

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE

AMOxidACE PROPANU
NA Fe-ZEOLITECH

Miroslav Pipek

Diplomová práce

2008

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF PHYSICAL CHEMISTRY

AMMOXIDATION OF PROPANE
ON Fe-ZEOLITES

Miroslav Pipek

Thesis

2008

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Katedra fyzikální chemie
Akademický rok: 2007/2008

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)


Jméno a příjmení: Miroslav PIPEK
Studijní program: M2802 Chemie a technická chemie
Studijní obor: Technická fyzikální a analytická chemie - fyzikální chemie
Název tématu: Amoxidace propanu na Fe-zeolitech

Zásady pro vypracování:

- 1) Vypracujte literární rešerši o současném stavu znalostí o přípravě, vlastnostech a katalytické aktivitě izomorfně syntetizovaných a hydrotermálně upravených Fe-zeolitů.
- 2) Prostudujte katalytické chování daného Fe-silikalitu v amoxidaci propanu za různých podmínek.
- 3) Prostudujte katalytické chování daného Fe-MTW zeolitu v amoxidaci propanu za různých podmínek.
- 4) Na základě naměřených dat zhodnoťte katalytické chování studovaných materiálů v amoxidaci propanu v závislosti na struktuře a složení zeolitové matrice, na předúpravě katalyzátoru a na složení reakční směsi.

- Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování diplomové práce: **tiskem**
Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:


doc. Ing. Roman Bulánek, Ph.D.
Katedra fyzikální chemie

Datum začátku diplomové práce:

29. února 2008

Termín odevzdání diplomové práce:

9. května 2008


prof. Ing. Petr Ložar, DrSc.
děkan

L.S.


doc. Ing. Petr Ložar, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 29. února 2008

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu mé diplomové práce, Doc. Ing. Romanu Bulánkovi, Ph.D., za jeho odborné vedení, trpělivost, ochotu a čas, který mi věnoval. Dále také děkuji členům skupiny heterogenní katalýzy (jmenovitě Ing. Liboru Čapkovi, Ph.D. a Doc. Ing. Pavlovi Čičmancovi, Ph.D) za jejich pomoc a odborné rady.

Poděkovat bych chtěl i svým rodičům a celé rodině za duševní i materiální podporu a rodinné zázemí po celou dobu mého studia na této škole.

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 Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 7.5.2008

Miroslav Pipek

SOUHRN

Tématem této diplomové práce bylo studium amoxidace propanu na zeolitech modifikovaných železem. Amoxidace propanu byla zkoumána v závislosti na různé koncentraci železa a rozdílné struktuře matrice zeolitu (Fe-MFI a Fe-MTW). Testování bylo prováděno v průtokovém reaktoru s pevným ložem, reakční směs byla analyzována metodou on-line plynové chromatografie. Pro charakterizaci testovaných vzorků bylo použito metody EPR a UV-Vis spektroskopie.

Výsledky provedené studie prokázaly, že katalyzátory Fe-MFI a Fe-MTW jsou schopné v amoxidační reakci produkovat nitrily. V případě amoxidace kyslíkem na Fe-MFI bylo dosaženo vyšších selektivit na akrylonitril než v případě Fe-MTW. Aktivními centry Fe-zeolitů v amoxidaci propanu jsou mimomřížkové komplexy železa se zatím nedefinovanou strukturou a ke vzniku mimomřížkových komplexů železa dochází při podmínkách reakce.

KLÍČOVÁ SLOVA

Fe-MFI

Fe-MTW

amoxidace

propan

akrylonitril

ABSTRACT

The aim of this thesis was the study of ammoxidation of propane over Fe modified zeolites. The study of ammoxidation was investigated on two different zeolite structure (Fe-MFI and Fe-MTW), which were modified with iron with different concentration of iron. Ammoxidation of propane was studied in fixed-bed reactor, the mixture was analyzed on-line gas chromatography. The characterization of the samples was done by EPR and UV-Vis spectroscopy.

