Ni- a Ce-částicemi je možno pozorovat, že katalyzátory mají nižší specifický povrch. Dále je možno konstatovat, že s rostoucí teplotou kalcinace dochází ke změnám strukturních vlastností. Po nanesení Ni-částic u Ni/Al₂O₃ katalyzátorů došlo s nárůstem teploty kalcinace z 500 °C na 1000 °C k poklesu

specifického povrchu z $272 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ na $85 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Obdobně u $\text{Ni-Ce(0,12)/Al}_2\text{O}_3$ katalyzátorů došlo k poklesu specifického povrchu z $214 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ na $70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Při pohledu na adsorpční izotermy studovaných katalyzátorů si lze povšimnout posunu hysterezní smyčky a jejímu zúžení s rostoucí teplotou kalcinace. Obecně se předpokládá fakt, že posun hysterezní smyčky k vyšším hodnotám relativního tlaku značí větší velikost pórů a zúžení hysterezní smyčky je naopak připisováno užší distribuci velikosti pórů. V Tabulce 3-4 je možno sledovat, že s rostoucí teplotou kalcinace skutečně dochází k růstu průměrné velikosti pórů.



Obr. 3-6 – Adsorpčně-desorpční izotermy N_2 $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ (A) a $\text{Ni-Ce(0,12)/Al}_2\text{O}_3$ (B) katalyzátorů kalcinovaných v teplotním rozsahu 500 – 1000 °C

Tabulka 3-4 – Vlastnosti Ni/Al₂O₃ a Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorů kalcinovaných na různé teploty

Katalyzátor	T _k (°C)	N ₂ -BET			XRD		H ₂ -TPR	
		S _{BET} ^a (m ² /g)	Objem pórů ^b (cm ³ /g)	Průměrná velikost pórů ^c (nm)	D _{NiAl₂O₄} ^d (nm)	T _{max} ^e (°C)	n _{H₂} ^f (mmol/g)	
Al ₂ O ₃	500	323	0,371	4,7	-	-	-	
	500	272	0,352	4,9	-	366, 712, 782	1,63	
Ni/Al ₂ O ₃	750	163	0,329	5,7	-	845	1,73	
	1000	85	0,343	15,6	7,8	937	1,79	
	500	214	0,296	4,0	-	217, 690 , 765	1,74	
	600	202	0,300	4,4	-	253, 351, 753 , 780	1,73	
Ni-Ce(0,12)/Al ₂ O ₃	750	167	0,305	5,1	-	284, 376, 824	1,83	
	900	114	0,303	7,2	5,0	311, 387, 875	1,74	
	1000	70	0,301	11,8	6,8	313, 400, 928	1,92	

^a Vypočteno BET metodou

^b Vypočteno BJH metodou z desorpční větve izotermy

^c Vypočteno BJH metodou z desorpční větve izotermy

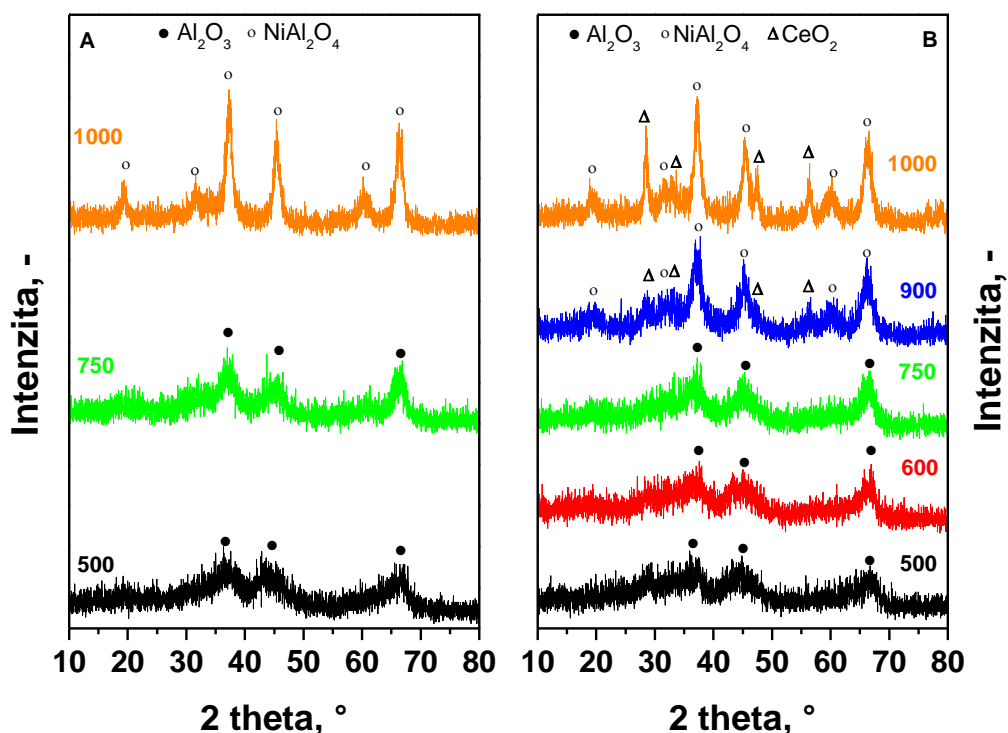
^d Vypočteno z Scherrerovy rovnice

^e Tučně zvýrazněné hodnoty značí maximum nejintenzivnějšího redukčního píku

^f Vypočteno z H₂-TPR v teplotní oblasti 30 – 1050 °C

3.2.1.2 Rentgenová difrakce (XRD)

Na Obr. 3-7 jsou uvedeny difraktogramy Ni/Al₂O₃ (A) a Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ (B) katalyzátorů kalcinovaných v teplotním rozsahu 500 – 1000 °C. Všechny katalyzátory kalcinované na teplotu 500 °C, 600 °C a 750 °C ve svých difraktogramech vykazaly špatně rozlišené a málo intenzivní difrakční linie v pozicích 2θ = 37,3 °, 44,5° a 66,8 °, které odpovídají difrakčním liniím γ-Al₂O₃ [202]. S rostoucí teplotou kalcinace na 900 °C a 1000 °C nebyla pozorována transformace aluminy na krystalickou formu α-Al₂O₃. Naopak výše uvedené difrakční linie byly více intenzivní a v difraktogramech se objevily nové linie v pozicích 2θ = 19,1 °, 31,8 °, 37,3 °, 45,4 °, 60,2° a 66,4°. Tyto difrakční linie je možno přisoudit krystalickému spinelu NiAl₂O₄ [203]. V Tabulce 3-4 jsou uvedeny průměrné hodnoty velikostí krystalitu NiAl₂O₄ vypočtené Scherrerovou rovnicí.



Obr. 3-7 – Difraktogramy Ni/Al₂O₃ (A) a Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ (B) katalyzátorů kalcinovaných v teplotním rozsahu 500 – 1000 °C

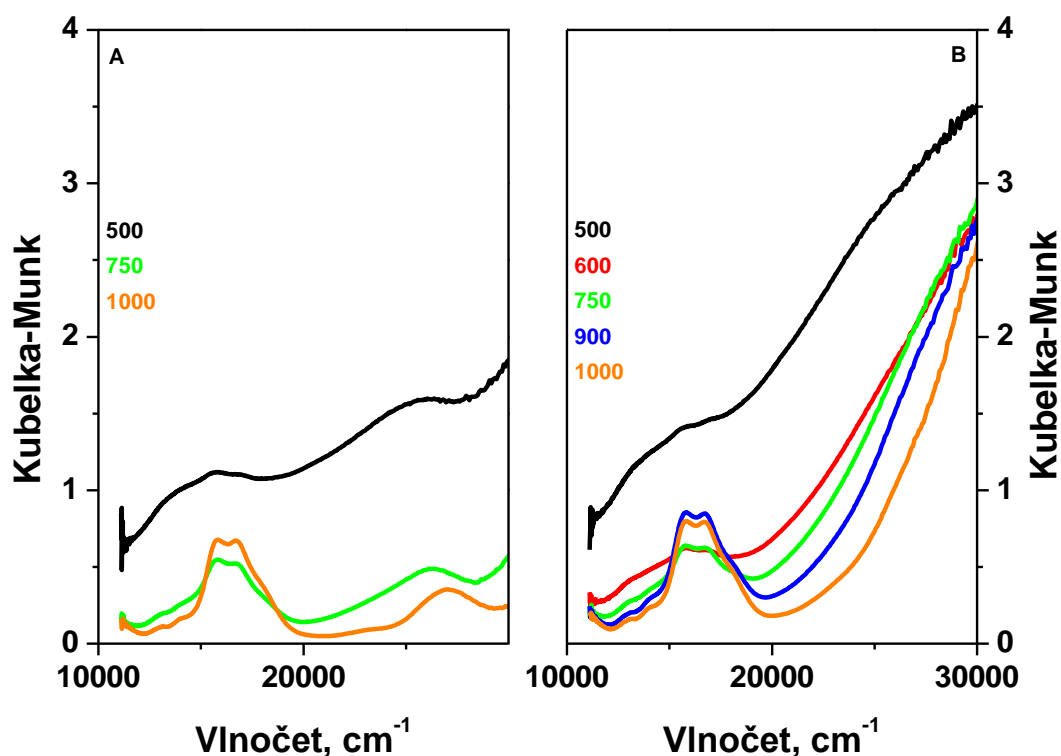
U katalyzátorů Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ s teplotou kalcinace 900 °C a 1000 °C je možno v difraktogramech pozorovat přítomnost dalších difrakčních linií v pozicích 2θ = 28,6°, 33,2°, 47,4° a 56,4°, které je možno přisoudit krystalickému CeO₂ [44,191]. Přítomnost krystalické fáze CeO₂ je ve shodě s publikovanými výsledky 3% CeO₂/Al₂O₃ katalyzátorů [47]. Autoři

publikace uvedli, že vznik krystalické fáze CeO_2 je podmíněn nejen koncentrací Ce, ale i teplotou kalcinace. Krystalická fáze CeO_2 podle uvedené literatury vzniká i v materiálech obsahující jen 3 hm.% Ce, nezbytná je však teplota kalcinace 800 °C a vyšší [47].

3.2.1.3 Difuzně-reflektanční spektroskopie (DRS UV-vis)

Na Obr. 3-8 jsou uvedena spektra difuzně-reflektanční UV-vis spektroskopie $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (A) a $\text{Ni-Ce}(0,12)/\text{Al}_2\text{O}_3$ (B) katalyzátorů kalcinovaných v teplotním rozsahu 500 – 1000 °C. Ve spektru katalyzátoru $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -500 je možno pozorovat přítomnost pásů na ~ 13 100, ~ 15 770, ~ 16 690 a široký pás v rozsahu 21 500 – 28 000 cm^{-1} . Málo intenzivní pásy na 15 770 a 16 690 cm^{-1} tvoří charakteristický doublet, který je v literatuře přisouzen přítomnosti tetraedrálně koordinovaných $\text{Ni}(\text{Td})$ částic [57,77]. Pás na 13 100 cm^{-1} a široký pás v rozsahu 21 500 – 28 000 cm^{-1} jsou přisuzovány přítomnosti oktaedrálně koordinovaných částic $\text{Ni}(\text{Oh})$ v mřížce Al_2O_3 [57,77]. Navíc je možno ve spektru pozorovat vysokou intenzitu pozadí, která je dle některých zdrojů způsobena přítomností nestechiometrické formy NiO [77]. S nárůstem teploty kalcinace prekurzoru $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalyzátorů došlo ke změnám, které se ve spektru projeví zejména poklesem intenzity pozadí, což značí nižší relativní populaci nestechiometrické formy NiO . Mimo to, došlo ke zúžení širokého pásu v oblasti 21 500 – 28 000 cm^{-1} , kde se maximum tohoto pásu posunulo k vyšším hodnotám vlnočtu. Heracleous a kol. [57] připisují pás s maximem v oblasti okolo 27 000 cm^{-1} přítomnosti oktaedrálně koordinovaných $\text{Ni}(\text{Oh})$ částic v mřížce tzv. inverzního spinelu. V difraktogramu $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1000 katalyzátoru (Obr. 3-7A) byly pozorovány difrakční linie, které přísluší spinelu NiAl_2O_4 . Zvýšením teploty kalcinace navíc došlo ke zvýšení intenzity pásů doubletu 15 770 a 16 690 cm^{-1} , který je charakteristický pro tetraedrálně koordinované částice $\text{Ni}(\text{Td})$ [57,77,193].

Ve spektru $\text{Ni-Ce}(0,12)/\text{Al}_2\text{O}_3$ -500 katalyzátoru je možno rovněž pozorovat málo intenzivní doublet s maximy 15 770 a 16 690 cm^{-1} , který je přisuzován přítomnosti tetraedrálně koordinovaných $\text{Ni}(\text{Td})$ částic [57,77,193]. Naopak přítomnost širokého pásu v oblasti 21 500 – 28 000 cm^{-1} není evidentní, protože se ve spektru objevuje hrana absorpce CeO_2 částic. S rostoucí teplotou kalcinace opět dochází k růstu intenzity doubletu charakteristického pro $\text{Ni}(\text{Td})$ částice, zatímco ostatní pásy jsou opět překryty absorpcí CeO_2 částic.

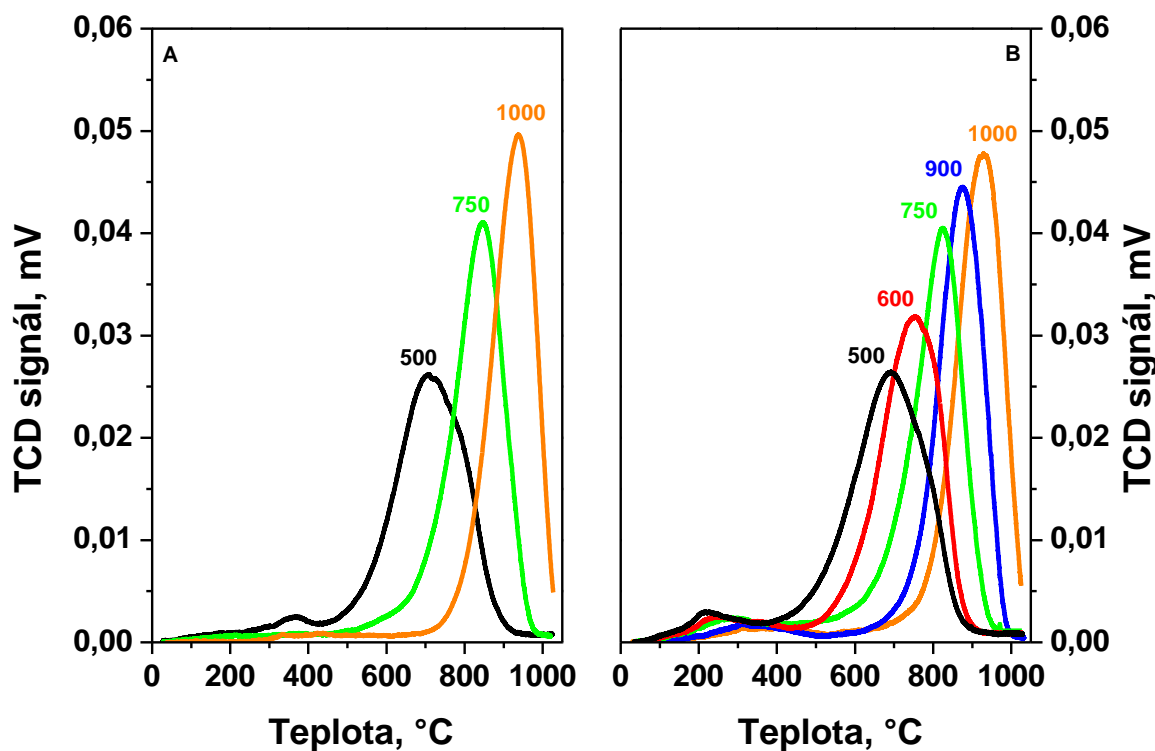


Obr. 3-8 – DRS UV-vis spektra Ni/Al₂O₃ (A) a Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ (B) katalyzátorů kalcinovaných v teplotním rozsahu 500 – 1000 °C

3.2.1.4 Teplotně programovaná redukce (H₂-TPR)

Na Obr. 3-9 jsou uvedeny záznamy teplotně programované redukce Ni/Al₂O₃ (A) a Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ (B) katalyzátorů. V záznamu redukce Ni/Al₂O₃-500 katalyzátoru je možno identifikovat dva redukční píky. První málo intenzivní s teplotou maxima 369 °C a druhý intenzivní s teplotou redukčního maxima 712 °C a ramenem s maximem cca 800 °C. Nízkoteplotní redukční pík s redukčním maximem na 369 °C je možno přisoudit redukci objemového NiO se slabou interakcí s Al₂O₃ [57,65,194]. Tento objemový NiO nebylo možné pozorovat v difraktogramu, a to z důvodu, že se jednalo o amorfni NiO anebo NiO pod mezí detekce XRD. Redukční pík ve vysokoteplotní oblasti s maximem 712 °C a jeho ramenem s maximem cca 800 °C značí silnou míru interakce Ni-částic s Al₂O₃ nosičem. Tento pík je možno přisoudit Ni²⁺ částicím v oktaedrální a/nebo tetraedrální koordinaci [73,192,193]. S nárůstem kalcinační teploty došlo ke změně distribuce a v záznamu teplotně programované redukce se intenzita nízkoteplotního píku snížila. Vysokoteplotní redukční pík se naopak posunul k vyšší teplotě redukce (až k 937 °C), což značí nárůst síly interakce Ni²⁺ částic s Al₂O₃ oproti Ni/Al₂O₃-500 katalyzátoru. Obecně se v literatuře akceptuje fakt, že tetraedrálně

koordinované Ni(Td) částice jsou hůře redukovatelné oproti oktaedrálně koordinovaným Ni(Oh) částicím [73]. Na základě toho se lze domnívat, že posun redukčního maxima k vyšším teplotám značí zvýšení relativní populace Ni(Td) částic. Tato skutečnost plně koresponduje s rostoucí intenzitou pásů s maximy 15 770 a 16 690 cm^{-1} , které jsou charakteristické pro přítomnosti tetraedrálně koordinovaných Ni(Td) částic v mřížce Al_2O_3 .



Obr. 3-9 – Záznamy H_2 -TPR Ni/ Al_2O_3 (A) a Ni-Ce(0,12)/ Al_2O_3 (B) katalyzátorů kalcinovaných v teplotním rozsahu 500 – 1000 °C

Přítomnost Ce v Ni-Ce(0,12)/ Al_2O_3 katalyzátorech se projevila následujícími změnami v redukčním profilu. V nízkoteplotní oblasti redukce se objevil nový málo intenzivní redukční pík s maximem redukce na 217 °C (katalyzátor Ni-Ce(0,12)/ Al_2O_3 -500). Tento redukční pík se v literatuře přisuzuje redukcí adsorbovaných částic kyslíku ve směsném oxidu NiO-CeO₂ [44,76,195,196]. S rostoucí teplotou kalcinace katalyzátorů se pozice tohoto redukčního píku posouvá k vyšší redukční teplotě. Dále se s rostoucí teplotou kalcinace katalyzátorů posouvá, podobně jako u Ni/ Al_2O_3 katalyzátorů, poloha vysokoteplotního redukčního píku k vyšším teplotám (rostoucí obsah tetraedrálně koordinovaných Ni(Td) částic v mřížce Al_2O_3). Při porovnání teplotních maxim redukčních píků u korespondujících si katalyzátorů Ni/ Al_2O_3 a Ni-Ce/ Al_2O_3 je možno si povšimnout, že přidavek Ce posouvá polohu redukčního maxima

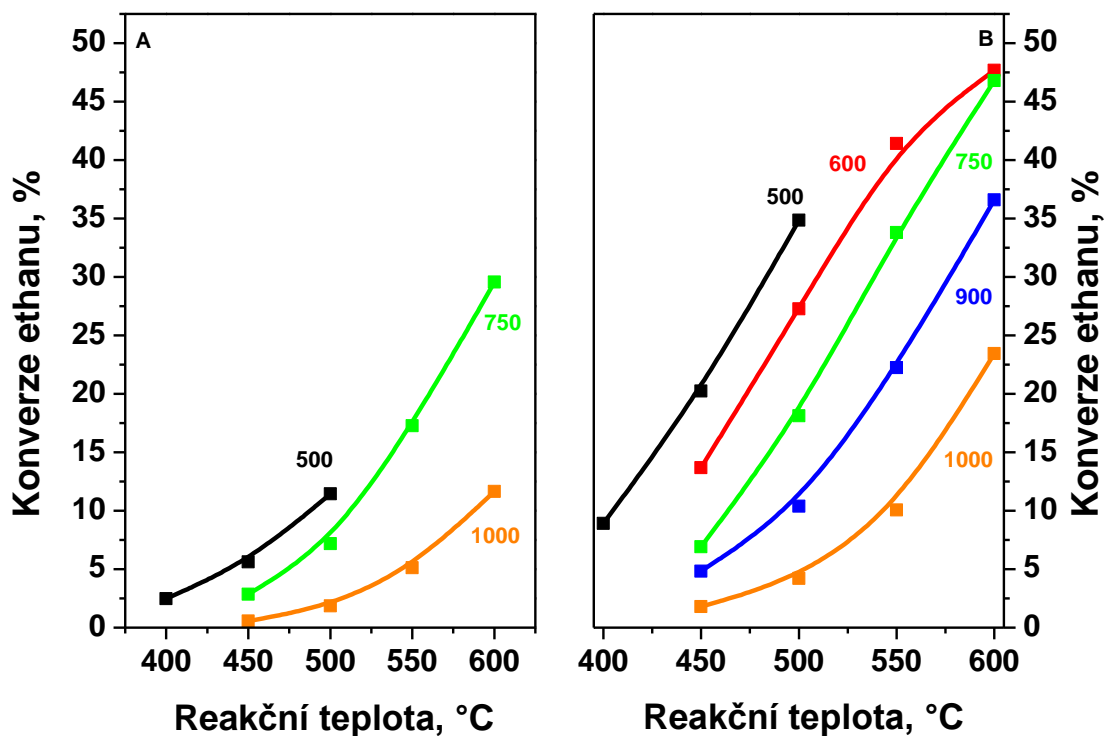
k nižším teplotám oproti Ni/Al₂O₃ (Tabulka 3-4). To značí, že efekt teploty na redukovatelnost Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorů byl ve srovnání s Ni/Al₂O₃ katalyzátory markantnější.

3.2.2 Aktivita a selektivita katalyzátorů v ODH ethanu

Katalytická aktivita materiálů byla sledována dvěma testy, a to s konstantní navázkou 100 mg katalyzátoru, který byl zředěný 2 ml SiC při průtoku reakční směsi 40 ml.min⁻¹ o složení 6 % C₂H₆, 6 % O₂ a 88 % He (obj. %) v teplotním rozmezí 400 – 600 °C a dále při isokonverzních testech (X = 10 %) při teplotě 500 °C pro lepší možnost porovnání katalyzátorů mezi sebou, kdy bylo stejné hodnoty konverze docíleno změnou poměru hmotnosti katalyzátoru (W) a průtoku reakční směsi (F).

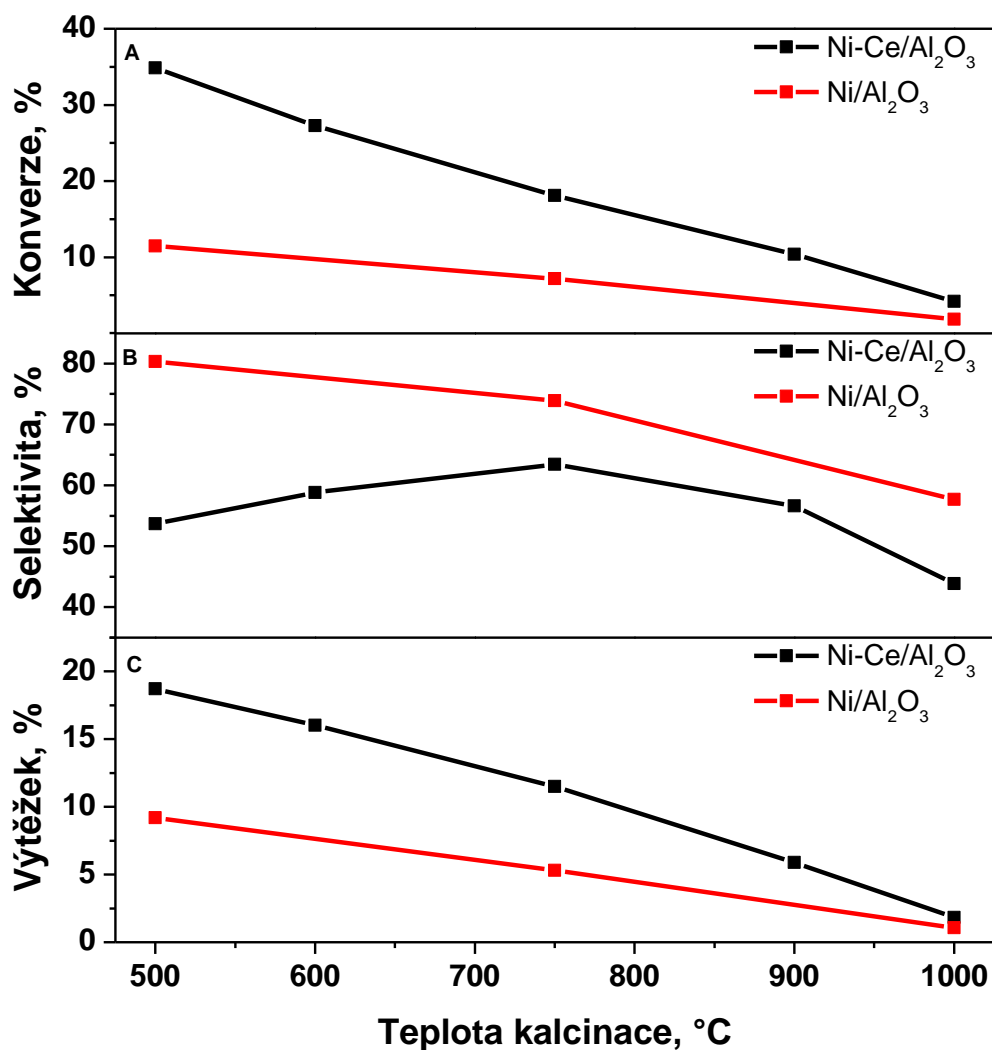
Konverze a výtěžek. Na Obr. 3-10 je uvedena teplotní závislost konverze ethanu Ni/Al₂O₃ (A) a Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorů (B). Dle očekávání došlo u všech katalyzátorů k růstu konverze ethanu s rostoucí reakční teplotou. Z uvedeného obrázku je však patrné, že finální teplota opracování (kalcinace) a přítomnost Ce jako promotoru má zásadní vliv na konverzi ethanu a produktivitu ethylenu. Rostoucí teplota kalcinace u studovaných katalyzátorů vedla ke snížení konverze ethanu. Navíc je evidentní, že vyšších hodnot konverze ethanu bylo dosaženo u katalyzátorů Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ oproti analogickým katalyzátorům Ni/Al₂O₃. Při pohledu na Obr 3-10B, kde je uvedena teplotní závislost konverze na reakční teplotě jednotlivých Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorů, je patrné, že katalyzátor Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃-600 dosáhl při reakční teplotě 600 °C podobné konverze ethanu jako materiál Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃-750. To je možno zdůvodnit na základě konverze kyslíku, která byla v obou případech téměř 100 %, a tudíž je možné domnívat se, že nedostatek kyslíku negativně ovlivnil nárůst konverze ethanu.

Na Obr. 3-11 je možno pozorovat dosažené hodnoty konverze ethanu (A), selektivity na ethylen (B) a výtěžku ethylenu (C) při reakční teplotě 500 °C pro katalyzátory s obsahem Ce a bez něj. Obr. 3-11 má za cíl dokumentovat pozitivní či negativní vliv Ce jako promotoru na dosaženou výtěžek ethylenu a selektivitu na ethylen. Výše bylo zmíněno, že přídavek Ce jako promotoru zvyšuje výtěžek a produktivitu ethylenu. Na Obr. 3-11A je uvedena závislost konverze ethanu na finální teplotě kalcinace katalyzátorů. Je zde jasně vidět, že Ce měl pozitivní vliv na konverzi ethanu u všech k sobě analogických materiálů. Nicméně je nutno dodat, že míra vlivu Ce na zvýšení konverze ethanu klesala s rostoucí kalcinační teplotou. Totožný trend je možno pozorovat u dosaženého výtěžku ethylenu (Obr. 3-11C).



Obr. 3-10 – teplotní závislosti konverze ethanu Ni/Al₂O₃ (A) a Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ (B) katalyzátorů s rozdílnou teplotní úpravou

Selektivita. Z Obr. 3-11B je patrné že zatímco u Ni/Al₂O₃ katalyzátorů s rostoucí hodnotou teplotní opracování došlo k poklesu selektivity, Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátory dosáhly maxima selektivity při teplotě kalcinace 750 °C. Nicméně je nutno zmínit, že se obecně akceptuje fakt, že selektivita je ovlivněna konverzí výchozích složek. Z toho důvodu je vhodné porovnávat selektivitu katalyzátorů při konstantních hodnotách konverze, tzv. isokonverzními experimenty, jejichž výsledky jsou diskutovány dále.



Obr. 3-11 – Závislost konverze ethanu (A), selektivity na ethylen (B) a výtěžku ethylenu (C) na teplotě kalcinace katalyzátorů při reakční teplotě 500 °C

Pro detailnější porovnání katalyzátorů byla srovnána produktivita ethylenu a selektivita na ethylen při „isokonverzním“ testu při reakční teplotě 500 °C a hodnotě konverze ethanu $X = 10\%$, které bylo dosaženo změnou poměru hmotnosti katalyzátoru (W) a průtoku reakční směsi (F). Nižší hodnota konverze ethanu byla vybrána z důvodu zamezení nežádoucího nedostatku reakčních složek. Výsledky isokonverzních experimentů jsou uvedeny v Tabulce 3-5 a Tabulce 3-6.

Tabulka 3-5 – dosažené hodnoty konverze, selektivity, výtěžku a produktivity za konstantní konverze ethanu ($X = 10\%$) při reakční teplotě $500\text{ }^{\circ}\text{C}$

Katalyzátor	T_K ($^{\circ}\text{C}$)	W/F ($\text{g}_{\text{kat}}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$)	X (%)		S (%)		Y (%)		Produktivita ($\text{g}_{\text{C}_2\text{H}_4}\cdot\text{g}_{\text{kat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)
			O_2	C_2H_4	CO_2	C_2H_4			
Ni/ Al_2O_3	500	0,18	10,7	84,0	13,0	8,4	0,14		
	750	0,27	10,5	81,5	14,1	8,2	0,08		
	1000	-	-	-	-	-	-		
Ni-Ce(0,12)/ Al_2O_3	500	0,03	16,0	76,1	23,2	7,6	0,70		
	600	0,03	14,2	76,7	22,7	7,7	0,61		
	750	0,06	15,3	76,8	22,8	7,7	0,33		
	900	0,16	19,8	56,6	41,7	5,7	0,09		
	1000	0,28	26,6	28,5	62,1	2,9	0,03		

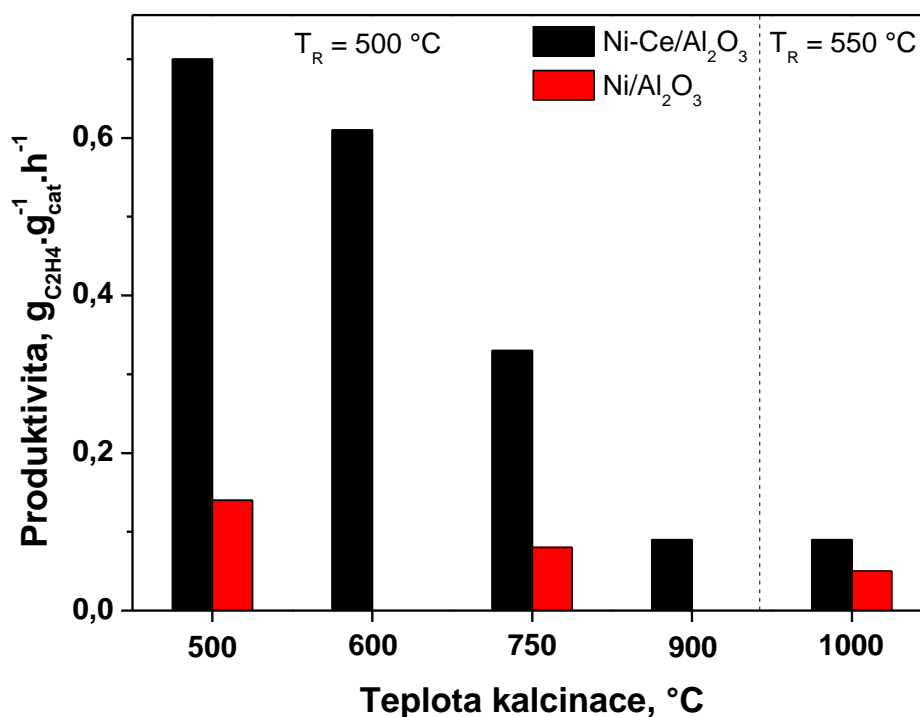
Tabulka 3-6 – dosažené hodnoty konverze, selektivity, výtěžku a produktivity katalyzátorů kalcinovaných na $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ za konstantní konverze ethanu ($X = 10\%$) při reakční teplotě $550\text{ }^{\circ}\text{C}$

Katalyzátor	W/F ($\text{g}_{\text{kat}}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$)	X (%)		S (%)		Y (%)		Produktivita ($\text{g}_{\text{C}_2\text{H}_4}\cdot\text{g}_{\text{kat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)
		O_2	C_2H_4	CO_2	C_2H_4			
Ni/ Al_2O_3	0,3	16,5	53,3	26,5	5,2	0,05		
Ni-Ce(0,12)/ Al_2O_3	0,15	25,6	43,7	53,3	4,4	0,09		

Výtěžek a produktivita ethylenu. Na základě výsledků uvedených v Tabulce 3-5 je možno potvrdit, že Ce jako promotor má pozitivní vliv na katalytickou aktivitu v ODH ethanu. Množství katalyzátoru potřebného k dosažení 10% konverze ethanu bylo vždy nižší u Ni-Ce(0,12)/ Al_2O_3 katalyzátorů než v případě Ni/ Al_2O_3 katalyzátorů. Naopak s rostoucí teplotou kalcinace studovaných katalyzátorů je nutno k dosažení 10% konverze ethanu většího množství katalyzátoru, a to u Ni/ Al_2O_3 i Ni-Ce(0,12)/ Al_2O_3 katalyzátorů. Zajímavé bylo též zjištění, že Ni/ Al_2O_3 -1000 katalyzátor nedosáhl při studovaných podmínkách 10% konverze ethanu. Za tímto účelem byl tento katalyzátor porovnán s Ni-Ce(0,12)/ Al_2O_3 -1000 katalyzátorem při reakční teplotě $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Tabulka 3-6).

Nejvyšší produktivity ethylenu bylo dosaženo pro Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃-500 katalyzátor, který dosáhl produktivity 0,7 g_{C₂H₄}·g_{kat}⁻¹·h⁻¹. Hodnoty dosažené produktivity všech studovaných katalyzátorů jsou uvedeny v Tabulce 3-5, Tabulce 3-6 a na Obr. 3-12.

Selektivita. Vyšší selektivitu na ethylen (Tabulka 3-5) vykazovaly Ni/Al₂O₃ katalyzátory oproti analogickým Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorům. U Ni/Al₂O₃ katalyzátorů platí, že s rostoucí teplotou kalcinace klesala selektivita materiálů na ethylen na úkor rostoucí selektivity na nežádoucí CO₂. Naproti tomu je na základě isokonverzních experimentů možno prokázat, že selektivita materiálů Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃, které byly kalcinovány na 500, 600 a 750 °C je téměř shodná, což nebylo patrné z Obr. 3-11B. Znatelný pokles selektivity je možno pozorovat v případě Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorů kalcinovaných na 900 a 1000 °C (Tabulka 3-5).



Obr. 3-12 – Hodnoty dosažené produktivity Ni/Al₂O₃ a Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorů

3.2.3 Vliv přítomnosti Ce a teplotního opracování na katalytickou aktivitu v ODH ethanu

V předchozí kapitole bylo uvedeno, že nejvyšší hodnoty produktivity ethylenu ze studovaných katalyzátorů dosáhl Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃-500 (0,7 g_{C₂H₄}·g_{kat}⁻¹·h⁻¹). S rostoucí teplotou kalcinace materiálů tato hodnota produktivity klesala a stejný trend byl pozorován i u Ni/Al₂O₃ katalyzátorů. Tento jev by mohl být obecně přisouzen kombinaci mnoha faktorů jako je snížení specifického povrchu katalyzátorů a zvýšení podílu objemu pórů.

Jak již bylo výše zmíněno, katalyzátory Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ dosáhly vyšších hodnot produktivity ethylenu než odpovídající Ni/Al₂O₃ katalyzátory kalcinované při stejné teplotě. Z Tabulky 3-5 je evidentní, že Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃-500 katalyzátor dosáhl 5x vyšší hodnoty produktivity než odpovídající Ni/Al₂O₃-500 katalyzátor, zatímco Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃-1000 katalyzátor dosáhl pouze 1,8x vyšší produktivity než Ni/Al₂O₃-1000. Porovnáním vlastností Ni-Ce/Al₂O₃ a Ni/Al₂O₃ je možno nalézt některé rozdíly. Ni-Ce/Al₂O₃-500 měl nižší specifický povrch než Ni/Al₂O₃-500, nicméně dosáhl vyšší hodnoty produktivity ethylenu. V kontrastu k tomu, odpovídající si katalyzátory kalcinované na 750 a 1000 °C měly podobné hodnoty specifického povrchu. Dále bylo pozorováno, že podíl objemu pórů a specifického povrchu dosáhl u odpovídajících si katalyzátorů kalcinovaných na stejnou teplotu podobné hodnoty. Z toho by mohl vyplývat závěr, že efekt Ce jako promotoru na produktivitu ethylenu pro katalyzátory kalcinované při vysokých teplotách není zásadním způsobem snížen těmito vlastnostmi.

V případě katalyzátorů Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ kalcinovaných při teplotě 900 a 1000 °C byl pozorován význam pokles produktivity, který odpovídá přítomnosti krystalických částic NiAl₂O₄ a CeO₂ (Obr. 3-7). Na snížení produktivity ethylenu s rostoucí se teplotou kalcinace katalyzátorů má pak rovněž vliv zvyšující se relativního zastoupení Ni(Td) částic, což je evidentní z rostoucí intenzity charakteristického doubletu v UV-vis spektru v oblasti 15 770 a 16 690 cm⁻¹ (Obr. 3-8) či posunem teplotního maxima vysokoteplotního redukčního píku k vyšším teplotám (Obr. 3-9, Tabulka 3-4).

Zásadním rozdílem ovlivňující snížení efektu Ce jako promotoru na produktivitu by se mohlo jevit snížení intenzity nízkoteplotního redukčního píku s maximem 217 °C a jeho posun k vyšším teplotám. Tento pík je přisuzován redukci kyslíkatých částic přítomných v NiO-CeO₂ směsném oxidu a díky interakci Ce-Ni dochází ke snadné redukci a re-oxidaci Ni-částic. Dalším významným rozdílem je přítomnost krystalických částic NiAl₂O₄ spinelu v katalyzátorech kalcinovaných při teplotách 900 a 1000 °C, který není aktivní ani selektivní v ODH ethanu.

V případě Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorů kalcinovaných na 900 a 1000 °C může být efekt Ce potlačen i vznikem krystalických částic CeO₂. Z toho je patrné, že pokles promočního efektu Ce u katalyzátorů kalcinovaných na vysokou teplotu může být výsledkem více faktorů, které však nebylo možné detailně rozlišit.

3.3 Vliv teplotní úpravy Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorů na distribuci Ni-částic, aktivita a stabilita v reakci DRM

Cíl práce: Vzhledem ke skutečnosti, že získané znalosti o cílené přípravě Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorů se ukázaly být zajímavé i pro další chemické reakce, kde se tyto katalyzátory mohou využít, byla pozoroost zaměřena na využití těchto katalyzátorů v suchém reformování methanu (DRM) V rámci této chemické reakce hraje zásadní vliv redukovatelnost částic a příprava aktivní formy Ni⁰ částic. Proto byla zaměřena pozornost na to, jakým způsobem lze dosáhnout maximální míry transformace různých typů Ni-části na Ni⁰ částice.

3.3.1 Charakterizace připravených Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorů

Jako výchozí materiál byl pro DRM využit Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátor, který byl rovněž použit v rámci ODH ethanu. Ten byl následně upraven při teplotách 500 až 1000 °C, stejně jako tomu bylo v případě ODH ethanu. Vlastnosti takto tepelně opracovaných Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorů byly detailně diskutovány v předchozí části disertační práce (kapitola 3.2.1). Konkrétně pak jde o výsledky

- adsorpčně-desorpční izotermy Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorů kalcinovaných při různé teplotě: viz Obr. 3.6B
- průměrná velikost pórů Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorů kalcinovaných při různé teplotě – Tabulka 3-4
- Difraktogramy Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorů kalcinovaných v teplotním rozsahu 500 – 1000 °C: viz Obr. 3-7B
- DRS UV-vis spektra Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorů kalcinovaných v teplotním rozsahu 500 – 1000 °C: viz Obr. 3-8B
- Záznamy H₂-TPR Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ (B) katalyzátorů kalcinovaných v teplotním rozsahu 500 – 1000 °C: viz. Obr. 3-9B

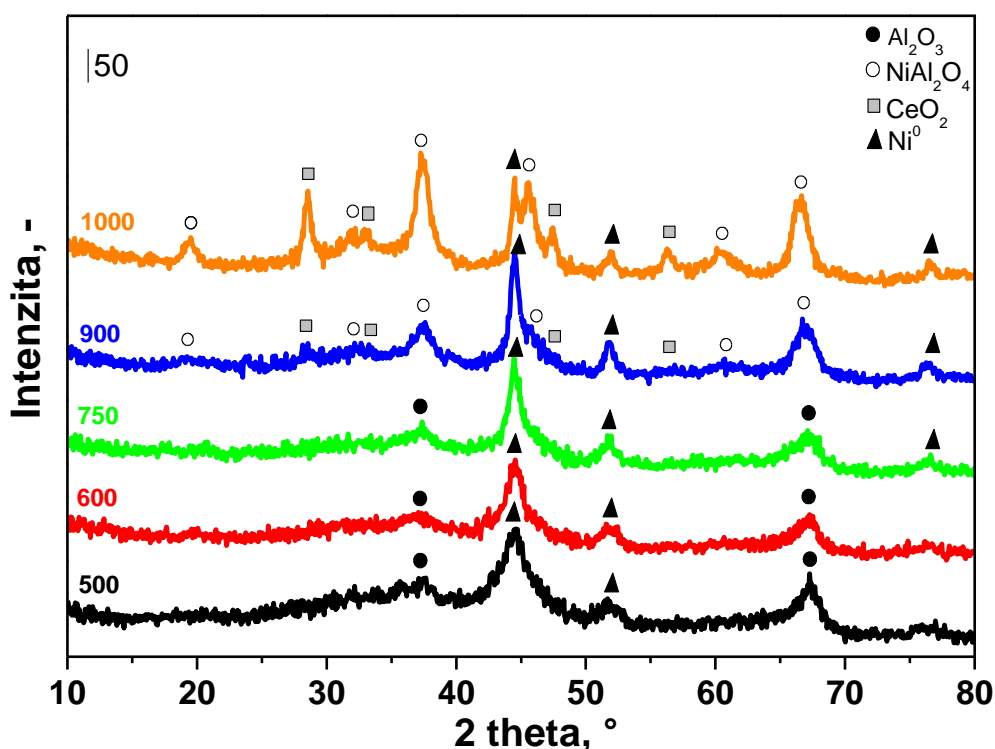
3.3.2 Charakterizace redukovaných Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorů kalcinovaných při různých teplotách

V kapitole 3.2.1 byla pozornost věnována charakterizaci připravených katalyzátorů, které byly následně testovány v reakci ODH ethanu. V ODH ethanu vystupují katalyzátory v oxidované formě. Jinými slovy, před samotnou reakcí byly katalyzátory upraveny v proudu kyslíku. Charakter reakce DRM ovšem vyžaduje, aby Ni-částice vystupovaly v redukované

formě. Z tohoto důvodu byly tyto katalyzátory před DRM redukovány v proudu 5% H₂/Ar při teplotě 750 °C po dobu 1 h. Po úpravě za těchto podmínek byly rovněž charakterizovány, aby bylo možné diskutovat vlastnosti katalyzátorů vystupující následně v chemické reakci.