The results showed that Fe-MFI and Fe-MTW were able to produce nitriles in ammoxidation process. In the case of ammoxidation of propane by oxygen on Fe-MFI high selectivities to acrylonitrile were obtained then in the case of Fe-MTW. Active centers of Fe-zeolites in ammoxidation of propane are extraframeworks complexes of iron, but till today their structure is not known. These extraframeworks complexes of iron are generated in the reaction conditions.

KEYWORDS

Fe-MFI
Fe-MTW
ammoxidation
propane
acrylonitrile

OBSAH

I. Úvod	14
I.1 Výroba ACN.....	14
I.2.1 Propen a jeho produkce	15
I.2.2 Zkoumané katalyzátory	17
I.3 Zeolity a jejich modifikace kationty kovů jako katalyzátorů amoxidace propanu	19
I.4 Fe - zeolity.....	24
I.4.1 Užití.....	24
I.4.2 Vlastnosti, charakter a metody charakterizace aktivních komplexů	24
II. Teoretická část	26
II.1 Zeolity	26
II.2 Metody charakterizace	30
II.2.1 Elektronová paramagnetická rezonance (EPR)	30
II.2.2 UV-Vis	31
II.3 Heterogenní katalýza	33
II.3.1 Katalytická aktivita	34
II.3.2. Stabilita.....	35
II.4 Reaktor s pístovým tokem.....	36
III. Experimentální část	39
III.1 Zkoumané materiály	39
III.2 DR UV-Vis	41
III.3 Elektronová paramagnetická rezonance (EPR).....	41
III.4 Postup při studování katalytické aktivity.....	42
III.5 Použité chemikálie	48

IV. Výsledky a Diskuse	49
IV.1 Srovnání katalytických vlastností Fe-MFI a Fe-MTW materiálů v amoxidaci propanu při 813 K v přítomnosti kyslíku	50
IV.2 EPR a DR UV-Vis spektra	57
IV.2.1 Spektra EPR	57
IV.2.2 DR UV-Vis spektra	59
IV.3 Amoxidace propanu na Fe-MTW-3 katalyzátoru	62
IV.3.1 Aktivita v závislosti na čase.....	62
IV.3.2 Závislost průběhu amoxidace propanu na Fe-MTW- 3 na koncentraci výchozích látek	64
IV.3.3 Teplotní závislost amoxidace propanu na Fe-MTW-3	68
V. Závěr	72
VI. Literatura	74

Seznam použitých zkratk a symbolů

A	Angstrém $1\text{Å} = 10^{-10}\text{ m}$
ABS	akrylonitril-butadien-styren
AcCN	acetonitril
ACN	akrylonitril
a_i, a_j	stechiometrické koeficienty výchozích látek, resp. produktů
α - site	zvláštní druh komplexů železa
B_o	indukce magnetického pole
β	Bohrův magnetom $= 9,42 \cdot 10^{-24}\text{ J/T}$
beta	označení zeolitové matrice s IUPAC označením BEA
c	koncentrace látky ve vzorku
-C	označení kalcinovaného vzorku
CVD	chemical vapour deposition
dc_A	diferenciální změna koncentrace klíčové složky A
DCC	deep catalytic cracking
dn_A	diferenciální změna látkového množství klíčové složky A
DMF	dimetyl formamid
dt	diferenciál času
dV	diferenciál objemu
ε	moární absorpční koeficient
EPR	elektronová paramagnetická rezonance
ESR	elektronová spinová rezonance
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure
F	průtok reakční směsi [objem/čas]
FCC	fluid catalytic cracking
Fe-MFI	zeolitová matrice MFI modifikovaná železem
Fe-MTW	zeolitová matrice MTW modifikovaná železem
FER	označení zeolitové matrice
FID	flame-ionization detector – plamenoionizační detektor
h	Planckova konstanta $= 6,6256 \cdot 10^{-34}\text{ [J.s]}$
g_e	elektronový faktor $= 2,0023$
HCN	kyanovodík
hm. %	hmotnostní procenta