3.3.2.1 Rentgenová difrakce (XRD)

Na Obr. 3-13 jsou uvedeny difraktogramy redukováných Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorů s různou teplotou kalcinace.



Obr. 3-13 – Difraktogramy redukováných Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorů s různou teplotou kalcinace

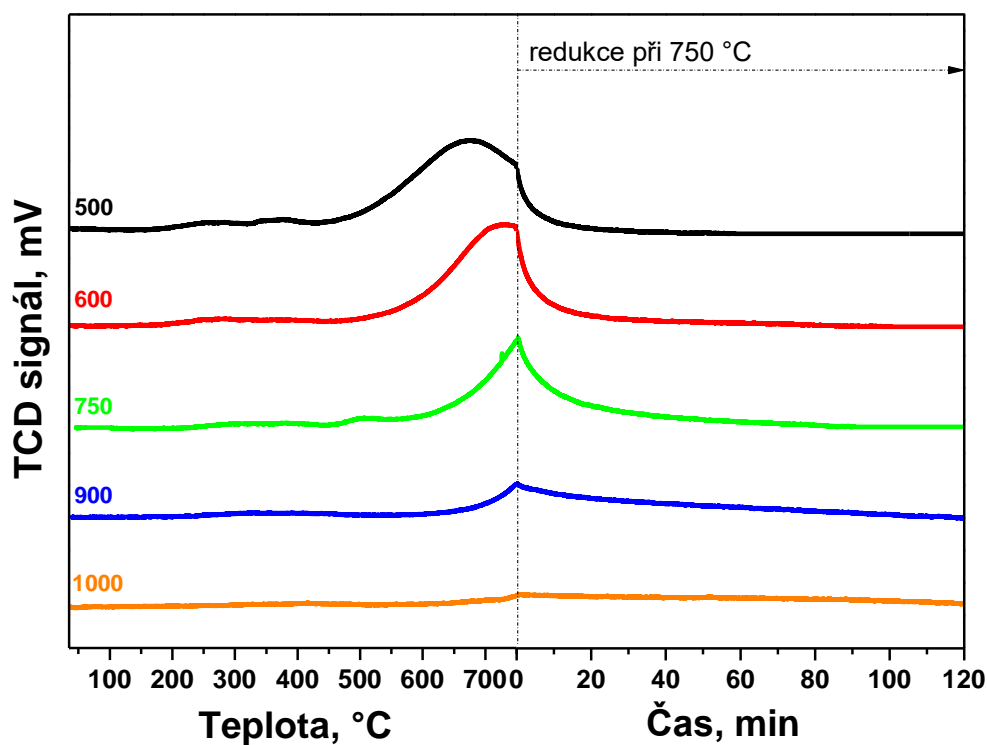
Po redukcí Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorů v proudu 5% H₂/Ar při teplotě 750 °C se v difraktogramech objevily nové difrakční píky v pozici 2θ = 44,5 °, 51,9 ° a 76,4 °. Tyto difrakční píky jsou v literatuře přisouzeny kovovému Ni⁰ [204]. Nicméně i po redukcí byly u katalyzátorů Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ kalcinovaných na 900 a 1000 °C pozorovány difrakční píky příslušející NiAl₂O₄ spinelu (2θ = 19,1 °, 31,8 °, 37,3 °, 45,4 °, 60,2 ° a 66,4 °) a CeO₂ (2θ = 28,6 °, 33,2 °, 47,5 ° a 56,4°).

Velikost částic kovového Ni⁰ byla vypočítána s využitím Scherrerovy rovnice a zjištěné hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 3-7. Bylo zjištěno, že průměrná velikost krystalitu Ni⁰ roste s rostoucí teplotou kalcinace od 5 do 25 nm. Z čehož je patrné, že u materiálů s vyšší teplotou kalcinace je podporován růst velikosti krystalitu Ni⁰.

3.3.2.2 Stupeň redukce Ni-částic v Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorech

Jelikož vystupují Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátory v DRM v redukované formě, byl proveden experiment, při kterém bylo zjištěno množství zredukovaných Ni-částic. To bylo provedeno technikou H₂-TPR redukce. Standardním experimentem H₂-TPR bylo zjištěno celkové množství H₂ potřebného k redukci Ni-částic redukovatelných v teplotním rozsahu 30 – 1050 °C. Druhým experimentem bylo sledováno množství spotřebovaného H₂ při redukci v teplotním rozsahu 30 – 750 °C následované isothermální redukcí při 750 °C probíhající po dobu 1 h. Tento typ experimentu simuloval podmínky teplotní předúpravy katalyzátorů před reakcí. Na Obr. 3-14 jsou uvedeny záznamy H₂-TPR druhého experimentu. Stupeň redukce byl vypočítán jako poměr spotřeby H₂ při redukci do 750 °C včetně isothermální redukce a celkové spotřeby H₂ při redukci v rozsahu 30 – 1050 °C. Zjištěné hodnoty stupně redukce jsou uvedeny v Tabulce 3-7.

Stupeň redukce (Tabulka 3-7) byl nejvyšší u katalyzátoru Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃-500 a dosáhl 90 %. S rostoucí teplotou kalcinace se stupeň redukce snižoval a u Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃-1000 katalyzátoru dosáhl pouze 12 %. To znamená, že většina tetraedrálně koordinovaných Ni(Td) částic v mřížce Al₂O₃ vyskytující se v oxidované formě připraveného katalyzátoru zůstala i po redukci nezredukována a zůstala ve své původní formě. V průběhu redukce při teplotě 750 °C se tak nejspíše podařilo transformovat na Ni⁰ všechny ostatní typy částic přítomných v oxidované formě katalyzátoru, vyjma části tetraedrálně koordinovaných Ni(Td) částic v mřížce Al₂O₃. Z Obr. 3-14 je možné si povšimnout, že ani po 2 h redukce při 750 °C nedošlo k ustálení baseline a lze tedy předpokládat, že proces redukce pomalu probíhá po delší časový úsek.



Obr. 3-14 – záznam H₂-TPR Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorů do teploty 750 °C následovaný isotermální redukcí při 750 °C po dobu 2 h

Tabulka 3-7 – stupeň redukce a průměrná velikost krystalů Ni⁰ redukovaných a použitých Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorů

T _K (°C)	H ₂ -TPR		Velikost krystalů ^c , D _{Ni⁰} (nm)		
	T _M ^a (%)	Stupeň redukce ^b (%)	Po redukci	Po katalytickém testu (neredukované)	Po katalytickém testu (redukované)
500	675	90	5	24	10
600	727	82	7	34	11
750	806	62	9,5	43	17
900	860	36	12	61	15
1000	907	12	25	78	23

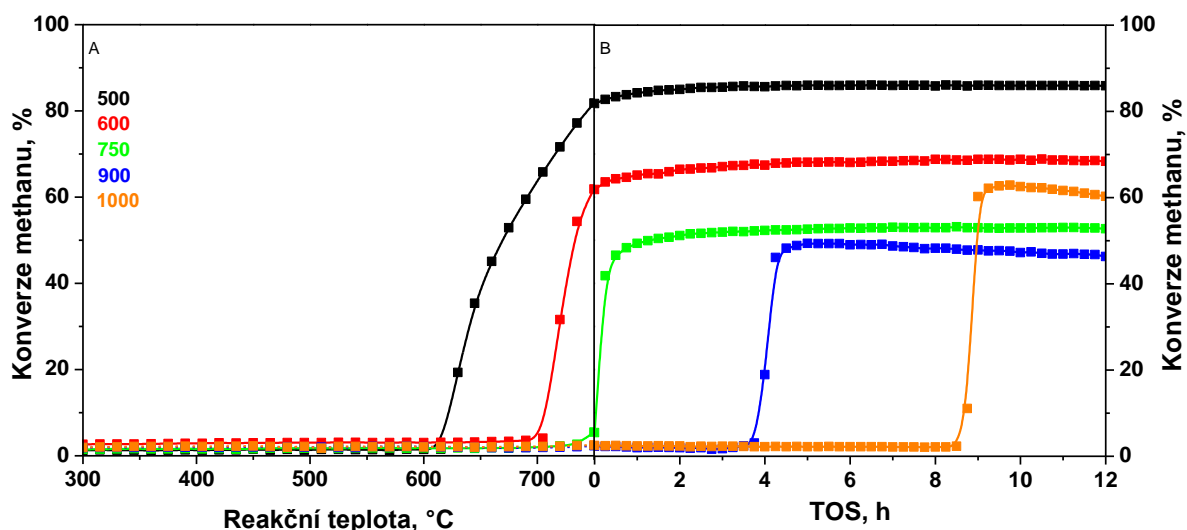
^a Redukční maximum vysokoteplotního redukčního píku (H₂-TPR)

^b Stupeň redukce vyjádřený jako podíl spotřeby H₂ (v rozsahu 25 – 750 °C + 1 h isotermální redukce při 750 °C)/ spotřeba H₂ v rozsahu 25 – 1050 °C x 100 %

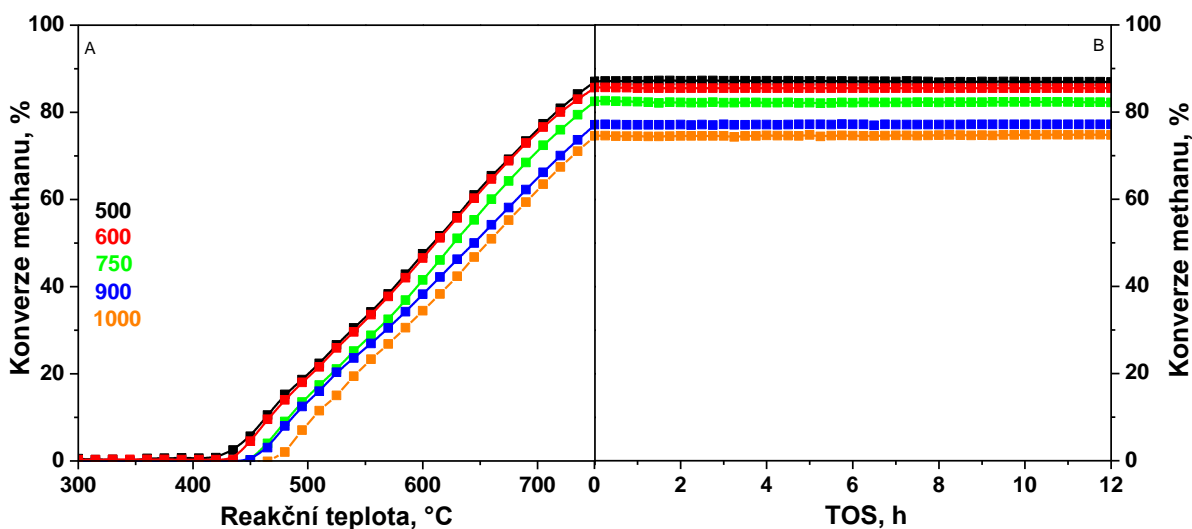
^c Průměrná velikost krystalů Ni⁰ zjištěná z Scherrerovy rovnice

3.3.3 Aktivita a stabilita Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorů v DRM

Na Obr. 3-15 a Obr. 3-16 jsou uvedeny grafy zobrazující konverzi ethanu v závislosti na reakční teplotě (A) a stabilitu v čase (B) Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorů v DRM. V Tabulce 3-8 jsou dále uvedeny teploty, při kterých bylo dosaženo 55% konverze CH₄, počáteční konverze CH₄ při dosažení reakční teploty 750 °C a konverze CH₄ po 12h testu stability při reakční teplotě 750 °C.



Obr. 3-15 – Závislost konverze CH₄ na reakční teplotě (A) a časová stabilita neredukovaných Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorů při reakční teplotě 750 °C (B)



Obr. 3-16 – Závislost konverze CH₄ na reakční teplotě (A) a časová stabilita redukováných Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorů při reakční teplotě 750 °C (B)

Z obecného hlediska je možno konstatovat, že konverze CH_4 klesala s rostoucí teplotou kalcinace $\text{Ni-Ce(0,12)/Al}_2\text{O}_3$ katalyzátorů (Obr. 3-15 a Obr. 3-16). Tento obecný trend je ve shodě s publikovanými výsledky různých katalyzátorů, např. NiCeMgAl kalcinovaných v teplotním rozsahu $650 - 850\text{ }^\circ\text{C}$ [205], $\text{Ni/La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ kalcinovaných v rozsahu $250 - 800\text{ }^\circ\text{C}$ [206] či Ni/MgO kalcinovaných v rozsahu $600 - 800\text{ }^\circ\text{C}$ [207].

Evidentní je dále fakt, že $\text{Ni-Ce(0,12)/Al}_2\text{O}_3$ katalyzátory, které byly před reakcí redukovány, začaly vykazovat konverzi CH_4 při nižších teplotách ($< 500\text{ }^\circ\text{C}$, Obr. 3-16) než analogické katalyzátory, které nebyly před reakcí redukovány ($> 600\text{ }^\circ\text{C}$, Obr. 3-15). Vzhledem k faktu, že aktivní částice jsou v reakci DRM kovové částice Ni^0 , se lze domnívat, že za tímto rozdílem je odlišné množství Ni^0 částic na počátku reakce. Zatímco redukované katalyzátory obsahovaly Ni^0 částice od počátku reakce, neredukovaná forma katalyzátorů tyto částice neobsahovala a tyto částice se tvořily v průběhu nárůstu reakční teploty v průtoku reakční směsi.

Navíc je možno pozorovat, že redukované katalyzátory dosáhly významně vyšších hodnot konverze CH_4 oproti neredukovaným katalyzátorům (Obr. 3-15, Obr. 3-16, Tabulka 3-8). Nejnižší rozdíl v hodnotách konverze CH_4 mezi redukovánými a neredukovanými katalyzátory je možno pozorovat u $\text{Ni-Ce(0,12)/Al}_2\text{O}_3\text{-500}$ katalyzátoru. Tento katalyzátor obsahoval po kalcinaci nejsnáze redukovatelné Ni -částice. Z toho vyplývá, že teplota, při níž začaly katalyzátory vykazovat konverzi CH_4 , je úzce spjata s redukovatelností Ni -částic. Mimo to, konverze CH_4 může růst jen v případě, že jsou v katalyzátoru přítomny částice Ni^0 . V případě $\text{Ni-Ce(0,12)/Al}_2\text{O}_3$ katalyzátorů kalcinovaných na 600 a $750\text{ }^\circ\text{C}$, které nebyly před reakcí redukovány, bylo pozorováno, že 55% konverze dosáhly při vyšších reakčních teplotách než jejich redukované analogy a jejich finální konverze CH_4 byla rovněž výrazně nižší. Odlišné chování bylo pozorováno u $\text{Ni-Ce(0,12)/Al}_2\text{O}_3$ katalyzátorů kalcinovaných na 900 a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, které nebyly před reakcí redukovány. Tyto katalyzátory začaly vykazovat známky konverze CH_4 až po 4, respektive 8 hodinách při reakční teplotě $750\text{ }^\circ\text{C}$. Po této době došlo k jejich skokové změně konverze CH_4 . Podobné chování bylo dříve publikováno jinými autory [208]. V literatuře zatím nebylo toto chování plně vysvětleno. V rámci výzkumné skupiny, které jsem byl součástí jsme navrhli vysvětlení tohoto jevu. Z návrhu diskuze uvnitř naší výzkumné skupiny vyplynulo, že se může jednat o kinetiku redukce NiAl_2O_4 spinelu v reakční směsi. Tetraedrálně koordinované Ni(Td) částice se mohou vyskytovat v podpovrchové vrstvě a za podmínek reakce může docházet k jejich migraci na povrch, kde dochází k auto-katalyzované redukci vznikajícím H_2 , což vede ke vzniku Ni^0 částic.

Tabulka 3-8 – Aktivita a stabilita neredukovaných a redukovaných Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorů kalcinovaných při různých teplotách

	T _K (°C)	T ₅₅ ^a (°C)	Počáteční		Konečná		Stabilita ^d
			konverze ^b (%)		konverze ^c (%)		
			CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	
Neredukované Ni-Ce(0,12)/Al ₂ O ₃	500 ^e	675	81,8	85,9	86,0	89,2	1,05
	600 ^e	735	61,9	70,2	68,4	75,7	1,11
	750	75 min při 750	5,5	7,8	52,8	61,4	9,6
	900	5 h při 750	2,3	2,2	46,3	58,8	20,1
	1000	9 h při 750	2,3	2,1	60,3	71,4	26,2
Redukované Ni-Ce(0,12)/Al ₂ O ₃	500 ^f	630	87,1	90,0	86,9	89,9	0,998
	600 ^f	630	85,7	89,6	85,4	89,0	0,996
	750	645	82,5	87,2	82,2	86,4	0,996
	900	660	77,2	83,0	77,1	82,9	0,999
	1000	675	74,6	80,6	74,5	80,8	0,999

^a Teplota, při níž bylo dosaženo 55% konverze CH₄

^b Konverze CH₄ při dosažení reakční teploty 750 °C

^c Konverze CH₄ po 12 h zátěžovém testu při reakční teplotě 750 °C

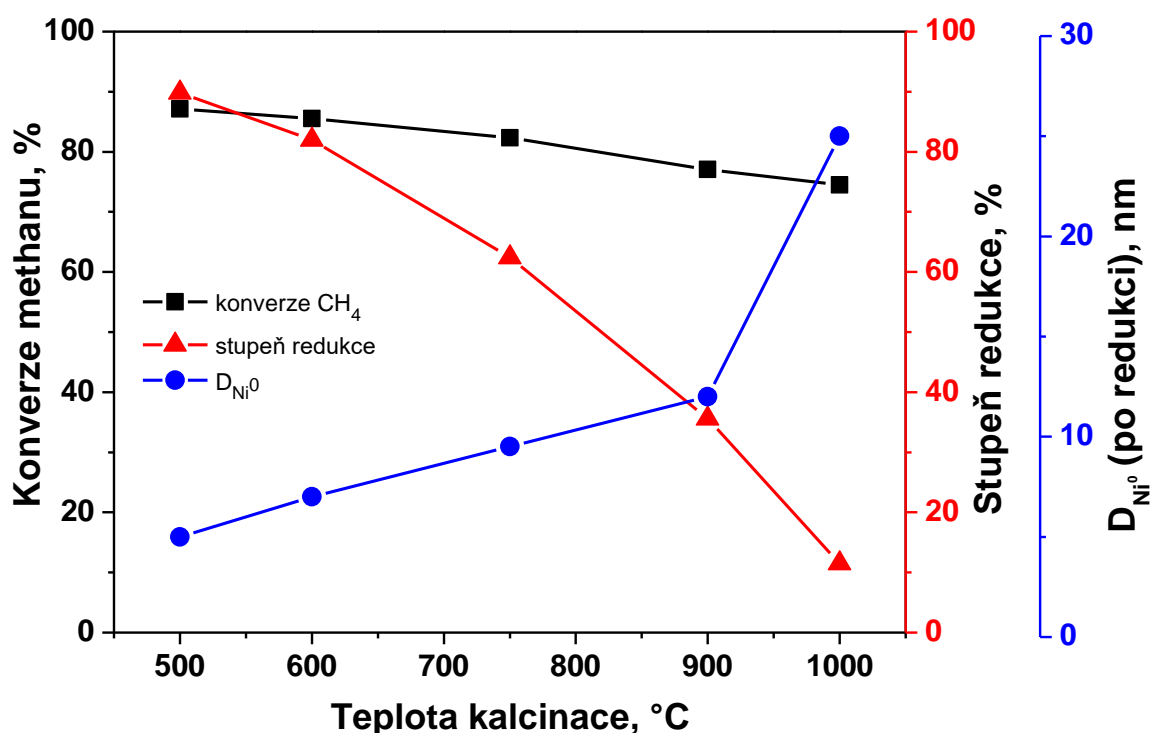
^d Stabilita vyjádřená jako poměr finální konverze CH₄/počáteční konverze CH₄

^e Katalyzátory kalcinované při nižší teplotě než byla reakční teplota

^f Katalyzátory kalcinované při nižší teplotě než byla redukční teplota

Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátory, které byly před reakcí redukovány, dosáhly v katalytickém testu vyšších hodnot konverze CH₄. To lze jednoznačně spojit se stupněm redukce, respektive s absolutním množstvím kovového Ni⁰, který je přítomný v Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorech, a s nižší velikostí krystalických částic (Tabulka 3-7). Na Obr. 3-17 jsou uvedeny závislosti konverze CH₄, stupně redukce a průměrné velikosti Ni⁰ částic v závislosti na teplotě kalcinace Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorů. Z těchto závislostí je patrné, že malá změna konverze CH₄ nekoreluje s významnější změnou stupně redukce a ani se zjištěnou průměrnou velikostí krystalitu Ni⁰ po redukcii katalyzátorů. Je možno se domnívat, že v reakci vystupují další faktory ovlivňující aktivitu katalyzátorů v DRM. Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátory kalcinované na 500 a 600 °C dosáhly stupně redukce 90 a 82 %, což je v souladu s dosaženou vysokou hodnotou konverze CH₄. Nicméně

Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátory kalcinované na 900 a 1000 °C, které měly pouze 36 a 12 % redukovaných Ni-částic dosáhly jen o 10 % nižší konverze CH₄. Snadným výpočtem u Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃-1000 katalyzátoru, který dosáhl 12 % redukovaných Ni-částic, lze zjistit, že tento katalyzátor obsahoval cca 1,3 hm. % kovových Ni⁰ částic, které jsou efektivní v DRM, na počátku reakce. Podobné výsledky byly v literatuře publikovány. Al-Fatish a kol. [209] studovali nanesené katalyzátory s 1 hm. % Ni na α- a γ-alumině a tyto katalyzátory dosáhly cca 80% konverze CH₄. Je tedy zajímavé, že Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃-1000 katalyzátor obsahující malé množství redukovaných Ni⁰ částic s velkým průměrem dosáhl podobné hodnoty konverze CH₄. Je tedy možné se domnívat, že tyto částice mohou být vysoce aktivními v DRM.



Obr. 3-17 – Závislost konverze CH₄, stupně redukce a průměrné velikosti Ni⁰ částic po redukci na teplotě kalcinace Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorů

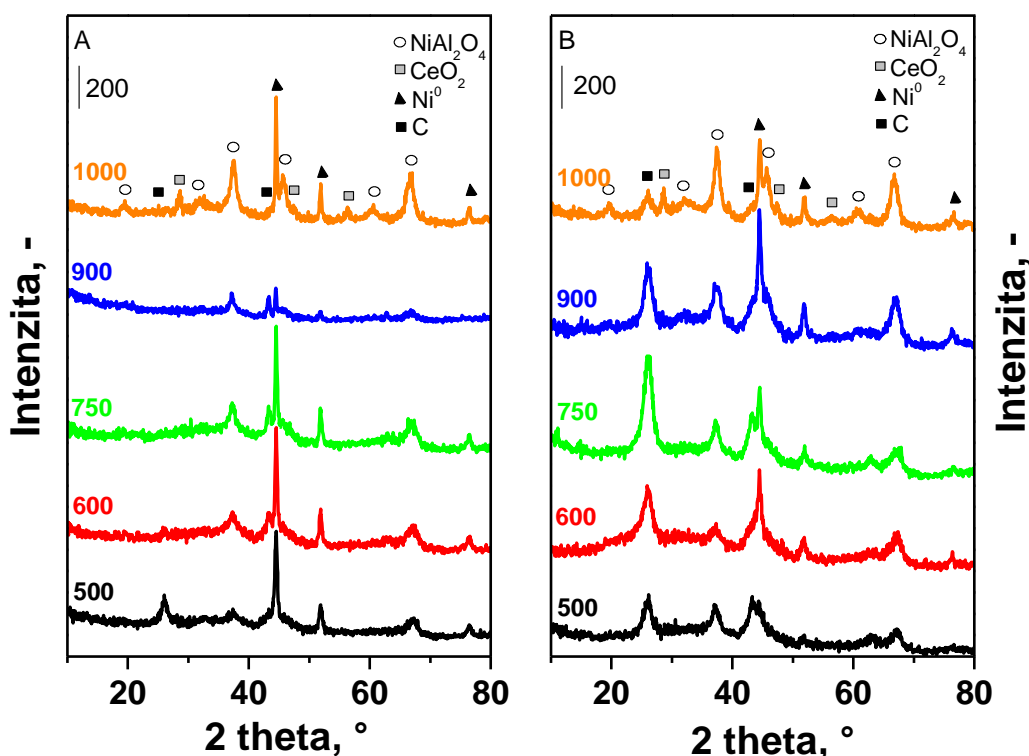
Všechny katalyzátory byly podrobeny 12h zátěžovému testu při reakční teplotě 750 °C. Všechny katalyzátory, které byly před reakcí redukovány, dosáhly vysoké stability konverze CH₄ v průběhu celého testu. Naopak Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátory kalcinované na 900 a 1000 °C, které před reakcí nebyly podrobeny redukcí, nejprve skokově zvýšily konverzi CH₄, nicméně následně došlo k postupnému poklesu konverze CH₄ v čase. Neredukované Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátory kalcinované při 500, 600 a 750 °C postupně zvyšovaly

konverzi CH_4 v čase, což může být vysvětleno postupnou auto-redukcí a vznikem nových Ni^0 částic.

Za účelem vysvětlení vlastností Ni-částic přítomných v $\text{Ni-Ce(0,12)/Al}_2\text{O}_3$ katalyzátorech byla provedena charakterizace materiálů po reakci.

3.3.4 Charakterizace Ni-Ce(0,12)/ Al_2O_3 katalyzátorů po reakci

3.3.4.1 Rentgenová difrakce (XRD)



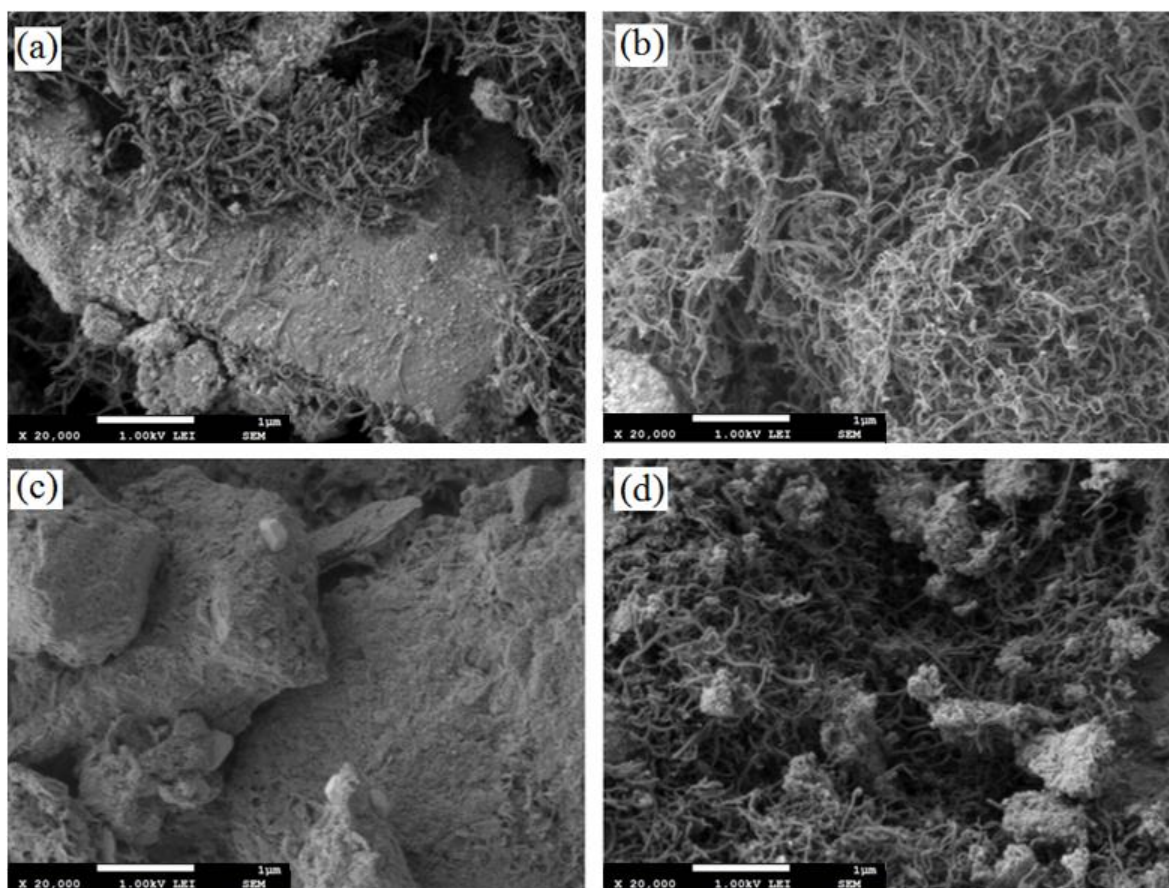
Obr. 3-18 – Difraktogramy neredukovaných (A) a redukovaných (B) $\text{Ni-Ce(0,12)/Al}_2\text{O}_3$ katalyzátorů po zátěžovém testu při reakční teplotě 750 °C

Na Obr. 3-18 jsou uvedeny difraktogramy redukovaných i neredukovaných $\text{Ni-Ce(0,12)/Al}_2\text{O}_3$ katalyzátorů po provedení zátěžového testu reakce při 750 °C po dobu 12 h. V difraktogramech lze oproti dříve uvedeným difrakčním píkům nalézt nové, a to v pozicích $2\theta = 26,0^\circ$ a $43,1^\circ$. Tyto difrakční píky lze dle literárních zdrojů přisoudit krystalickému uhlíku [205]. Tyto difrakční píky jsou patrné ve všech difraktogramech redukovaných katalyzátorů, ale u neredukovaných katalyzátorů jsou evidentní jen u katalyzátorů kalcinovaných na 500 a 600 °C, kde byla v difraktogramech přítomna difrakční linie $2\theta = 43,1^\circ$. Naopak v případě

neredukovaných katalyzátorů kalcinovaných na 750 – 1000 °C není evidentní přítomnost krystalického uhlíku.

3.3.4.2 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Na Obr. 3-19 jsou uvedeny snímky ze skenovací elektronové mikroskopie vybraných Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorů. Ze snímků je evidentní, že redukované katalyzátory kalcinované na 500 a 1000 °C a neredukovaný katalyzátor kalcinovaný na 500 °C obsahovaly po reakci uhlík ve formě vláken. To je ve shodě s výsledky z XRD, kde jsou přítomny difrakční píky krystalického uhlíku. Naopak neredukovaný katalyzátor kalcinovaný na 1000 °C po reakci neobsahoval vlákna uhlíku. V difraktogramu tohoto katalyzátoru nebyly přítomny difrakční píky uhlíku.

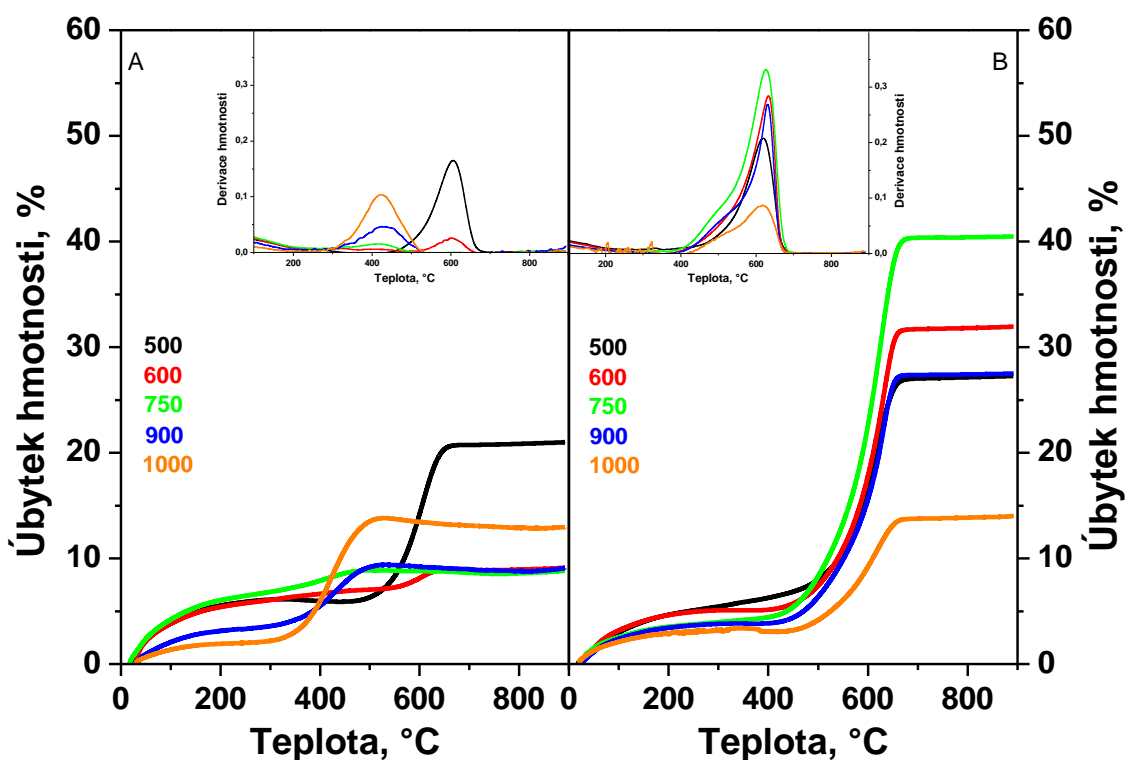


Obr. 3-19 – Skenovací elektronová mikroskopie vybraných Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorů po reakci, neredukovaný katalyzátor kalcinovaný na 500 °C (A) a na 1000 °C (C) a redukovaný katalyzátor kalcinovaný na 500 °C (B) a na 1000 °C (D)

3.3.4.3 Termogravimetrická analýza (TGA-DTA)

Pro kvantitativní zjištění množství uhlíku vzniklého na Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorech byla provedena termogravimetrická analýza. Na Obr. 3-20 jsou uvedeny záznamy TGA experimentů zachycující úbytek hmotnosti, která odpovídá oxidaci uhlíku. V záznamech oxidace všech redukovaných Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorů po reakci a neredukovaných katalyzátorů kalcinovaných na 500 a 600 °C po reakci jsou patrné píky značící úbytek hmotnosti v teplotním rozsahu 400 – 700 °C. Tento pík je v literatuře přisouzen oxidaci uhlíku ve formě vláken [205]. Naopak v případě neredukovaných katalyzátorů kalcinovaných v teplotním rozsahu 750 – 1000 °C je pík úbytku hmotnosti v teplotním okně 300 – 500 °C, který je přisuzován méně uspořádanému amorfnímu uhlíku [210].

Zajímavé výsledky je možno pozorovat u redukovaných katalyzátorů po reakci. Ačkoliv tyto katalyzátory dosáhly podobných výsledků konverze CH₄ (Obr. 3-20), katalyzátor Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃-1000 obsahoval nejmenší množství uhlíku po reakci, a to cca jednu polovinu oproti katalyzátoru Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃-500 a cca jednu třetinu oproti Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃-750.



Obr. 3-20 – TGA-DTA křivky neredukovaných (A) a redukovaných (B) Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorů po zátěžovém testu při reakční teplotě 750 °C

3.3.5 Vliv teplotní úpravy a redukce katalyzátorů na chování Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorů v DRM

V kapitole 3.3.3 byly diskutovány vlastnosti katalyzátorů z pohledu jejich aktivity a stability v DRM a bylo zjištěno, že teplotní úprava materiálů a redukce před reakcí hraje klíčovou roli pro chování katalyzátorů v DRM.

Za zmínku stojí, že průměrná velikost krystalitů Ni⁰ částic zjištěná XRD technikou je v případě redukovaných Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorů významně menší než u odpovídajících neredukovaných katalyzátorů po reakci (Tabulka 3-7). Rozdíl ve velikosti krystalitů Ni⁰ částic by mohl být jedním z parametrů, díky kterému je možno vysvětlit vyšší hodnoty konverze CH₄ u redukovaných katalyzátorů.

Za druhé je možno uvést, že bylo dosaženo rozdílů v odolnosti redukovaných katalyzátorů proti sintrování Ni⁰ ve větší klastry během reakce. Stabilita Ni⁰ částic stoupala s rostoucí teplotou kalcinace katalyzátorů. Vysoká teplota kalcinace katalyzátorů vedla k vytvoření silné interakce Ni-částic s nosičem jednak v oxidovaném stavu, kdy vznikly tetraedrálně koordinované Ni(Td) částice, ale současně byly Ni⁰ částice po redukcii stabilizované na povrchu nosiče. Vysoká míra interakce by mohla vysvětlovat vysokou aktivitu částic Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃-1000 katalyzátoru, u kterého byl pozorován pouze 12% stupeň redukce (Tabulka 3-7).

Odolnost vůči sintrování nelze porovnat u neredukovaných Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorů, které na počátku reakce neobsahovaly Ni⁰ částice a které se tvořily až v průběhu reakce. Nicméně tyto katalyzátory po reakci obsahovaly Ni⁰ částice s průměrnou velikostí 24 – 78 nm, velikost částic rostla s rostoucí teplotou kalcinace materiálů (Tabulka 3-7). Z toho lze vyvodit závěr, že v případě neredukovaných katalyzátorů nebyla pozorována stabilizace Ni⁰ částic.

Z porovnání Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃ katalyzátorů kalcinovaných na 500 a 1000 °C, které byly před reakcí redukovány, vyplývají následující závěry. Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃-500 katalyzátor vykazuje vyšší hodnotu konverze CH₄ při stupni redukce 90 %. Současně tento materiál obsahoval Ni⁰ částice s nejmenší průměrnou velikostí, které se ovšem v průběhu reakce zvětšily. Na druhou stranu Ni-Ce(0,12)/Al₂O₃-1000 katalyzátor dosáhl nižší konverze CH₄ ovšem při pouhém 12% stupně redukce. Díky silné interakci Ni⁰ částic byl tento materiál odolný vůči sintrování částic, jinými slovy průměrná velikost částic Ni⁰ byla před a po reakci téměř totožná. Současně pak tento materiál jevil vyšší odolnost vůči vzniku uhlíkatých částic.

Zajímavé se jeví porovnání dosažených výsledků s literaturou. V této disertační práci bylo zjištěno, že teplota kalcinace a vliv redukce katalyzátorů před reakcí mají velký vliv na aktivitu a stabilitu katalyzátorů v DRM. Naproti tomu Juan-Juan a kol. [211] publikovali, že aktivita Ni/Al₂O₃ katalyzátorů nezávisí na kalcinaci ani redukci před reakcí.

3.4 Aktivita a stabilita Ni-Ce/alumina katalyzátorů v ODH a DRM

Cíl práce: Jako jeden z klíčových parametrů se ukázalo být to, v jaké formě jsou přítomny Ni-částice v oxidované formě Ni-katalyzátoru. Tato skutečnost má později vliv jednak na míru transformace Ni-částic přítomných v oxidované formě Ni-katalyzátoru na tvorbu Ni⁰ částic, klíčových pro DRM, jednak na jejich velikost. Vzhledem k tomu, že se již dříve prokázalo, že tvorba tetraedrálně koordinovaných Ni(Td) částic v mřížce Al₂O₃, které se redukují při nejvyšší teplotě, se rovněž odvíjí od toho, zda jsou anebo nejsou potřebná místa blokována Ce, pak byla pozornost zaměřena na to, jakým způsobem ovlivní změna pořadí impregnace Ce a Ni částic výsledné vlastnosti Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorů a jejich katalytické chování v ODH a DRM.

3.4.1 Vliv rozdílného postupu impregnace na distribuci Ni-částic

3.4.1.1 Adsorpce dusíku (N₂-BET)

Hodnota měrného specifického povrchu Al₂O₃ nosiče byla 323 m².g⁻¹. Tabulka 3-9 ukazuje hodnotu měrného specifického jednotlivých katalyzátorů. Je zřejmé, že v důsledku impregnace Ce a Ni částic došlo k poklesu měrného specifického povrchu, přičemž hodnota specifického měrného povrchu Ni/Ce/Al₂O₃ byla mírně nižší (223 m².g⁻¹) než hodnota měrného specifického povrchu Ce/Ni/Al₂O₃ (242 m².g⁻¹) a Ni-Ce/Al₂O₃ (214 m².g⁻¹) katalyzátorů.

Tabulka 3-9 – Charakterizace Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorů s rozdílným postupem impregnace

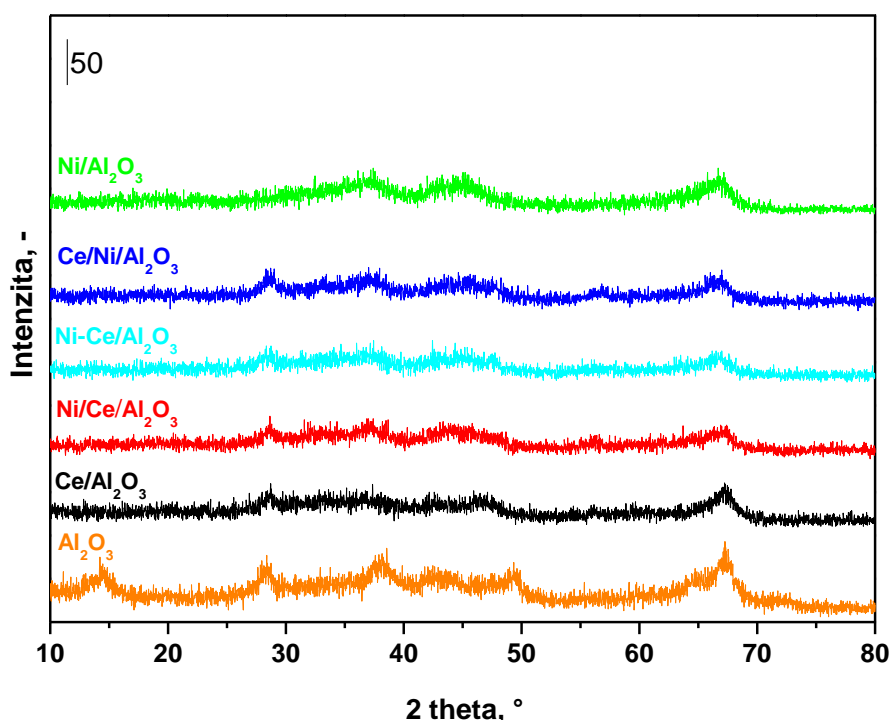
Katalyzátor	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	D _{Ni} ⁰ (nm) po redukci
Ce/Al ₂ O ₃	272	-
Ce/Ni/Al ₂ O ₃	242	4
Ni/Al ₂ O ₃	258	4
Ni/Ce/Al ₂ O ₃	223	3
Ni-Ce/Al ₂ O ₃	214	5

3.4.1.2 Rentgenová difrakce (XRD)

Na Obr. 3-21 jsou uvedeny difraktogramy studovaných katalyzátorů lišících se pořadím impregnace a zdrojové alumina matrice. Matrice Al₂O₃ vykazují málo rozlišené a málo intenzivní difrakční píky v pozicích 2θ = 14,4 °, 28,3 °, 38,2 °, 43,1 °, 49,4 ° a 67,2 °, které

odpovídají boehmitu a γ -alumině [212]. Přítomnost širokých a málo intenzivních difrakčních píků značí, že alumina matrice byla převážně amorfní s malou příměsí krystalické γ -aluminy.

V difraktogramu Ni/Al₂O₃ katalyzátoru je patrná linie na $2\theta = 67,2^\circ$, která pochází od matrice a je přiřazena γ -alumině [213]. Katalyzátory s obsahem Ce, tj. Ni-Ce/Al₂O₃, Ni/Ce/Al₂O₃, Ce/Ni/Al₂O₃ a Ce/Al₂O₃ ve svých difraktogramech vykazují málo intenzivní a široké difrakční linie na $2\theta = 28,6^\circ$ a $67,2^\circ$. Difrakční pík na $2\theta = 28,6^\circ$ je prisuzován krystalickému CeO₂ [44,46]. Difrakční pík na $2\theta = 67,2^\circ$ opět pochází od matrice a je prisouzen γ -alumině [213]. V žádném z difraktogramů nebyly pozorovány difrakční linie příslušející krystalickému NiO v pozicích $2\theta = 37,3^\circ$, $43,3^\circ$, $63,0^\circ$, $75,5^\circ$ a $79,5^\circ$ [44,57,65]. To značí fakt, že krystalické částice NiO se ve studovaných katalyzátorech nevytvořily anebo jsou příliš malé a tím pádem pod hranicí detekce XRD. Podobně nebyla prokázána přítomnost krystalické fáze NiAl₂O₄, který má charakteristické difrakční píky na $2\theta = 19,1^\circ$, $31,8^\circ$, $37,3^\circ$, $45,4^\circ$, $60,2^\circ$ a $66,4^\circ$ [203]. Příčinou je fakt, že katalyzátory byly kalcinované při teplotě 500 °C, a to je nízká teplota pro tvorbu krystalické fáze spinelu.