-HT	označení hydrotermálně upraveného vzorku
IČ	infračervená část spektra
I_0	intenzita zářivého toku dopadajícího na povrch
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
J	celkový zářivý tok odražený od povrchu
MFI	označení zeolitové matrice
MOR	označení zeolitové matrice
MTG	methanol to gasoline
MTW	označení zeolitové matrice
Na	Avogadrova konstanta = $6,022 \cdot 10^{23}$ [mol ⁻¹]
n_A	látkové množství klíčové složky vstupující do reaktoru
NU-87	označení zeolitové matrice s IUPAC označením NES
n_{i0}	počáteční látkové množství výchozí látky
$n_{i,j}$	výstupní látkové množství výchozí látky resp. produktu
ν	frekvence elektromagnetického záření
obj. %	objemová procenta
ODH	oxidativní dehydrogenace
PAN	polyakrylonitril
ppm	jednotka pro koncentraci “pars per milion“
R	univerzální plynová konstanta = 8,314 [J/(K.mol)]
-R3	označení 3 hodiny v reakční směsi upraveného vzorku
s	spinové kvantové číslo
S	bezrozměrný vektor elektronového spinu
SAN	styren-akrylonitril
$S_{i,j}$	selektivita na j-tý produkt [%]
T	teplota [K]
TCD	thermal conductivity detektor – detektor tepelně vodivostní
TEMABr	triethylmethylammonium bromide
TIP	total isomerization process
TOF	turn over frequency
TOS	time on stream
TPABr	tetrapropylammonium bromide
TPAOH	tetrapropylammonium hydroxid
TPR	CO-H ₂ teplotně programovaná redukce

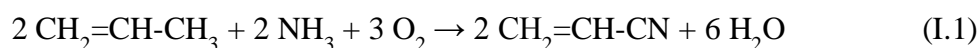
UV-VIS	označení viditelné a ultrafialové části spektra
VAION	vanadium-aluminium oxynitride
XAS	X-ray absorption spectroscopy
X_i	konverze i-té látky [%]
$\xi_V(\overline{r.r.})$	rychlost reakce
Y_j	výtěžek j-té látky [%]
ZSM-5	označení zeolitové matrice s IUPAC označením MFI
ZSM-12	označení zeolitové matrice s IUPAC označením MTW
μ_e	magnetický moment

I. Úvod

Moderní společnost se v současnosti neobejde bez syntetických materiálů jakou jsou ku příkladu polyakrylátová vlákna, adiponitril, který je základem pro syntézu Nylonu, akrylamid, nitrilové gumy, PAN vlákna sloužící k náhradě bavlny či vlny, plasty na bázi styren akrylonitrilu (SAN), ABS (akrylonitril – butadien – styren) a mnoho dalších, které by bylo možno ještě vyjmenovat [1]. Tyto syntetické materiály mají společný základ a to, derivát kyseliny akrylové, akrylonitril (ACN), jenž patří mezi majoritní surové produkty chemického průmyslu [2].

I.1 Výroba ACN

V roce 1893 byl francouzským chemikem Ch. Moureau poprvé připraven ACN [3]. Příprava spočívala v dehydrataci akrylamidu nebo etylenu kyanhydrinem s oxidem fosforečným jako katalyzátorem [4], ale žádná významnější průmyslová aplikace pro ACN nebyla využita až do třicátých let minulého století, kdy se začaly vyrábět syntetické pryže. Jeho význam postupně stoupal, jelikož se začal používat na syntézu akrylátových vláken (polymerů). To dokládají patenty využívající dimethylformamid (DMF) jako rozpouštědla pro polymeraci ACN zapsaná v Německu v roce 1942 od I.G. Farbena a v USA v roce 1944 od D. Ponta [5]. Tyto výroby ACN byly velmi drahé a zahrnovali několik oxidačních kroků a tak se do popředí dostávala selektivní katalytická oxidace. V roce 1947 byla poprvé publikována příprava ACN z propenu v patentu od Allied Chemical and Dye Corporation [6]. O deset let později (1957) Oil of Ohio uvedlo první komerční katalyzátor pro tento proces [7]. Současná celosvětová produkce využívá SOHIO/BP proces založený na reakci propenu, amoniaku a kyslíku na katalyzátoru U-Sb-O nebo Mo-Bi-O probíhající při 643 K s výtěžky ACN > 80 % [8,9,10]



Mezi významnější vedlejší produkty, které vznikají, patří acetonitril (AcCN) a kyanovodík (HCN). Reakce probíhá v reaktoru s fluidním ložem se stechiometrickým složením reakční směsi. Produkty jsou jímány do vodní fáze, která je chlazená protiproudě cirkulující vodou. Následně jsou reakční produkty z vodní fáze destilovány, surový ACN a HCN v horních patrech a voda s AcCN jsou odstraňovány ve spodní části aparatury.

Následná destilace oddělí HCN od ACN, který je nakonec očištěn od netěkavých nečistot. HCN a AcCN jsou často spalovány, jelikož jejich zásoba často překračuje poptávku. Roční produkce ACN činí kolem 4,5 miliónu tun, přičemž 90 % se vyrábí procesem SOHIO [1]. Navíc dochází každoročně k nárůstu objemu produkce o asi 3 % [11]. Další využívaná výroba je na základě Nitto procesu pracujícího na Fe-Sb-O [12]. Jiné možné cesty, které nenašly uplatnění v komerčním průmyslu, k přípravě ACN jsou nitrace propenu [13], dehydrogenace propionitrilu [14,15] a reakce HCN s acetaldehydem [16].

I.2 Přímá amoxidace propanu

Současný objem chemické produkce, nedostatečné kapacity a vyšší ceny olefinů podněcují vzrůstající zájem o inovaci stávajících průmyslově užívaných procesů výroby. Jedním z možných trendů je nahrazování olefinů levnějšími a také hojněji se vyskytujícími alkány, v případě této diplomové práce nahrazení propenu propanem. Důvody zvyšující ceny a stávající výroby propenu jsou shrnuty níže.

I.2.1 Propen a jeho produkce

Za posledních 14 let se cena propenu ztrojnásobila zatím co propanu zdvojnásobila [17]. Zvyšující se ceny obou a i cenový rozdíl mezi nimi je způsoben úbytkem světových zásob ropy a také současnou zvyšující se spotřebou propenu na průmyslově hodnotné reakce, jakými jsou hlavně polymerace (polypropylen, polyetylen, oxoalkoholy, propylen oxid, butanal, kumen, etyleno-propylenové gumy). Změna výchozích reakčních látek má proto svůj význam. Zdroje alkenů v současnosti jsou

- a) fluidní- katalytické-krakování (FCC)
- b) čistě tepelné krakování
- c) katalytická dehydrogenace propanu

a) FCC je energeticky náročný proces, který lze považovat za „autotermní“, jelikož potřebná tepelná energie je získávána spalováním koksu usazeného na použitém katalyzátoru. Tvorba koksu na povrchu krakovacího katalyzátoru snižuje výtěžky a je příčinou deaktivace katalyzátoru. Hlavní surovinou pro katalytické krakování jsou primární vakuové destiláty, druhotnou surovinou pak recyklační oleje z katalytického a termického krakování. Základ krakovacích katalyzátorů tvoří hlinitokřemičitany (aluminosilikáty), obsahující kyselý proton H^+ . Z počátku používané přírodní hlinitokřemičitany byly pro nízkou aktivitu a selektivitu nahrazeny syntetickými hlinitokřemičitany s vylepšenými katalytickými vlastnostmi. Pro orientaci, typické podmínky reaktoru a regenerátoru jsou uvedeny v tabulce I.1. Průměrná velikost zrn katalyzátoru je ve většinou 40 – 80 μm .