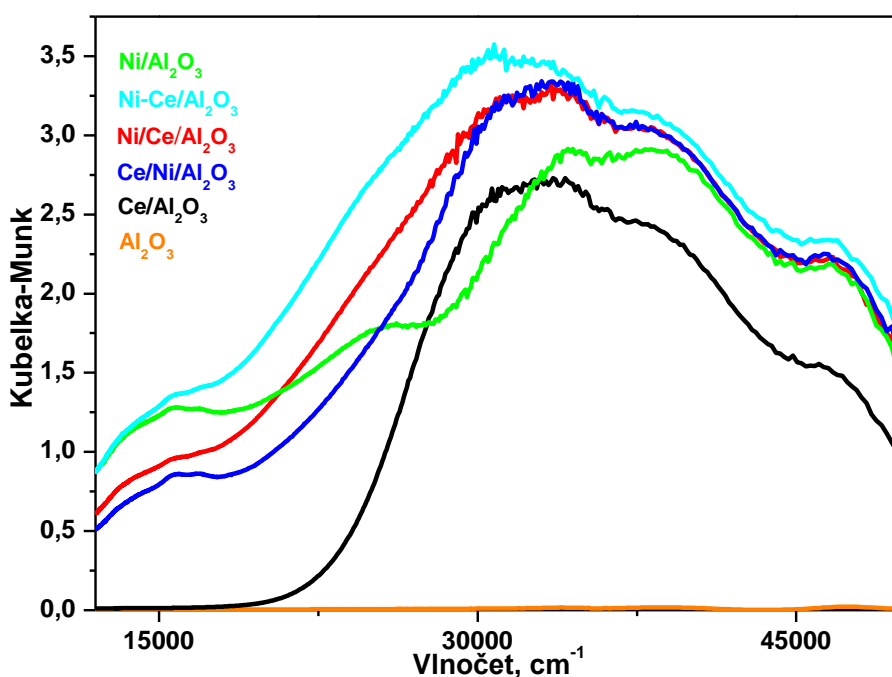
Obr. 3-21 – rentgenová difrakce Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorů připravených rozdílným postupem impregnace

3.4.1.3 Difuzně-reflektanční spektroskopie (DRS UV-vis)

Na Obr. 3-22 jsou uvedena UV-vis spektra katalyzátorů s odlišným pořadím impregnace. Alumina matrice vykazovala velmi málo intenzivní spektrum, které nepřispívá k reflektanci studovaných katalyzátorů.

Ve spektru Ni/Al₂O₃ katalyzátoru jsou evidentní pásy na ~ 15 860, ~ 16 830 a rameno na ~ 14 080 cm⁻¹, jež jsou přisuzovány tetraedrálně koordinovaným Ni(Td) částicím v mřížce Al₂O₃ [57,77]. Dále pak široký pás v oblasti 19 400 – 27 100 cm⁻¹ je přisuzován oktaedrálně koordinovaným Ni(Oh) částicím v mřížce Al₂O₃ [57,77].

Ve studovaných katalyzátorech s obsahem Ce nelze jednoznačně rozhodnout o přítomnosti širokého pásu oktaedrálně koordinovaných Ni(Oh) částic v oblasti 19 400 – 27 100 cm⁻¹ z důvodu intenzivního pozadí, které je způsobeno hranou absorpce Ce-částic. Naopak charakteristické pásy tetraedrálně koordinovaných Ni(Td) částic na ~ 15 860 a ~ 16 830 cm⁻¹ jsou evidentní. U Ni/Al₂O₃ a Ce/Ni/Al₂O₃ je intenzita těchto pásů vyšší než u Ni/Ce/Al₂O₃ a Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorů. V žádném ze studovaných katalyzátorů nebyly jednoznačně pozorovány pásy oktaedrálně koordinovaných Ni(Oh) částic v mřížce NiO (~ 13 900, ~ 24 050 a ~ 26 360 cm⁻¹ [77]), což je plně ve shodě s XRD, kde rovněž nebyly pozorovány difrakční píky krystalického NiO.



Obr. 3-22 – UV-vis spektra Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorů připravených rozdílným postupem impregnace

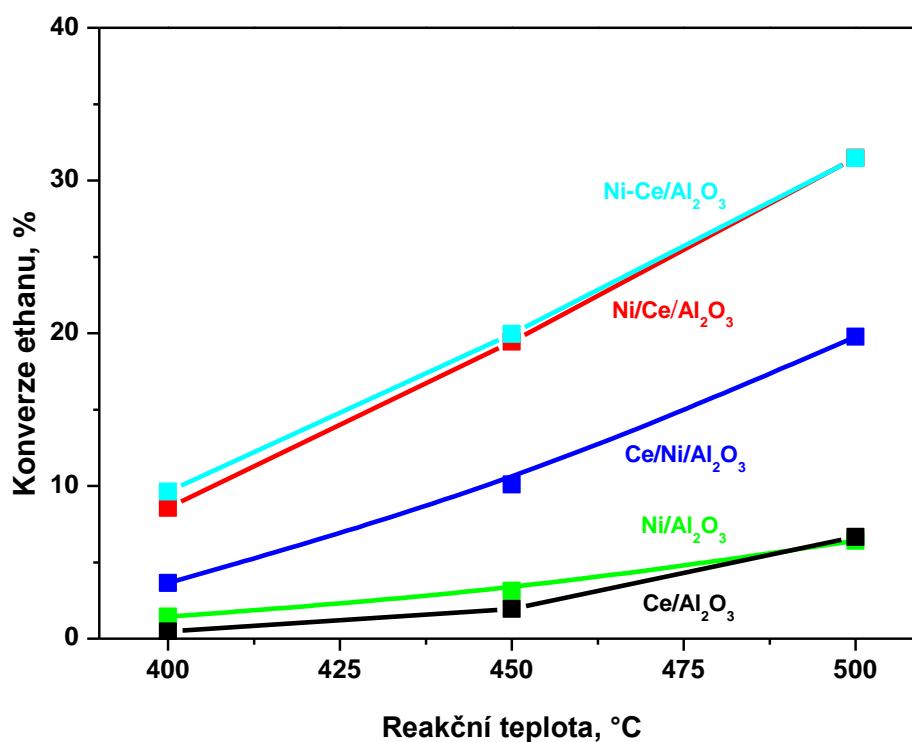
3.4.2 Aktivita a selektivita Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorů připravených různým postupem v ODH ethanu

Katalytická aktivita materiálů byla sledována dvěma testy, a to s konstantní navázkou 100 mg katalyzátoru, který byl zředěný 2 ml SiC při průtoku reakční směsi 40 ml.min⁻¹ o složení 6 % C₂H₆, 6 % O₂ a 88 % He (obj. %) v teplotním rozmezí 400 – 500 °C a dále při isokonverzních testech (X = 15 %) při teplotě 500 °C při různém poměru hmotnosti katalyzátoru (W) a průtoku reakční směsi (F).

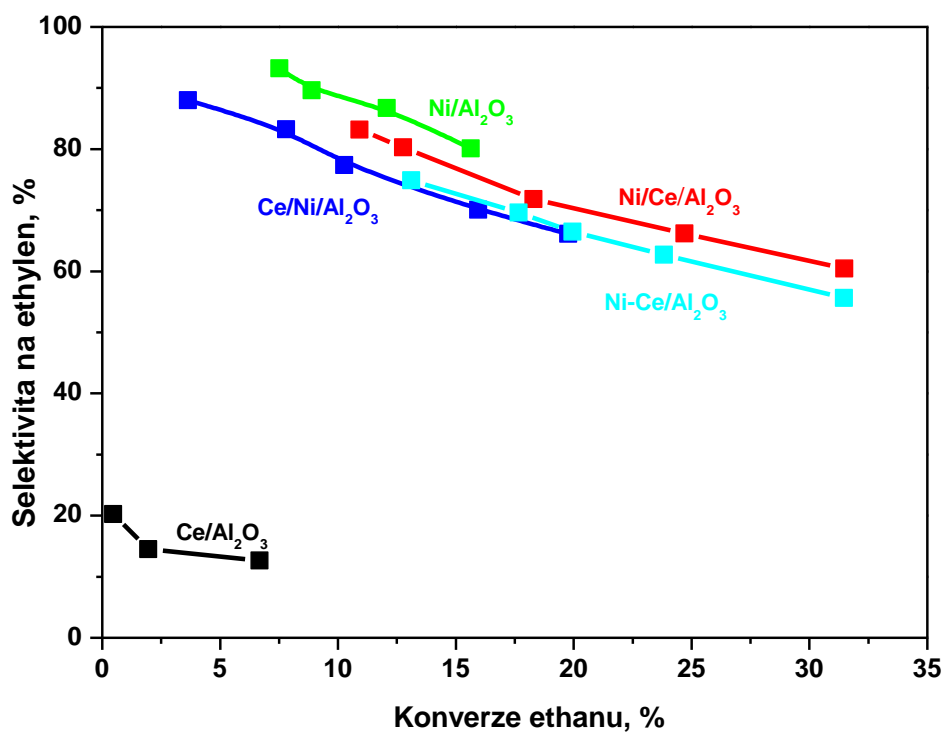
Na Obr. 3-23 jsou uvedeny dosažené hodnoty konverze ethanu katalyzátorů Ni/Al₂O₃, Ni/Ce/Al₂O₃, Ce/Ni/Al₂O₃, Ni-Ce/Al₂O₃, Ce/Al₂O₃ v oxidativní dehydrogenaci ethanu. Z uvedeného obrázku je patrné, že Ni/Al₂O₃ a Ce/Al₂O₃ katalyzátory dosáhly významně nižších hodnot konverze ethanu než bimetalické Ni-Ce/alumina katalyzátory. Konverze ethanu rostla v pořadí Ce/Al₂O₃ < Ni/Al₂O₃ < Ce/Ni/Al₂O₃ < Ni-Ce/Al₂O₃ ≈ Ni/Ce/Al₂O₃. V Tabulce 3-10 je dále možno nalézt dosažené hodnoty konverzí ethanu, selectivity na ethylen, CO₂ a CO či výtěžku ethylenu, kterých bylo dosaženo při reakční teplotě 500 °C. Převažujícím produktem u katalyzátorů, které obsahují Ni, je ethylen a jako vedlejší produkt vznikl CO₂. Pouze malé množství CO vznikalo na těchto katalyzátorech (0 – 2,3 %).

Tabulka 3-10 – dosažené hodnoty konverze ethanu a O₂, selectivity na ethylen, CO a CO₂, výtěžek ethylenu

Katalyzátor	X (%)		S (%)			Y (%)
	C ₂ H ₆	O ₂	C ₂ H ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄
Ce/Al ₂ O ₃	6,7	19,2	12,6	33,7	53,6	0,8
Ce/Ni/Al ₂ O ₃	19,8	32,6	66,2	0,2	33,6	13,1
Ni/Al ₂ O ₃	6,4	7,1	85,6	2,3	12,0	5,5
Ni/Ce/Al ₂ O ₃	31,5	57,3	60,4	0,1	39,3	19,0
Ni-Ce/Al ₂ O ₃	31,5	63,5	55,6	0,3	44,0	17,5

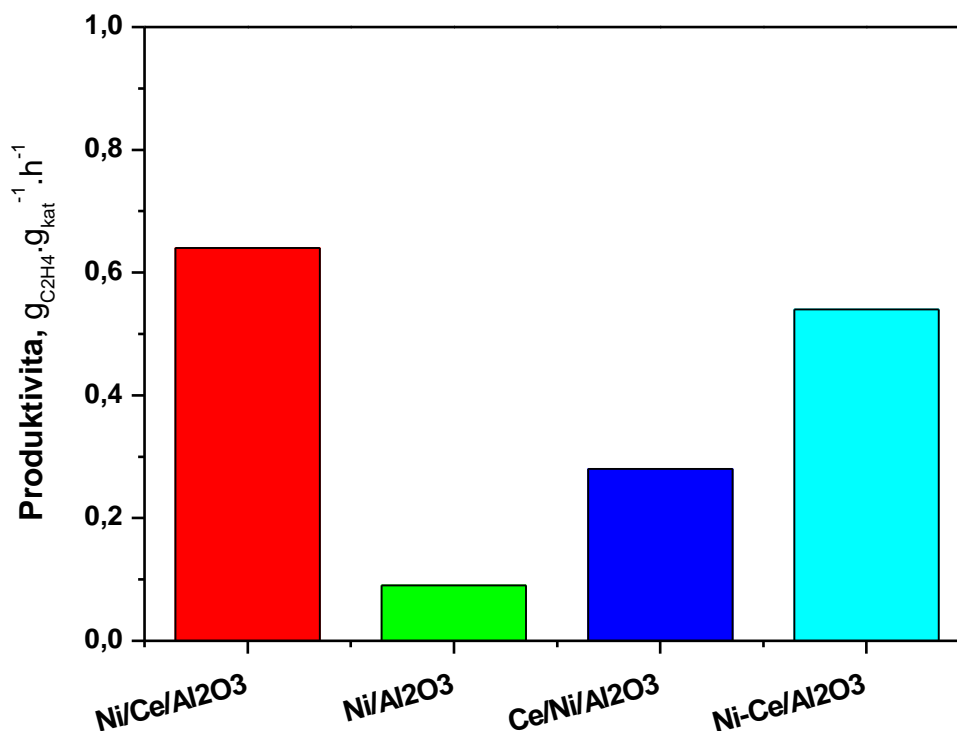


Obr. 3-23 – závislost dosažené konverze na reakční teplotě v ODH ethanu



Obr. 3-24 – závislost selektivity ethyleny na konverzi ethanu při reakční teplotě 500 °C za různých poměrů W/F

Na Obr. 3-24 je uveden diagram selektivity na ethylen vs. konverze ethanu při reakční teplotě 500 °C a na Obr. 3-25 jsou uvedeny produktivity jednotlivých katalyzátorů při konstantní hodnotě konverze ethanu $X = 15\%$. Z Obr. 3-24 je patrné, že $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalyzátor dosáhl nízké hodnoty konverze ethanu a velmi nízké selektivity na ethylen. Z toho vyplývá, že samotný Ce netvoří vhodné aktivní ani selektivní částice pro ODH ethanu. Naproti tomu Ce jako promotor významně zvyšuje konverzi ethanu (Obr. 3-24). Naopak z pohledu selektivity $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalyzátor dosáhl vyšší selektivity než bimetalické katalyzátory dopované Ce. Selektivita připravených katalyzátorů rostla v pořadí $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3 \ll \text{Ce}/\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx \text{Ni-Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Ni}/\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Obr. 3-24). Což znamená, že $\text{Ni}/\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ni impregnovaný na $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ prekurzor) dosáhl mírně vyšší selektivity než $\text{Ce}/\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ce impregnovaný na $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ prekurzor) a $\text{Ni-Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ni- a Ce- částice impregnované v jednom kroku na Al_2O_3 matici).



Obr. 3-25 – dosažené hodnoty produktivity ethylenu při konstantní hodnotě konverze $X = 15\%$ při reakční teplotě 500 °C

Porovnání katalytických vlastností v ODH ethanu bylo provedeno při konstantní hodnotě konverze $X = 15\%$. Dosažené hodnoty produktivity katalyzátorů rostly v pořadí $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($0,09 \text{ g}_{\text{C}_2} \cdot \text{g}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) $<$ $\text{Ce}/\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($0,28 \text{ g}_{\text{C}_2} \cdot \text{g}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) $<$ $\text{Ni-Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($0,54 \text{ g}_{\text{C}_2} \cdot \text{g}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) $<$ $\text{Ni}/\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($0,64 \text{ g}_{\text{C}_2} \cdot \text{g}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$); (Obr. 3-25). Produktivitu ethylenu u

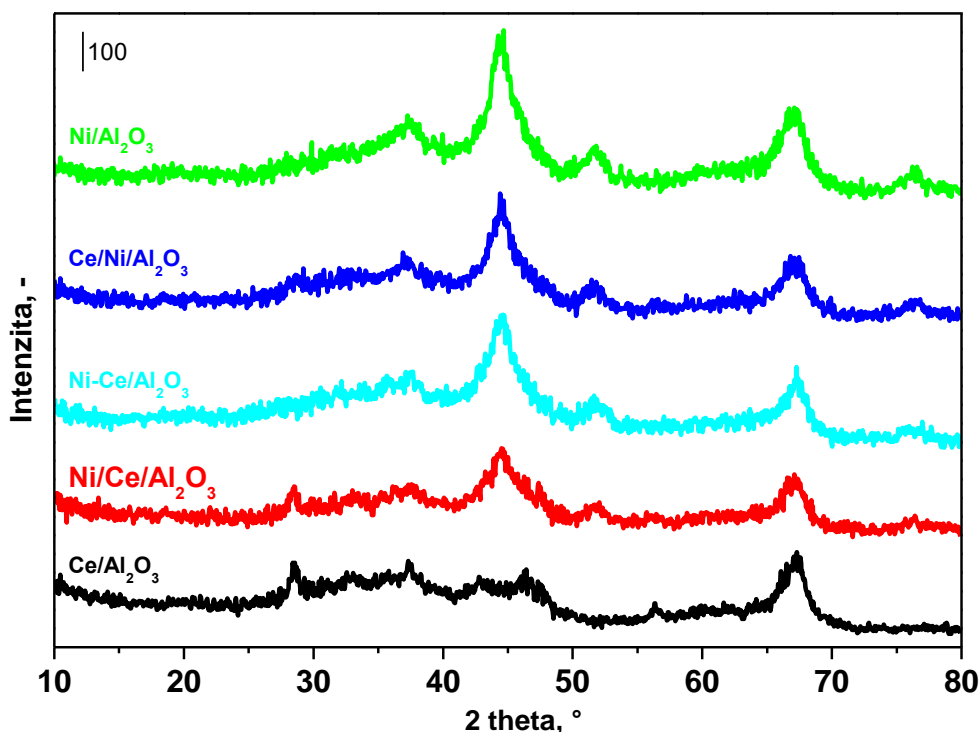
Ce/Al₂O₃ nebylo možné stanovit při konverzi ethanu X = 15 %, ale dá se předpokládat, že by tato hodnota byla významně nižší než u ostatních katalyzátorů.

3.4.3 Charakterizace katalyzátorů po redukcí

Na rozdíl od ODH je suché reformování realizováno na redukované formě katalyzátoru. Proto byla pozornost zaměřena na charakterizaci redukované formy katalyzátorů, přičemž redukce katalyzátorů proběhla stejným způsobem jako před chemickou reakcí.

3.4.3.1 Rentgenová difrakce (XRD)

Na Obr. 3-26 jsou uvedeny difraktogramy redukovaných katalyzátorů připravených rozdílným postupem impregnace. V difraktogramech uvedených katalyzátorů jsou patrné difrakční píky na $2\theta = 28,6^\circ$, $33,2^\circ$, $37,1^\circ$, $44,5^\circ$, $47,4^\circ$, $51,9^\circ$, $56,4^\circ$, $67,2^\circ$ a $76,3^\circ$. Difrakční linie na $2\theta = 37,1^\circ$ a $67,2^\circ$ přísluší γ -Al₂O₃ [213]. Difrakční píky na $2\theta = 28,2^\circ$, $33,2^\circ$, $47,4^\circ$ a $56,4^\circ$ přísluší krystalickému CeO₂ [44,46]. Konečně difrakční píky na $2\theta = 44,5^\circ$, $51,9^\circ$ a $76,3^\circ$ jsou v literatuře přisuzovány kovovému Ni⁰ [204].



Obr. 3-26 – rentgenová difrakce redukovaných Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorů

Z uvedených difrakčních píků byl proveden výpočet velikosti krystalitu Ni⁰. Ve všech případech bylo zjištěno, že velikost krystalitu Ni⁰ je v rozmezí 3-5 nm. Vzhledem k tomu, že uvedené hodnoty jsou na hraně detekovatelnosti metody, proto mezi materiály není možné predikovat žádný rozdíl ve velikosti krystalitu.

3.4.4 Aktivita a stabilita katalyzátorů připravených rozdílným postupem impregnace v DRM

Na Obr. 3-27 jsou uvedeny konverze methanu (Obr. 3-27A) a CO₂ (Obr. 3-27B) jako časová stabilita redukovaných katalyzátorů za reakčních podmínek (TOS). Dosažené výsledky jsou rovněž shrnuty v Tabulce 3-11, kde jsou uvedeny hodnoty konverze methanu a CO₂ při dosažení reakční teploty 750 °C (čas 0 h), hodnoty konverze methanu a CO₂ po provedení 12h stabilitního testu a hodnota stability vyjádřená jako poměr konverze methanu v čase 12 h a konverze methanu v čase 0 h.