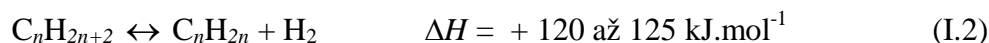
Tabulka I.1 - Typické pracovní podmínky v reaktoru a regenerátoru FCC [18] (T = teplota)

Reaktor		Regenerátor	
T spodní části stoupačky [K]	823	T v regenerátoru a cyklónech [K]	923 - 1033
T na výstupu ze stoupačky [K]	783	Doba zdržení katalyzovaných částic [s]	30
Tlak [MPa]	0,3	Molární poměr CO/CO ₂	0,7 – 1,3: 1
Doba styku par s katalyzátorem [s]	5 – 7	Obsah koksu na katal. [hm. %] vstup/výstup	0,8/0,1
Poměr katalyzátor : nástřík	6		

Speciální využívaná varianta fluidního katalytického krakování (FCC) je proces Deep Catalytic Cracking (DCC), jehož výsledkem je zvýšená produkce lehkých alkenů.

b) Termickým krakováním (štěpením) se nazývá termolýza (parní krakování nebo pyrolýza) vhodných ropných frakcí (benzin, petrolej a plynové oleje z atmosférické destilace ropy, vakuové destiláty z hydrokrakování vakuových destilátů) pracující při teplotách do 873 K. Termolýza nad 873 K se označuje jako pyrolýza a využívá se při výrobě nízkovroucích alkenů (ethylen, propylen atd.) v petrochemii. Většina reakcí probíhajících při termickém krakování je endotermní a s dostatečnou rychlostí probíhá za teplot nad 723 K. Hlavní krakovací reakce jsou jednosměrné, a proto nejsou omezeny rovnováhou, ale jsou ovlivněny především složením surovin, teplotou, tlakem a reakční dobou.

c) Dehydrogenační reakce probíhá dle rovnice (při $T = 298 \text{ K}$ až 1000 K)



Reakce je endotermní, rovnovážná. Podobně jako při pyrolýze nebo krakování se rovnovážné složení posouvá ve prospěch produktů zvyšováním teploty, snižováním tlaku a ředěním inertem. Ale ani tak nejsou konverze v průmyslových podmínkách velké. Proto je nutné pro získání vysokých výtěžků dehydrogenačních reakcí recyklovat nezreagovaný uhlovodík. Při vysokých teplotách je však zvýhodněné štěpení vazeb C-C před vazbami C-H. Toto nežádoucí štěpení potlačují katalyzátory. Na některých katalyzátorech mírné zkoksování podporuje dehydrogenaci. Klasickým hydrogenačním katalyzátorem je Cr_2O_3 na alumině. Dalšími katalyzátory jsou např. ZnCr_2O_4 , MgFe_2O_4 , Fe_2TiO_4 apod. s nadstechiometrickým zastoupením některých oxidů.

Možná výroba ACN přímou amoxidací propanu ve srovnání s amoxidací propenu představuje energeticky náročnější proces. Příčina je v nesnadné aktivaci C-H vazby v propanu jelikož pro jeho aktivaci k reakci je potřeba vyšší teplota a také, že produkty této oxidace (propen a ACN) jsou mnohem reaktivnější než propan, což má také za následek snížení selektivity a výtěžku na akrylonitril [19]. To je jeden z důvodů nesnadné aplikace do průmyslu, pro který jsou zkoumány alternativy stávajícího procesu za podobných podmínek (teplota, energetické nároky).