Tabulka 3-11 – počáteční a finální hodnoty konverze methanu a CO₂, stabilita Ni-Ce/alumina katalyzátorů po 12 h TOS

Katalyzátor	Konverze ^a (%)		Konverze ^b (%)		Stabilita ^c
	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	
Ce/Al ₂ O ₃	1,2	0,4	0,9	0,3	0,75
Ce/Ni/Al ₂ O ₃	79,4	84,3	76,8	82,2	0,97
Ni/Al ₂ O ₃	92,4	94,2	87,8	90,7	0,95
Ni/Ce/Al ₂ O ₃	92,2	93,8	88,9	91,2	0,96
Ni-Ce/Al ₂ O ₃	87,1	90,0	86,9	89,9	0,99

Reakční podmínky: T_R = 750 °C, CH₄/CO₂ = 1, GHSV = 300 000 L.kg⁻¹.h⁻¹

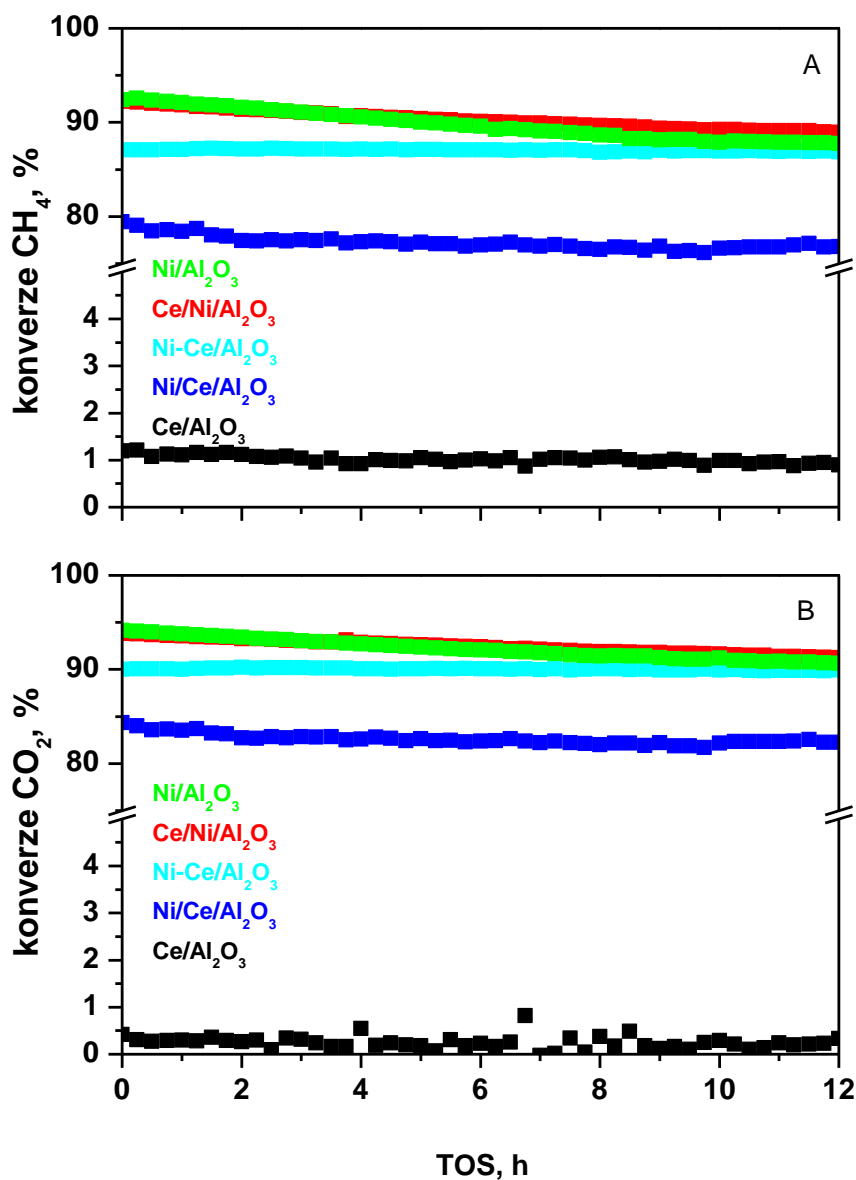
^a konverze CH₄ a CO₂ v čase 0 h

^b konverze CH₄ a CO₂ v čase 12 h

^c Stabilita = konverze CH₄ v čase 12 h/konverze CH₄ v čase 0 h

Z Obr. 3-27A a Tabulky 3-11 jasně vyplývá, že nejvyšší počáteční konverzi methanu dosáhly redukované Ni/Al₂O₃ a Ni/Ce/Al₂O₃ katalyzátory (~92 %), následované Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorem (~87 %) a Ce/Ni/Al₂O₃ katalyzátorem (~79 %). Je nutno dodat, že ani v reakci suchého reformování methanu není monometalický Ce/Al₂O₃ katalyzátor aktivní (~1 %) a tudíž

se lze domnívat, že samotné Ce-částice významně nepřispívají ke konverzi methanu. Po provedení 12h stabilitního testu pak nejvyšší stability dosáhl Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátor (0,99; podíl hodnoty konverze methanu po 12h katalytického testu k počáteční hodnotě konverze methanu), ostatní katalyzátory Ce/Ni/Al₂O₃, Ni/Ce/Al₂O₃ a Ni/Al₂O₃ pak dosáhly stability v rozmezí 0,97 – 0,95 (Tabulka 3-11).

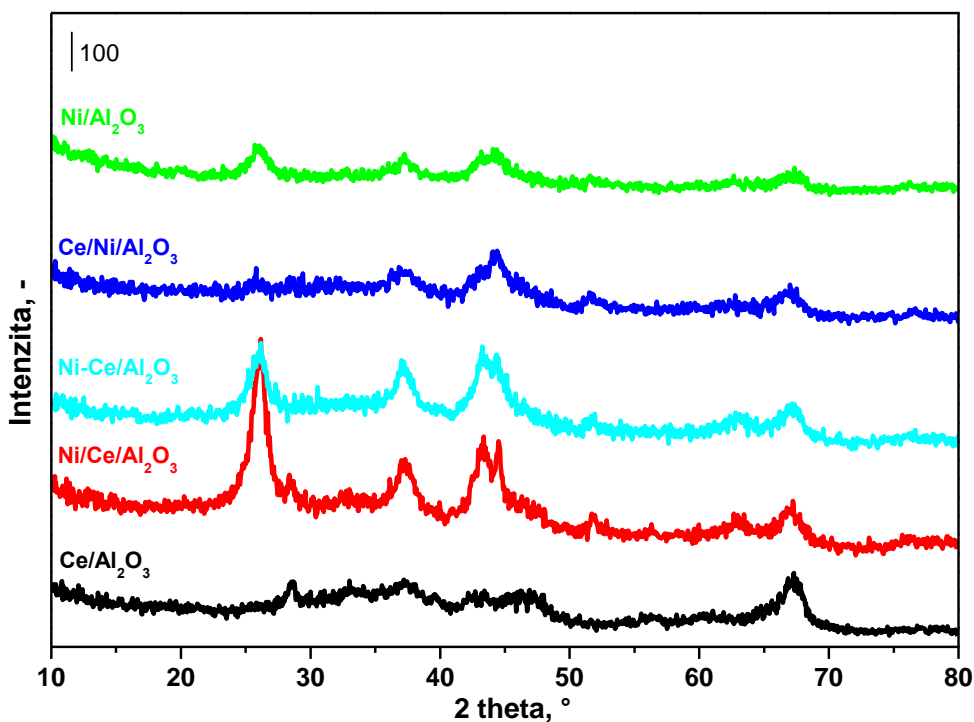


Obr. 3-27 – závislost konverze methanu (A) a konverze CO₂ v čase (TOS)

3.4.5 Charakterizace katalyzátorů po reakci suchého reformování methanu

3.4.5.1 Rentgenová difrakce (XRD)

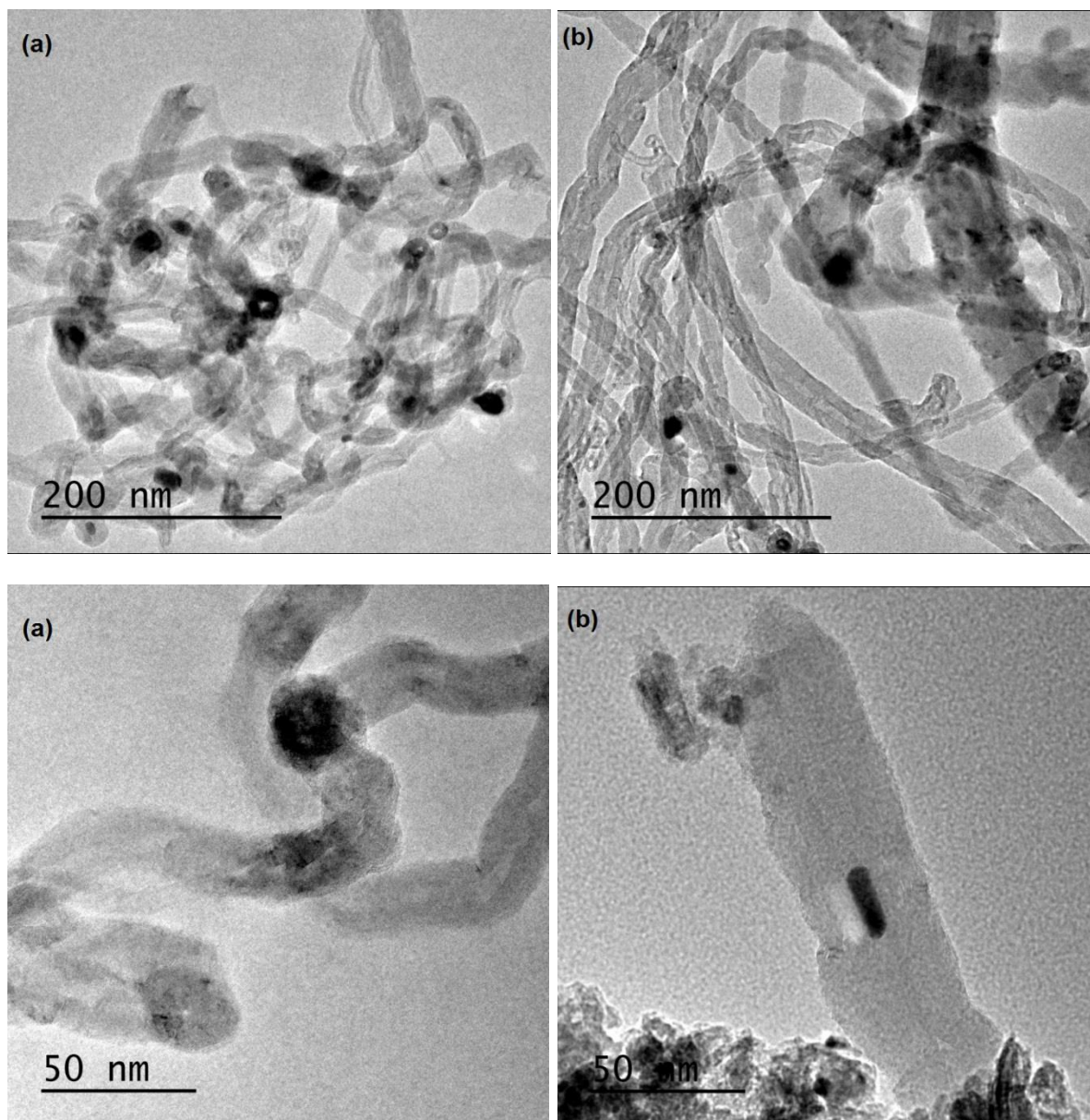
Obr. 3-28 zobrazuje difraktogramy studovaných katalyzátorů po provedení reakce suchého reformování methanu. V difraktogramech se nově objevují difrakční píky na $2\theta = 26,0^\circ$ a $43,1^\circ$. Tyto difrakční píky se v literatuře přisuzují přítomnosti krystalického C [205]. Mimo nových difrakčních píků jsou přítomny i difrakční píky příslušející kovovému Ni^0 . Vzhledem k tomu, že hodnoty velikosti krystalitu Ni^0 byly v řadě případů na hraně měřitelnosti, nebylo možné tyto hodnoty vypočítat ve všech případech tak, aby uvedené výsledky poskytly jednoznačné závěry.



Obr. 3-28 – rentgenová difrakce Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorů po reakci suchého reformování methanu při teplotě 750 °C a 12 h stabilního testu

3.4.5.2 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Na Obr. 3-29 jsou uvedeny snímky z transmisní elektronové mikroskopie vybraných Ni/Al₂O₃ a Ce/Ni/Al₂O₃ katalyzátorů po reakci suchého reformování methanu při teplotě 750 °C a 12h stabilním testu. Z Obr. 3-29 je vidět, že se v obou uvedených katalyzátorech vytvořil uhlík ve formě vláken okolo kovových částic Ni^0 .



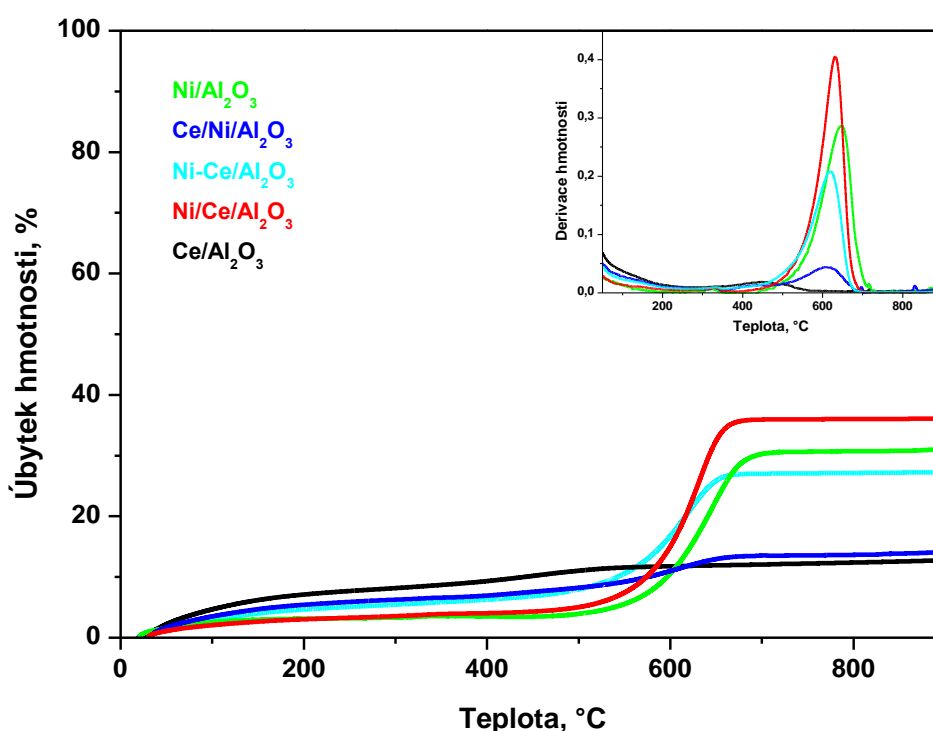
Obr. 3-29 – TEM snímky vybraných katalyzátorů (a) Ni/Al₂O₃ and (b) Ce/Ni/Al₂O₃ po reakci suchého reformování methanu při teplotě 750 °C a 12h stabilitním testu

3.4.5.3 Termogravimetrická analýza (TGA-DTA)

Na Obr. 3-30 jsou uvedeny záznamy TGA-DTA analýzy. Pozorovaná ztráta hmotnosti odpovídá oxidaci uhlíkatých částic. Oxidace uhlíku byla pozorována v teplotním rozmezí 400 – 700 °C. Oxidace v tomto teplotním okně je přisuzována uhlíku ve formě vláken [205]. Množství vzniklého uhlíku na jednotlivých katalyzátorech rostlo v pořadí Ce/Ni/Al₂O₃ << Ni-Ce/Al₂O₃ < Ni/Al₂O₃ < Ni/Ce/Al₂O₃. Toto zjištění je ve shodě s výsledky XRD, kde byly pozorovány difrakční píky příslušející krystalické formě uhlíku. Skutečnost, že došlo k tvorbě

uhlíku převážně ve formě vláken a nikoli ve formě amorfního uhlíku je ve shodě s předchozími výsledky prezentovanými pro redukované Ni-Ce/alumina katalyzátory kalcinované při různé teplotě. Vedle vhodné volby kalcinační teploty (viz kapitola 3.3) se proto jako významná jeví i možnost cílené přípravy Ni-Ce/alumina katalyzátorů s vhodným pořadím impregnace jednotlivých částic (Ni-Ce/Al₂O₃).

Naopak v případě Ce/Al₂O₃ katalyzátoru je pozorována oxidace uhlíku v teplotním rozmezí 300 – 500 °C, což je v literatuře přisuzováno oxidaci amorfního uhlíku [210]. Opět lze najít shodu s XRD, kde nebyly pozorovány žádné difrakční linie příslušející krystalické formě uhlíku. Nepřímo se tak lze i na základě XRD domnívat, že vzniká amorfní typ uhlíku.



Obr. 3-30 – TGA-DTA křivky Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorů po 12h stabilním testu při reakční teplotě 750 °C

3.4.6 Vliv interakce Ce-Ni na katalytické chování Ni-Ce/alumina katalyzátorů v ODH ethanu a DRM

Změna pořadí impregnace Ni- a Ce-částic na alumina matrici má evidentní vliv na rozdílnou distribuci Ni-částic u katalyzátorů na bázi Ni-Ce/alumina. S tím souvisí i rozdílné chování katalyzátorů v reakci ODH ethanu a DRM. Na druhou stranu, na rozdíl od přechozích kapitol se u této série katalyzátorů bohužel nepodařilo stanovit jednoznačnou kvantitativní

analýzu jednotlivých Ni-částic, s čímž souvisí, že se pro tyto materiály nepodařilo navrhnout dříve popsané vztahy mezi distribucí Ni-částic a jejich katalytickým chováním v ODH ethanu a DRM. I tak se však podařilo zjistit řadu významných poznatků.

Ni/Ce/Al₂O₃ katalyzátor vykazoval ve srovnání s Ce/Ni/Al₂O₃ katalyzátorem jak vyšší produktivitu ethanu (ODH; 0,64 g_{C2=}.g_{kat}⁻¹.h⁻¹ pro Ni/Ce/Al₂O₃ vs. 0,28 g_{C2=}.g_{kat}⁻¹.h⁻¹ pro Ce/Ni/Al₂O₃, tak konverzi methanu v DRM (92,2 % pro Ni/Ce/Al₂O₃ vs. 79,4 % pro Ce/Ni/Al₂O₃). Možným vysvětlením by bylo, že Ni-částice, které jsou na alumině obsazovány jako první, jsou méně aktivní jak v ODH ethanu, tak v DRM. V případě, že je Ce impregnován na povrch aluminy jako první, pak přednostně obsazuje ty pozice, které by v opačném případě obsadily právě tyto méně efektivní Ni-částice. Lze spekulovat, že v případě, kdy je Ce impregnován na aluminu před částicemi Ni (Ni/Ce/Al₂O₃) zřejmě nastává situace, že Ce obsazuje volná centra v defektech aluminy, která mohou současně být obsazena částicemi Ni a mohou vést ke vzniku tetraedrálně koordinovaných Ni(Td) částic. Důvodem je to, že v případě Ni-alumina katalyzátorů připravených z dusičnanu nikelnatého jakožto prekurzoru vzniká relativně vysoké množství právě tetraedrálně koordinovaných Ni(Td) částic a to již od nízkých koncentrací Ni [22]. V kontextu s tímto lze u Ni/Ce/Al₂O₃ katalyzátoru pozorovat méně intenzivní UV-vis pásy charakteristické pro Ni(Td) částice (viz UV-sis spektra Obr. 3-22) než ve spektru Ce/Ni/Al₂O₃ katalyzátoru.

Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátor pak má svým katalytickým chováním mnohem blíže efektivnějšímu Ni/Ce/Al₂O₃ katalyzátoru, než méně efektivnímu Ce/Ni/Al₂O₃ katalyzátoru, a to jak v ODH, tak v DRM.

V případě DRM bylo charakterizačními technikami XRD (Obr. 3-28), TEM (Obr. 3-29) a TGA-DTA (Obr. 3-30) zjištěno, že u Ni-Ce/Al₂O₃, Ni/Ce/Al₂O₃ a Ce/Ni/Al₂O₃ katalyzátorů dochází po 12 h stabilitním testu při reakční teplotě 750 °C ke vzniku uhlíku v krystalické formě, respektive ve formě vláken. Vzhledem k tomu, že se nepodařilo jednoznačně vypočítat velikost krystalitu Ni⁰ částic pro všechny studované vzorky, nelze na základě XRD deklarovat jednoznačné závěry o jejich stabilitě v průběhu chemické reakce. Tato skutečnost však nemění nic na závěru, že nejvyšší pozorované stability konverze methanu v průběhu 12 h realizace DRM bylo pozorováno pro Ni-Ce/Al₂O₃, což je typ přípravy Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorů použitý v kapitole 3.3, při přípravě Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorů tepelně opracovaných při různé teplotě.

4 Závěr

V rámci disertační práce byla pozornost věnována cílené přípravě Ni-alumina katalyzátorů s rozdílnou distribucí Ni-částic a studiu vlivu Ce jako promotoru na změnu distribuce těchto Ni-částic. Ni/alumina a Ni-Ce/alumina katalyzátory s rozdílnou distribucí Ni-částic byly připraveny několika způsoby, a to impregnací Ni-částic pocházející z různých prekurzorů, různou teplotou kalcinace Ni-katalyzátorů a v případě Ni-Ce/alumina katalyzátorů rovněž rozdílným postupem impregnace Ni- a Ce-částic. K charakterizaci přítomnosti odlišných Ni-částic byly využity zejména techniky XRD, DR UV-vis spektroskopie a H₂-TPR. Studované Ni-alumina a Ni-Ce/alumina katalyzátory byly testovány ve dvou reakcích, a to oxidativní dehydrogenaci ethanu a suchém reformování methanu. Výše diskutované výsledky je možno shrnout do následujících bodů.

Ni-Ce/alumina katalyzátory

- Ce jako promotor ovlivňuje distribuci jednotlivých Ni-částic a současně ovlivňuje jejich redukovatelnost.
- Přídavek Ce v Ni-Ce/alumina katalyzátorech vedl ke zvýšení redukovatelnosti Ni-částic (snížení teplotního maxima redukce).
- U katalyzátorů, které byly připraveny impregnací z dusičnanu nikelnatého, vedl přídavek Ce ke snížení relativního množství tetraedrálně koordinovaných Ni(Td) částic a zvýšení relativního množství oktaedrálně koordinovaných Ni(Oh) částic.
- U katalyzátorů, které byly připraveny impregnací z octanu nikelnatého, bylo přídavkem Ce docíleno snížení průměrné velikosti krystalitu NiO a snížení relativní populace tetraedrálně koordinovaných Ni(Td) částic.

Katalytické chování Ni-Ce/alumina katalyzátorů

- Katalytické chování Ni-Ce/alumina katalyzátorů je v ODH ethanu a DRM ovlivněno jak Ce-Ni interakcí, tak rozdílnou distribucí Ni-částic.
- Ni/Ce/Al₂O₃ katalyzátor (Ni impregnován na Ce alumina katalyzátor) vykazoval ve srovnání s Ce/Ni/Al₂O₃ katalyzátorem jak vyšší produktivitu ethanu (ODH P = 0,64 g_{C₂}·g_{kat}⁻¹·h⁻¹ pro Ni/Ce/Al₂O₃ vs. 0,28 g_{C₂}·g_{kat}⁻¹·h⁻¹ pro Ce/Ni/Al₂O₃), tak konverzi methanu v DRM (92,2 % pro Ni/Ce/Al₂O₃ vs. 79,4 % pro Ce/Ni/Al₂O₃). Ni-Ce/Al₂O₃

katalyzátor pak má v obou reakcích svým katalytickým chováním mnohem blíže efektivnějšímu Ni/Ce/Al₂O₃ katalyzátoru, přičemž v DRM vykazuje nejvyšší stability.

Oxidativní dehydrogenace ethanu

- Nejvyšší produktivity ethylenu dosáhly Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátory s poměrem Ce/Ni = 0,12 (NO₃) respektive 0,13 (ac). Dosažená produktivita ethylenu je 1,01 g_{C₂}·g_{kat}⁻¹·h⁻¹ (NO₃) respektive 1,30 g_{C₂}·g_{kat}⁻¹·h⁻¹ (ac) za uvedených reakčních podmínek: složení reakční směsi 7,5 % C₂H₆, 2,5 % O₂, 90 % He za celkového průtoku 100 ml·min⁻¹, reakční teploty 500 °C a konverze ethanu X = 10 %.

- Oktaedrálně koordinované Ni(OH) částice v mřížce aluminy se v reakci ODH ethanu jeví jako aktivnější ale méně selektivní než tetraedrálně koordinované Ni(Td) částice v mřížce aluminy. Vznik krystalické fáze NiAl₂O₄, která obsahuje Ni(Td) částice, je však nežádoucí, protože tyto částice nejsou ani aktivní ani selektivní. Uvedené výsledky byly získány v důsledku přípravy Ni-Ce/alumina katalyzátorů s odlišnou distribucí Ni-částic (použití odlišného prekurzoru a teploty kalcinace).

- Teplota kalcinace: S rostoucí teplotou kalcinace dochází k nárůstu relativního zastoupení tetraedrálně koordinovaných Ni(Td) částic. Tato skutečnost se projeví na poklesu produktivity ethylenu a ke snížení vlivu Ce jako promotoru na produktivitu a selektivitu ethylenu. Z uvedeného plyne, že Ni-Ce/alumina katalyzátory je výhodné kalcinovat při co nejnižší teplotě, která však musí být alespoň rovna teplotě chemické reakce. Pro ODH ethanu jde o teplotu 500 °C.

Suché reformování methanu

- Byl pozorován zásadní vliv teploty kalcinace a vliv provedení redukce připravených Ni-Ce/alumina katalyzátorů na konverzi methanu a stabilitu Ni-Ce/alumina katalyzátorů v DRM. Pro detailní studium byla zvolena příprava Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorů se současnou impregnací Ce- a Ni- částic.

- S rostoucí teplotou kalcinace Ni-Ce/alumina byla zhoršena redukovatelnost Ni-částic, nicméně došlo k silnější interakci Ni-částic s alumina maticí, což bylo klíčové pro zachování velikosti částic Ni⁰ během reakce DRM. Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátor kalcinovaný při 1000 °C sice nedosáhl nejvyšší hodnoty konverze methanu, nicméně během stabilitního testu na jeho povrchu vzniklo nejmenší množství uhlíku, což se následně projevilo nejvyšší stabilitou

hodnoty konverze methanu a nejvyšší stabilitou velikosti redukovaných Ni⁰ částic. Z důvodu potřeby zachování vysoké míry stability Ni⁰ částic je proto v případě DRM upřednostňována vyšší teplota kalcinace, která sice vede k Ni-Ce/alumina katalyzátorům s mírně nižší hodnotou konverze methanu, nicméně s vysokou mírou stability velikosti Ni⁰ částic.

- Zhoršení stability Ni-Ce/alumina katalyzátorů je dáno zejména vznikem uhlíkatých úsad ve formě amorfního uhlíku, který blokuje aktivní centra. Naopak vysoce stabilní Ni-Ce/alumina katalyzátory obsahovaly po 12 h stabilitním testu uhlík ve formě vláken či nanotrubiček, které zásadním způsobem neblokuje aktivní centra katalyzátorů.

5 Publikace autora v odborné literatuře, prezentace na konferencích

5.1 Publikace vztahující se k disertační práci

Lucie Smoláková, **Martin Kout**, Libor Čapek; *The Role of Ni Species Distribution on the Effect of Ce as a Promoter in C2-ODH Reaction*; Topics in Catalysis 58 (2015) 843 – 853

Lucie Smoláková, **Martin Kout***, Eva Koudelková, Libor Čapek; *Effect of Calcination Temperature on the Structure and Catalytic Performance of the Ni/Al₂O₃ and Ni-Ce/Al₂O₃ Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Ethane*; Industrial & Engineering Chemistry Research 54 (2015) 12730 – 12740

(* korespondující autor)

Lucie Smoláková, **Martin Kout**, Libor Čapek, Alberto Rodriguez-Gomez, Víctor Manuel Gonzalez-Delacruz, Luděk Hromádka, Alfonso Caballero; *Nickel catalyst with outstanding activity in the DRM reaction prepared by high temperature calcination treatment*; International Journal of Hydrogen Energy 41 (2016) 8459 – 8469

Helena Drobná, **Martin Kout**, Agnieszka Soltyssek, Víctor Manuel Gonzalez-Delacruz, Alfonso Caballero, Libor Čapek; *Analysis of Ni species formed on zeolites, mesoporous silica and alumina supports and their catalytic behavior in the dry reforming of methane*; Reaction Kinetics, Mechanism and Catalysis 121 (2017) 255-274

5.2 Publikace bez vztahu k disertační práci

Lucie Smoláková, Šárka Botková, Libor Čapek, Peter Prieceľ, Agnieszka Soltyssek, **Martin Kout**, Lenka Matějová; *Precursors of active Ni species in Ni/Al₂O₃ catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane*; Chinese Journal of Catalysis 34 (2013) 1905 – 1913

5.3 Příspěvky prezentované na odborných konferencích s aktivní účastí

5.3.1 Přednášky

Martin Kout

Analýza Ni-částic aktivních v ODH ethanu

2. katalytický seminář, Pardubice, 30. 1. 2013

Martin Kout, Lucie Smoláková, Libor Čapek

Vliv Ce na strukturu a aktivitu Ni-alumina katalyzátoru v C2-ODH a suchém reformování

3. doktorský seminář, Ostrava, 17. 4. 2014

Martin Kout

Vliv ceru na aktivitu Ni-alumina katalyzátorů

Workshop – Analysis of active sites in heterogeneously catalysed reaction, Pardubice, 1. 6. 2014

Martin Kout, Lucie Smoláková, Libor Čapek

Ni-alumina catalysts in oxidative dehydrogenation of ethane and enhanced catalytic behavior after cerium addition

12th Pannonian Symposium on Catalysis, Třešť, 16. – 20. 9.2014

Martin Kout, Lucie Smoláková, Victor Manuel Gonzalez-Delacruz, Alfonso Caballero, Libor Čapek

Ni-Ce/Al₂O₃ Catalysts in Dry Reforming of Methane and Oxidative Dehydrogenation of Ethane: Effect of Impregnation Order

3rd International Conference on Chemical Technology, Mikulov, 13. – 15. 4. 2015

Martin Kout, Lucie Smoláková, Victor Manuel Gonzalez-Delacruz, Alfonso Caballero, Libor Čapek

Ni-Ce/Al₂O₃ catalysts in oxidative dehydrogenation of ethane and dry reforming of methane: effect of impregnation order

42nd International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Tatranské Matliare, Slovensko, 25. – 29. 5. 2015

Martin Kout, Lucie Smoláková, Libor Čapek

Potential of Ni-Ce/Al₂O₃ catalysts in the oxidative dehydrogenation of ethane

5th Czech-Polish doctoral seminar, Ostrava, 27. 11. 2015

5.3.2 Postery

Martin Kout, Lucie Smoláková, Peter Prieceľ, Šárka Botková, Petr Kutálek, Libor Čapek

Analysis of Ni Species Active in the ODH of Ethane and Propane

11th Pannonian Symposium on Catalysis, Obergurgl, Rakousko, 3. – 7. 9. 2012

Martin Kout, Lucie Smoláková, Peter Prieceľ, Šárka Botková, Libor Čapek

Analysis of Ni Species Active in Oxidative Dehydrogenation of Ethane and Propane

44th Symposium on Catalysis, Praha, 5. – 6. 11. 2012

Martin Kout, Lucie Smoláková, Peter Prieceľ, Šárka Botková, Agnieszka Sołtysek, Libor Čapek

Analysis of Ni-species in Ni-alumina catalysts by using of UV-vis, H₂-TPR and XRD

School of Molecular Sieves: Characterization, Praha, 10. – 12. 3. 2013

Martin Kout, Lucie Smoláková, Agnieszka Sołtysek, Libor Čapek

The role of NiO species on the catalytic behaviour of Ni-alumina catalysts in the oxidative dehydrogenation of ethane and propane

5th Czech-Italian-Spanish Conference on Molecular Sieves and Catalysis, Segovia, Španělsko, 16. – 19. 6. 2013

Martin Kout, Lucie Smoláková, Klára Jenišťová, Libor Čapek

Influence of NiO in the oxidative dehydrogenation of ethane

45th Symposium on Catalysis, Praha, 4. – 6. 11. 2013

Martin Kout, Lucie Smoláková, Agnieszka Sołtysek, Lenka Matějová, Libor Čapek

Analysis of Ni-species in NiCe-alumina catalysts and its catalytic behaviour in ODH of ethane

School of Molecular Sieves: Catalysis, 17. – 18. 3. 2014

Martin Kout, Lucie Smoláková, Libor Čapek

Effect of cerium addition to Ni-alumina catalysts and its catalytic behaviour in oxidative dehydrogenation of ethane

2nd International Conference on Chemical Technology, Mikulov, 7. – 9. 4. 2014

Martin Kout, Lucie Smoláková, Víctor Manuel Gonzalez-Delacruz, Alfonso Caballero, Libor Čapek

Effect of Calcination Temperature of Ni-Ce/Al₂O₃ Catalysts on the Structure of Ni-Species and Catalytic Activity in Dry Reforming of CH₄

67. Zjazd Chemikow, Horný Smokovec, Slovensko, 7. – 11. 9. 2015

Martin Kout, Lucie Smoláková, Víctor Manuel Gonzalez-Delacruz, Alfonso Caballero, Libor Čapek

Analysis of the role of Ce species as promoter on the structure and catalytic properties of Ni-Ce/Al₂O₃ catalysts in oxidative dehydrogenation of ethane and dry reforming of methane

17th Nordic Symposium on Catalysis, Lund, Švédsko, 14. – 16. 6. 2016

Martin Kout, Lucie Smoláková, Libor Čapek

Ni-species supported on Al-Ce-O mixed oxides: Characterization and catalytic behavior in ODH of ethane

4th International Conference on Chemical Technology, Mikulov, 25. – 27. 4. 2016

6 Seznam zkratek a symbolů

β	šířka difrakčního píku v polovině výšky (radián)
θ	Braggův difrakční úhel ($^{\circ}$)
λ	vlnová délka záření (nm)
ν	stechiometrický koeficient
Å	Ångström, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
AAS	atomová absorpční spektroskopie
ac	octan
AES	atomová emisní spektroskopie
AFM	mikroskopie atomárních sil
BET	model adsorpční izotermy, Brunauer-Emmett-Teller
BJH	model k určení distribuce a objemu pórů pevných materiálů, Barrett-Joyner-Halenda
c	koncentrace látky (mol.l^{-1})
CEST	„chemical energy transmission system“, uložení energie ve formě chemické vazby
D	velikost krystalitu vypočítaná z Scherrerovy rovnice (nm)
d-d	typ elektronového přechodu
DRM	suché reformování methanu
DRS UV-vis	difuzně-reflektanční UV-vis spektroskopie
EDX	prvková analýza povrchu, energiově disperzní spektroskopie
ESCA	elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu
EPR	elektronová paramagnetická (spinová) rezonance
F	průtok plynné reakční směsi (ml.min^{-1} nebo $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$)
$F(R_{\infty})$	funkční hodnota Kubelka-Munk funkce
FID	plamenově ionizační detektor
GC	plynová chromatografie
GHSV	prostorová rychlost reakční směsi vztažená na hmotnost katalyzátoru ($\text{ml.g}_{\text{kat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$)
ΔH_r^T	reakční enthalpie při teplotě T (J.mol^{-1})
H ₂ -TPR	teplotně programovaná redukce vodíkem
HMS	typ siliky
HY	typ zeolitové matrice

ICP-OES	optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
IR	infračervená spektroskopie
K	Scherreova konstanta
KY	typ zeolitové matrice
LEIS	spektroskopie rozptýlených iontů s nízkou energií
M	molární hmotnost ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
MCM-41	typ siliky
n	látkové množství (mol)
N ₂ -BET	měření adsorpčních-desorpčních izoterem dusíkem
NMR	nukleární magnetická rezonance
NO ₃	dusičnan
Oh	oktaedrálně koordinace
ODH	oxidativní dehydrogenace
OSC	„oxygen storage capacity“
p	atmosférický tlak (101 325 Pa)
P	produktivita produktu ($\text{g}_\text{p}\cdot\text{g}_{\text{kat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)
S	selektivita na produkt (%)
S _{BET}	specifický povrch materiálu zjištěný metodou BET izotermy ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
SBA-15	typ siliky
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
SIMS	hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů
R	univerzální plynová konstanta ($8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
R _∞	reflektance pro nekonečně širokou vrstvu
RTG	rentgenové záření
RWGS	„reverse water gas shift“ reakce
T	termodynamická teplota (K)
T ₅₅	teplota, při níž bylo dosaženo 55% konverze CH ₄ (°C)
T _d	tetraedrálně koordinace
T _{max}	teplotní maximum redukčního píku (°C)
T _K	teplota kalcinace (°C)
T _R	teplota reakce (°C)
TCD	tepelně vodivostní detektor
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
TGA	termogravimetrická analýza

TGA-DTA	diferenční termická analýza
TOS	„time-on-stream“, doba testování katalyzátoru (h)
TPD	teplotně programovaná desorpce
TPR	teplotně programovaná redukce
UV-vis	ultrafialová a viditelná oblast záření
W	hmotnost katalyzátoru (g)
W/F	zatížení katalyzátoru, poměr hmotnosti katalyzátoru a průtoku reakční směsi ($g_{\text{kat}} \cdot s \cdot ml^{-1}$)
WGS	„water gas shift“ reakce
X	konverze výchozí látky (%)
XAS	rentgenová absorpční spektrometrie
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie
XRD	rentgenová difrakční analýza (prášková metoda)
XRF	rentgenfluorescenční analýza
Y	výtěžek produktu (%)

7 Seznam použité literatury

- [1] C. Morterra, G. Magnacca, *Catal. Today* 27 (1996) 497–532.
- [2] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, H. Toulhoat, E. Artacho, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 5155–5162.
- [3] G. Busca, in: *Catal. Today*, 2014, pp. 2–13.
- [4] J. Čejka, *Appl. Catal. A Gen.* 254 (2003) 327–338.
- [5] I. Chorkendorff, J.W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
- [6] S. Mendioroz, V. Munoz, E. Alvarez, J.M. Palacios, *Appl. Catal. A Gen.* 132 (1995) 111–126.
- [7] C. Nédez, J.-L. Ray, *Catal. Today* 29 (1996) 139–142.
- [8] J. Hagen, *Industrial Catalysis*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.
- [9] L. Martins, D. Cardoso, P. Hammer, T. Garetto, S.H. Pulcinelli, C. V. Santilli, *Appl. Catal. A Gen.* 398 (2011) 59–65.
- [10] J.R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, J.K. Nørskov, *Adv. Catal.* 47 (2002) 65–139.
- [11] C. Wolverton, K.C. Hass, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 63 (2001).
- [12] P. Priezel, D. Kubička, L. Čapek, Z. Bastl, P. Ryšánek, *Appl. Catal. A Gen.* 397 (2011) 127–137.
- [13] D. Kubička, L. Kaluža, *Appl. Catal. A Gen.* 372 (2010) 199–208.
- [14] D. Kubička, J. Horáček, M. Setnička, R. Bulánek, A. Zukal, I. Kubičková, *Appl. Catal. B Environ.* 145 (2014) 101–107.
- [15] K. Eränen, F. Klingstedt, K. Arve, L.-E. Lindfors, D.Y. Murzin, *J. Catal.* 227 (2004) 328–343.
- [16] P. Kutálek, L. Čapek, L. Smoláková, D. Kubička, M. Hájek, *Chinese J. Catal.* 35 (2014) 1084–1090.
- [17] J. Singh, J.A. van Bokhoven, *Catal. Today* 155 (2010) 199–205.
- [18] Y.H. Hu, E. Ruckenstein, *Adv. Catal.* 48 (2004) 297–345.

- [19] A.L. Alberton, M.M.V.M. Souza, M. Schmal, *Catal. Today* 123 (2007) 257–264.
- [20] P. Osorio-Vargas, N.A. Flores-González, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, C.H. Campos, P. Reyes, *Catal. Today* 259 (2016) 27–38.
- [21] P.P. Florez-Rodriguez, A.J. Pamphile-Adrián, F.B. Passos, *Catal. Today* 237 (2014) 38–46.
- [22] L. Smoláková, Š. Botková, L. Čapek, P. Priecel, A. Sołtysek, M. Kout, L. Matějová, *Chinese J. Catal.* 34 (2013) 1905–1913.
- [23] H.M. AbdelDayem, M. Faiz, H.S. Abdel-Samad, S.A. Hassan, *J. Rare Earths* 33 (2015) 611–618.
- [24] J. Xu, B. Xue, Y.M. Liu, Y.X. Li, Y. Cao, K.N. Fan, *Appl. Catal. A Gen.* 405 (2011) 142–148.
- [25] S.J. Wilson, J.D.C. Mc Connell, *J. Solid State Chem.* 34 (1980) 315–322.
- [26] S.-C. Shen, W.K. Ng, Z.-Y. Zhong, Y.-C. Dong, L. Chia, R.B.H. Tan, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 1311–1316.
- [27] B. Xu, P. Smith, *Thermochim. Acta* 531 (2012) 46–53.
- [28] W.Q. Jiao, M.B. Yue, Y.M. Wang, M.-Y. He, *Microporous Mesoporous Mater.* 147 (2012) 167–177.
- [29] J.P. Jacobs, L.P. Lindfors, J.G.H. Reintjes, O. Jylhä, H.H. Brongersma, *Catal. Letters* 25 (1994) 315–324.
- [30] A. Boumaza, L. Favaro, J. Lédion, G. Sattonnay, J.B. Brubach, P. Berthet, A.M. Huntz, P. Roy, R. Tétot, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 1171–1176.
- [31] X. Krokidis, P. Raybaud, A.E. Gobichon, B. Rebours, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 5121–5130.
- [32] J. Čejka, P.J. Kooyman, L. Veselá, J. Rathouský, A. Zukal, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 4823–4829.
- [33] M. Nguéack, A.F. Popa, S. Rossignol, C. Kappenstein, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 4279–4289.
- [34] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710–712.

- [35] F. Vaudry, S. Khodabandeh, M.E. Davis, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1451–1464.
- [36] H.C. Lee, H.J. Kim, C.H. Rhee, K.H. Lee, J.S. Lee, S.H. Chung, *Microporous Mesoporous Mater.* 79 (2005) 61–68.
- [37] J.C. Ray, K.S. You, J.W. Ahn, W.S. Ahn, *Microporous Mesoporous Mater.* 100 (2007) 183–190.
- [38] W. Wu, Z. Wan, M. Zhu, D. Zhang, *Microporous Mesoporous Mater.* 223 (2016) 203–212.
- [39] P. Melnikov, V.A. Nascimento, I. V Arkhangelsky, L.Z. Zanoni Consolo, *J. Therm. Anal. Calorim.* 111 (2013) 543–548.
- [40] T.J. Truex, R.H. Hammerle, R.A. Armstrong, *Thermochim. Acta* 19 (1977) 301–304.
- [41] M. Ghasri-Khouzani, M. Meratian, M. Panjepour, *J. Alloys Compd.* 472 (2009) 535–539.
- [42] M. Ozawa, Y. Nishio, *Appl. Surf. Sci.* 380 (2016) 288–293.
- [43] W.Z. Zhang, T.J. Pinnavaia, *Chem. Commun.* (1998) 1185–1186.
- [44] J.P. Bortolozzi, T. Weiss, L.B. Gutierrez, M.A. Ulla, *Chem. Eng. J.* 246 (2014) 343–352.
- [45] S. Wang, G.Q. Lu, *Appl. Catal. B Environ.* 19 (1998) 267–277.
- [46] B. Solsona, P. Concepción, S. Hernández, B. Demicol, J.M.L. Nieto, *Catal. Today* 180 (2012) 51–58.
- [47] S. Damyanova, C. Perez, M. Schmal, J.M. Bueno, *Appl. Catal. A Gen.* 234 (2002) 271–282.
- [48] F. Fally, V. Perrichon, H. Vidal, J. Kaspar, G. Blanco, J. Pintado, S. Bernal, G. Colon, M. Daturi, J. Lavalley, *Catal. Today* 59 (2000) 373–386.
- [49] L. Wang, M. Huang, B. Li, L. Dong, G. Jin, J. Gao, J. Ma, T. Liu, *Ceram. Int.* 41 (2015) 12988–12995.
- [50] J.Z. Shyu, W.H. Weber, H.S. Gandhi, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 4964–4970.
- [51] A. Piras, A. Trovarelli, G. Dolcetti, *Appl. Catal. B Environ.* 28 (2000) L77–L81.
- [52] X. Zhao, H. Li, J. Zhang, L. Shi, D. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 2447–2456.

- [53] V.B. Mortola, S. Damyanova, D. Zanchet, J.M.C. Bueno, *Appl. Catal. B Environ.* 107 (2011) 221–236.
- [54] X. Zhu, P. Huo, Y. Zhang, D. Cheng, C. Liu, *Appl. Catal. B Environ.* 81 (2008) 132–140.
- [55] Y. Zeng, H. Ma, H. Zhang, W. Ying, D. Fang, *Fuel* 137 (2014) 155–163.
- [56] S.A. El-Safty, Y. Kiyozumi, T. Hanaoka, F. Mizukami, *Appl. Catal. B Environ.* 82 (2008) 169–179.
- [57] E. Heracleous, A.F. Lee, K. Wilson, A.A. Lemonidou, *J. Catal.* 231 (2005) 159–171.
- [58] C. Jiménez-González, Z. Boukha, B. de Rivas, J.R. González-Velasco, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 5281–5288.
- [59] R. López-Fonseca, C. Jiménez-González, B. de Rivas, J.I. Gutiérrez-Ortiz, *Appl. Catal. A Gen.* 437–438 (2012) 53–62.
- [60] C. Ragupathi, J.J. Vijaya, P. Surendhar, L.J. Kennedy, *Polyhedron* 72 (2014) 1–7.
- [61] Y.S. Han, J.B. Li, X.S. Ning, B. Chi, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 1347–1349.
- [62] I. Luisetto, S. Tuti, C. Battocchio, S. Lo Mastro, A. Sodo, *Appl. Catal. A Gen.* 500 (2015) 12–22.
- [63] B. Jin, Y. Wei, Z. Zhao, J. Liu, X. Yu, Y. Li, J. Li, *Catal. Today* 258 (2015) 487–497.
- [64] L.P.R. Profeti, E.A. Ticianelli, E.M. Assaf, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 5049–5060.
- [65] Z. Qin, J. Ren, M. Miao, Z. Li, J. Lin, K. Xie, *Appl. Catal. B Environ.* 164 (2015) 18–30.
- [66] E. Smolentseva, A. Simakov, S. Beloshapkin, M. Estrada, E. Vargas, V. Sobolev, R. Kenzhin, S. Fuentes, *Appl. Catal. B Environ.* 115–116 (2012) 117–128.
- [67] A.S. Prakash, C. Shivakumara, M.S. Hegde, *Mater. Sci. Eng. B* 139 (2007) 55–61.
- [68] C. Li, Y.-W. Chen, *Thermochim. Acta* 256 (1995) 457–465.
- [69] J.T. Richardson, M. V. Twigg, *Appl. Catal. A Gen.* 167 (1998) 57–64.
- [70] J. Xiong, J. Chen, J. Zhang, *Catal. Commun.* 8 (2007) 345–350.
- [71] B. Scheffer, P. Molhoek, J.A. Moulijn, *Appl. Catal.* 46 (1989) 11–30.

- [72] C. Ding, W. Liu, J. Wang, P. Liu, K. Zhang, X. Gao, G. Ding, S. Liu, Y. Han, X. Ma, *Fuel* 162 (2015) 148–154.
- [73] R. Yang, X. Li, J. Wu, X. Zhang, Z. Zhang, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 17787–17794.
- [74] L. Smoláková, *Analýza Aktivních Center v Oxidativní Dehydrogenaci Ethanu Na Katalyzátorech Na Bázi Fe a Ni*, Univerzita Pardubice, n.d.
- [75] M.K. Nazemi, S. Sheibani, F. Rashchi, V.M. Gonzalez-Delacruz, A. Caballero, *Adv. Powder Technol.* 23 (2012) 833–838.
- [76] Y.-M. Liu, L.-C. Wang, M. Chen, J. Xu, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan, *Catal. Letters* 130 (2009) 350–354.
- [77] M. Jitianu, A. Jitianu, M. Zaharescu, D. Crisan, R. Marchidan, *Vib. Spectrosc.* 22 (2000) 75–86.
- [78] A. Guevara-Lara, R. Bacaud, M. Vrinat, *Appl. Catal. A Gen.* 328 (2007) 99–108.
- [79] Z. Boukha, C. Jiménez-González, B. de Rivas, J.R. González-Velasco, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, *Appl. Catal. B Environ.* 158–159 (2014) 190–201.
- [80] F. Iova, A. Trutia, *Opt. Mater. (Amst.)* 13 (2000) 455–458.
- [81] L. Capek, L. Vanek, L. Smoláková, R. Bulánek, J. Adam, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 73 (2008) 1177–1191.
- [82] C.A. Gärtner, A.C. van Veen, J.A. Lercher, *ChemCatChem* 5 (2013) 3196–3217.
- [83] W.R. True, *Oil Gas J.* 110 (2012) 78–93.
- [84] F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, *Catal. Today* 127 (2007) 113–131.
- [85] T.K. Phung, L. Proietti Hernández, A. Lagazzo, G. Busca, *Appl. Catal. A Gen.* 493 (2015) 77–89.
- [86] H.H. Kung, *Adv. Catal.* 40 (1994) 1–38.
- [87] K. Nakagawa, C. Kajita, K. Okumura, N. Ikenaga, T. Suzuki, K. Nakagawa, T. Ando, T. Suzuki, M. Nishitani-Gamo, T. Ando, T. Kobayashi, *J. Catal.* 203 (2001) 87–93.
- [88] H. Zhu, D.C. Rosenfeld, D.H. Anjum, S.S. Sangaru, Y. Saih, S. Ould-Chikh, J.M. Basset, *J. Catal.* 329 (2015) 291–306.

- [89] R. Grabowski, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* (2006) 199–268.
- [90] M.D. Argyle, K. Chen, A.T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 208 (2002) 139–149.
- [91] L. Čapek, R. Bulánek, J. Adam, L. Smoláková, H. Sheng-Yang, P. Čičmanec, *Catal. Today* 141 (2009) 282–287.
- [92] M. V. Martínez-Huerta, X. Gao, H. Tian, I.E. Wachs, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares, *Catal. Today* 118 (2006) 279–287.
- [93] G. Tsilomelekis, A. Christodoulakis, S. Boghosian, *Catal. Today* 127 (2007) 139–147.
- [94] R.B. Watson, U.S. Ozkan, *J. Catal.* 208 (2002) 124–138.
- [95] L. Kong, J. Li, Z. Zhao, Q. Liu, Q. Sun, J. Liu, Y. Wei, *Appl. Catal. A Gen.* 510 (2016) 84–97.
- [96] X. Zhang, J. Liu, Y. Jing, Y. Xie, *Appl. Catal. A Gen.* 240 (2003) 143–150.
- [97] Y. Schuurman, V. Ducarme, T. Chen, W. Li, C. Mirodatos, G. a. Martin, *Appl. Catal. A Gen.* 163 (1997) 227–235.
- [98] L. Capek, L. Vanek, J. Adam, L. Smolakova, in: *Zeolites Relat. Mater. Trends, Targets Challenges Proc. 4th Int. FEZA Conf., 2008*, pp. 1175–1178.
- [99] L. Xu, X. Lin, Y. Xi, X. Lu, C. Wang, C. Liu, *Mater. Res. Bull.* 59 (2014) 254–260.
- [100] L. Čapek, J. Adam, T. Grygar, R. Bulánek, L. Vradman, G. Košová-Kučerová, P. Čičmanec, P. Knotek, *Appl. Catal. A Gen.* 342 (2008) 99–106.
- [101] B. Solsona, T. Blasco, J.M.L. Nieto, M.L. Pena, F. Rey, A. Vidal-Moya, *J. Catal.* 203 (2001) 443–452.
- [102] K.I. Nakamura, T. Miyake, T. Konishi, T. Suzuki, *J. Mol. Catal. A Chem.* 260 (2006) 144–151.
- [103] A. Klisińska, K. Samson, I. Gressel, B. Grzybowska, *Appl. Catal. A Gen.* 309 (2006) 10–16.
- [104] X. Lin, C.A. Hoel, W.M.H. Sachtler, K.R. Poepelmeier, E. Weitz, *J. Catal.* 265 (2009) 54–62.
- [105] R. Bulánek, K. Novoveská, B. Wichterlová, *Appl. Catal. A Gen.* 235 (2002) 181–191.
- [106] X. Zhang, Y. Gong, G. Yu, Y. Xie, *J. Mol. Catal. A Chem.* 180 (2002) 293–298.

- [107] L. Smoláková, L. Čapek, Š. Botková, F. Kovanda, R. Bulánek, M. Pouzar, in: *Top. Catal.*, 2011, pp. 1151–1162.
- [108] Z. Skoufa, G. Xantri, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, *Appl. Catal. A Gen.* 471 (2014) 107–117.
- [109] E. Heracleous, A.A. Lemonidou, *J. Catal.* 237 (2006) 175–189.
- [110] B. Savova, S. Loridant, D. Filkova, J.M.M. Millet, *Appl. Catal. A Gen.* 390 (2010) 148–157.
- [111] Z. Skoufa, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, *Chem. Eng. Sci.* 84 (2012) 48–56.
- [112] P. Botella, A. Dejoz, J.M.L. Nieto, P. Concepción, M.I. Vázquez, *Appl. Catal. A Gen.* 298 (2006) 16–23.
- [113] J.S. Valente, R. Quintana-Solórzano, H. Armendáriz-Herrera, G. Barragán-Rodríguez, J.M. López-Nieto, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 1775–1786.
- [114] P. Mars, D.W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci.* 3 (1954) 41–59.
- [115] G. Grubert, E. Kondratenko, S. Kolf, M. Baerns, P. Van Geem, R. Parton, in: *Catal. Today*, 2003, pp. 337–345.
- [116] Z. Skoufa, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, *J. Catal.* 322 (2015) 118–129.
- [117] O. V. Buyevskaya, D. Wolf, M. Baerns, *Catal. Today* 62 (2000) 91–99.
- [118] P. Ciambelli, L. Lisi, R. Pirone, G. Ruoppolo, G. Russo, *Catal. Today* 61 (2000) 317–323.
- [119] R.X. Valenzuela, G. Bueno, V. Cortés Corberán, Y. Xu, C. Chen, *Catal. Today* 61 (2000) 43–48.
- [120] D.J. Wang, M.P. Rosynek, J.H. Lunsford, *J. Catal.* 151 (1995) 155–167.
- [121] H. Dai, C. Ng, C. Au, *Appl. Catal. A Gen.* 202 (2000) 1–15.
- [122] J.Z. Luo, X.P. Zhou, Z.S. Chao, H.L. Wan, *Appl. Catal. A Gen.* 159 (1997) 9–19.
- [123] B. Tope, Y. Zhu, J.A. Lercher, *Catal. Today* 123 (2007) 113–121.
- [124] A. Christodoulakis, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, S. Boghosian, *J. Catal.* 242 (2006) 16–25.
- [125] B. Solsona, A. Dejoz, T. Garcia, P. Concepción, J.M.L. Nieto, M.I. Vázquez, M.T.

- Navarro, *Catal. Today* 117 (2006) 228–233.
- [126] P. Concepción, J.M. López Nieto, *Catal. Commun.* 2 (2001) 363–367.
- [127] S.J. Conway, D.J. Wang, J.H. Lunsford, *Appl. Catal. A, Gen.* 79 (1991) L1–L5.
- [128] S.A.R. Mulla, O. V. Buyevskaya, M. Baerns, *J. Catal.* 197 (2001) 43–48.
- [129] J. Li, R. LI, C. WANG, C. Huang, W. Weng, H. Wan, *Chinese J. Catal.* 30 (2009) 714–716.
- [130] E. Heracleous, A.A. Lemonidou, *J. Catal.* 237 (2006) 162–174.
- [131] E. Heracleous, A. Delimitis, L. Nalbandian, A.A. Lemonidou, *Appl. Catal. A Gen.* 325 (2007) 220–226.
- [132] Z. Skoufa, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, in: *Catal. Today*, 2012, pp. 169–176.
- [133] E. Heracleous, A.A. Lemonidou, *J. Catal.* 270 (2010) 67–75.
- [134] M. Iwamoto, Y. Yoda, M. Egashira, T. Seiyama, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 1989–1994.
- [135] L. Smoláková, M. Kout, E. Koudelková, L. Čapek, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 12730–12740.
- [136] A. Bakenne, W. Nuttall, N. Kazantzis, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 7744–7753.
- [137] S. Giddey, S.P.S. Badwal, A. Kulkarni, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 14576–14594.
- [138] H.F. Abbas, W.M.A. Wan Daud, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 1160–1190.
- [139] M. Usman, W.M.A. Wan Daud, H.F. Abbas, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 45 (2015) 710–744.
- [140] R. Ma, B. Castro-Dominguez, I.P. Mardilovich, A.G. Dixon, Y.H. Ma, *Chem. Eng. J.* 303 (2016) 302–313.
- [141] C. Pirez, W. Fang, M. Capron, S. Paul, H. Jobic, F. Dumeignil, L. Jalowiecki-Duhamel, *Appl. Catal. A Gen.* 518 (2016) 78–86.
- [142] N. Bion, F. Epron, D. Duprez, in: *Catal. Vol. 22*, The Royal Society of Chemistry, 2010, pp. 1–55.
- [143] A. Iulianelli, P. Ribeirinha, A. Mendes, A. Basile, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 29 (2014) 355–368.

- [144] F.A. Elewuwa, Y.T. Makkawi, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 19819–19828.
- [145] A. Zarei Senseni, S.M. Seyed Fattahi, M. Rezaei, F. Meshkani, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 10178–10192.
- [146] K. Kousi, N. Chourdakis, H. Matralis, D. Kontarides, C. Papadopoulou, X. Verykios, *Appl. Catal. A Gen.* 518 (2016) 129–141.
- [147] P.J. Byrne, E.J. Gohr, R.T. Haslam, *Ind. Eng. Chem.* 24 (1932) 1129–1135.
- [148] S.C. Tsang, J.B. Claridge, M.L.H. Green, *Catal. Today* 23 (1995) 3–15.
- [149] M. Prettre, C. Eichner, M. Perrin, *Trans. Faraday Soc.* 42 (1946) 335–339.
- [150] D. Dissanayake, M.P. Rosynek, J.H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 3644–3646.
- [151] F. Fischer, H. Tropsch, *Brennst. Chemie* 3 (1928) 39–46.
- [152] S. Wang, G.Q. Lu, G.J. Millar, *Energy and Fuels* 10 (1996) 896–904.
- [153] D. Pakhare, J. Spivey, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7813–7837.
- [154] J.T. Richardson, S.A. Paripatyadar, *Appl. Catal.* 61 (1990) 293–309.
- [155] S. Wang, G.. Lu, *Appl. Catal. A Gen.* 169 (1998) 271–280.
- [156] V.M. Gonzalez-DelaCruz, J.P. Holgado, R. Pereñíguez, A. Caballero, *J. Catal.* 257 (2008) 307–314.
- [157] V.C.H. Kroll, H.M. Swaan, C. Mirodatos, *J. Catal.* 161 (1996) 409–422.
- [158] S. Damyanova, B. Pawelec, K. Arishtirova, J.L.G. Fierro, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 15966–15975.
- [159] M.-N. Kaydoun, N. El Hassan, A. Davidson, S. Casale, H. El Zakhem, P. Massiani, *Comptes Rendus Chim.* 18 (2015) 293–301.
- [160] P. Frontera, A. MacArio, A. Aloise, F. Crea, P.L. Antonucci, J.B. Nagy, F. Frusteri, G. Giordano, in: *Catal. Today*, 2012, pp. 52–60.
- [161] A.H. FAKEEHA, W.U. KHAN, A.S. AL-FATESH, A.E. ABASAEED, *Chinese J. Catal.* 34 (2013) 764–768.
- [162] N.D. Charisiou, G. Siakavelas, K.N. Papageridis, A. Baklavaridis, L. Tzounis, D.G. Avraam, M.A. Goula, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 31 (2016) 164–183.
- [163] H. Ay, D. Üner, *Appl. Catal. B Environ.* 179 (2015) 128–138.

- [164] É. Horváth, K. Baán, E. Varga, A. Oszkó, Á. Vágó, M. Törő, A. Erdőhelyi, *Catal. Today* 281 (2017) 233–240.
- [165] I. Tankov, K. Arishtirova, J.M.C. Bueno, S. Damyanova, *Appl. Catal. A Gen.* 474 (2014) 135–148.
- [166] A.M. O'Connor, Y. Schuurman, J.R.H. Ross, C. Mirodatos, *Catal. Today* 115 (2006) 191–198.
- [167] J. Kehres, J.G. Jakobsen, J.W. Andreasen, J.B. Wagner, H. Liu, A. Molenbroek, J. Sehested, I. Chorkendorff, T. Vegge, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 21407–21415.
- [168] C. Carrara, J. Múnera, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, *Top. Catal.* 51 (2008) 98–106.
- [169] M.F. Mark, W.F. Maier, *J. Catal.* 164 (1996) 122–130.
- [170] J.F. Múnera, S. Irusta, L.M. Cornaglia, E.A. Lombardo, D. Vargas Cesar, M. Schmal, *J. Catal.* 245 (2007) 25–34.
- [171] J.W. Han, J.S. Park, M.S. Choi, H. Lee, *Appl. Catal. B Environ.* 203 (2017) 625–632.
- [172] Z. Wang, H. Zhu, L. Ai, X. Liu, M. Lv, L. Wang, Z. Ma, Z. Zhang, *J. Colloid Interface Sci.* 478 (2016) 209–216.
- [173] E.H. Yang, Y.S. Noh, S. Ramesh, S.S. Lim, D.J. Moon, *Fuel Process. Technol.* 134 (2015) 404–413.
- [174] M.N. Pérez-Camacho, J. Abu-Dahrieh, A. Goguet, K. Sun, D. Rooney, *Chinese J. Catal.* 35 (2014) 1337–1346.
- [175] G.R. Moradi, M. Rahmanzadeh, F. Khosravian, *J. CO2 Util.* 6 (2014) 7–11.
- [176] N. Wang, X. Yu, Y. Wang, W. Chu, M. Liu, *Catal. Today* 212 (2013) 98–107.
- [177] S.M. De Lima, J.M. Assaf, *Catal. Letters* 108 (2006) 63–70.
- [178] K. Sutthiumporn, T. Maneerung, Y. Kathiraser, S. Kawi, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 11195–11207.
- [179] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 41 (1999) 1–42.
- [180] M.-S. Fan, A.Z. Abdullah, S. Bhatia, *ChemCatChem* 1 (2009) 192–208.
- [181] H.M. Swaan, V.C.H. Kroll, G.A. Martin, C. Mirodatos, *Catal. Today* 21 (1994) 571–578.

- [182] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, *Appl. Catal. A Gen.* 142 (1996) 73–96.
- [183] S. Wang, G.Q.M. Lu, *Appl. Catal. B Environ.* 16 (1998) 269–277.
- [184] Z.L. Zhang, V.A. Tsipouriari, A.M. Efstathiou, X.E. Verykios, *J. Catal.* 158 (1996) 51–63.
- [185] Z. Xu, Y. Li, J. Zhang, L. Chang, R. Zhou, Z. Duan, *Appl. Catal. A Gen.* 210 (2001) 45–53.
- [186] Y. Cesteros, P. Salagre, F. Medina, J.E. Sueiras, *Appl. Catal. B Environ.* 25 (2000) 213–227.
- [187] P. Scherrer, *Nachr Ges Wiss Goettingen, Math-Phys Kl.* 2 (1918) 98–100.
- [188] L. Smoláková, M. Kout, L. Čapek, *Top. Catal.* 58 (2015) 843–853.
- [189] L. Smoláková, M. Kout, L. Čapek, A. Rodriguez-Gomez, V.M. Gonzalez-Delacruz, L. Hromádko, A. Caballero, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 8459–8469.
- [190] H. Drobná, B. Martin Kout, B. Agnieszka Sołtysek, B.M. Victor González-Delacruz, B. Alfonso Caballero, B. Libor Čapek, H. Drobná helenadrobna, *React. Kinet. Mech. Catal.* 121 (2017) 255–274.
- [191] A. Igarashi, N. Ichikawa, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, *Appl. Catal. A Gen.* 300 (2006) 50–57.
- [192] Å. Slagtern, H.M. Swaan, U. Olsbye, I.M. Dahl, C. Mirodatos, *Catal. Today* 46 (1998) 107–115.
- [193] S. Ren, J. Qiu, C. Wang, B. Xu, Y. Fan, Y. Chen, *Chinese J. Catal.* 28 (2007) 651–656.
- [194] T. Borowiecki, W. Gac, A. Denis, *Appl. Catal. A Gen.* 270 (2004) 27–36.
- [195] E. Aneggi, M. Boaro, C. De Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, in: *J. Alloys Compd.*, 2006, pp. 1096–1102.
- [196] W. Shan, M. Luo, P. Ying, W. Shen, C. Li, *Appl. Catal. A Gen.* 246 (2003) 1–9.
- [197] L. Ye, X. Duan, H. Lin, Y. Yuan, *Catal. Today* 183 (2012) 65–71.
- [198] J. Hu, C. Yu, Y. Bi, L. Wei, J. Chen, X. Chen, *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* 35 (2014) 8–20.
- [199] J.P. Bortolozzi, L.B. Gutierrez, M.A. Ulla, *Catal. Commun.* 43 (2014) 197–201.

- [200] J.P. Bortolozzi, E.D. Banús, D. Terzaghi, L.B. Gutierrez, V.G. Milt, M.A. Ulla, in: *Catal. Today*, 2013, pp. 24–29.
- [201] L. Jalowiecki-Duhamel, A. Ponchel, C. Lamonier, A. D’Huysser, Y. Barbaux, *Langmuir* 17 (2001) 1511–1517.
- [202] S. Da Ros, E. Barbosa-Coutinho, M. Schwaab, V. Calsavara, N.R.C. Fernandes-Machado, *Mater. Charact.* 80 (2013) 50–61.
- [203] Y.L. Elaine Fung, H. Wang, *J. Memb. Sci.* 444 (2013) 252–258.
- [204] J.-H. Kim, D.J. Suh, T. Park, K. Kim, *Appl. Catal. A Gen.* 197 (2000) 191–200.
- [205] Z. Bao, Y. Lu, J. Han, Y. Li, F. Yu, *Appl. Catal. A Gen.* 491 (2015) 116–126.
- [206] S. Sokolov, E. V. Kondratenko, M.M. Pohl, U. Rodemerck, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 16121–16132.
- [207] R. Zanganeh, M. Rezaei, A. Zamaniyan, *Adv. Powder Technol.* 25 (2014) 1111–1117.
- [208] K.M. Kang, H.W. Kim, I.W. Shim, H.Y. Kwak, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 1236–1243.
- [209] A.S.A. Al-Fatish, A.A. Ibrahim, A.H. Fakeeha, M.A. Soliman, M.R.H. Siddiqui, A.E. Abasaeed, *Appl. Catal. A Gen.* 364 (2009) 150–155.
- [210] C. Wang, N. Sun, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, C. Sun, H. Liu, C.E. Snape, *Fuel* 143 (2015) 527–535.
- [211] J. Juan-Juan, M.C. Román-Martínez, M.J. Illán-Gómez, *Appl. Catal. A Gen.* 355 (2009) 27–32.
- [212] X. Zhang, M. Honkanen, E. Levänen, T. Mäntylä, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 3674–3679.
- [213] S. Cava, S.M. Tebcherani, I.A. Souza, S.A. Pianaro, C.A. Paskocimas, E. Longo, J.A. Varela, *Mater. Chem. Phys.* 103 (2007) 394–399.