I.2.2 Zkoumané katalyzátory

V amoxidaci propanu byla testována řada katalytických systémů, především na bázi oxidů kovů. Tyto systémy lze rozdělit do několika typů [20]:

- 1) V-Sb-W a Al s rutilovou strukturou [21,22,23,24,25,9]
- 2) Bi-Mo-V s sheelitovou strukturou [26,27,28,29,9]
- 3) V- pyrofosfát [30]
- 4) Ga-Sb buď čistý nebo modifikovaný s W,Ni, P[31]
- 5)V-Al-oxynitrid = VAION [32]

Výsledky katalytické aktivity několika vybraných systému jsou ukázány pro orientaci a srovnání v tab. I.2. Testování směsných oxidů bylo věnováno mnoho času a úsilí, avšak zatím nebyl nalezen takový systém, jenž by mohl být komerčně využíván pro výrobu ACN v průmyslovém měřítku. Pouze V-P-O katalyzátory našly uplatnění při výrobě malein anhydridu selektivní oxidací n-butanu na V-P-O katalyzátorech [33].

Tabulka I.2 - Přehled výsledků několika z testovaných materiálů v amoxidaci propanu

X – konverze; S – selektivita; Y – výtěžek

Katalyzátor	Oxidant	T [K]	X C ₃ H ₈ [%]	S ACN [%]	Y ACN [%]	Ref.
Mo-V-Nb-Te-O	O ₂	713	89,1	60	53,5	[34]
V-Al oxynitride	O ₂	773	59	50	29,5	[35]
Ca-Bi-Mo-O	O ₂	783	15	63	9,5	[38]
V-Sb-W-Al-O	O ₂	773	77	48	37	[36]
Fe-Sb-O	O ₂	773	22	23	5	[37]
Bi ₃ Ga Mo ₂ O ₁₂	O ₂	783	9,2	60,2	-	[38]
Bi ₂ Ti Mo O ₆	O ₂	783	18	50	-	[38]
Bi _{0,85} V _{0,55} Mo _{0,45} O ₄	O ₂	773	8,7	56,6	-	[38]
V-Sb-O	O ₂	698	30	26,6	8	[39]

Skutečnost, že ani po dvou desetiletích výzkumu oxidových katalyzátorů nebylo dosaženo průmyslové aplikace, podnítila úsilí hledat vhodné katalyzátory v jiných systémech než směsných oxidech. Přelom v tomto směru výzkumu nastal v roce 1997, kdy Li a Armor [40] publikovali výsledky testování katalytického chování zeolitů, krystalických hlinito-křemičitanů s trojrozměrnou strukturou, modifikovaných kationy kovů (Co, Cu, Ni, Fe, Mn, Pd, Ag, Rh, Pt) v amoxidaci etanu na AcCN. Nejaktivnější iont v zeolitové mřížce byl kobalt a nemalou roly v aktivitě hrála i topologie zeolitů (testovány byly ZSM-5, beta, Y, NU 87, ZSM-11, mordenit, ferrierit, offretit, Linde A, silika-alumina). V tomto ohledu MFI (ZSM-5), BEA (beta) a NU-87 patřili mezi nejaktivnější katalyzátory (viz. tab. I.3). Tyto materiály vykazovaly řádově 50-100 krát vyšší aktivitu než nejlepší oxidy kovů studované v amoxidaci etanu a ukázaly tak na potenciál, který mohou mít kationty kovů, jejichž vlastnosti jsou modifikovány elektrickým polem a strukturou zeolitových matic.

Tabulka I.3 - Přehled výsledků amoxidace¹ etanu na Co- Zeolitech

X – konverze; S – selektivita

Katalyzátor	složení ²	T [K]	X C ₂ H ₆ [%]	S C ₂ H ₃ N [%]
Co- MFI	11,0; 0,49; 3,83%	723	38,2	48,7
Co-BEA	12,9; 0,42; 2,32%	723	35,3	50,8
Co-NU-87	16,9; 0,49; 2,85%	723	26,7	46,3
Co-ZSM-11	30,2; 0,39; 1,79%	723	11,1	39,2
Co-Y	2,5; 0,58; 13,2%	723	8,4	60
Co- mordenite	5,2; 0,40; 4,89%	723	23,6	27,5

¹⁾ Reakční směs: 5% C₂H₆, 10% NH₃ a 6,5% O₂, He (78.5 %); F= 100 ml/min, m = 200 mg.

²⁾ Složení je charakterizováno poměrem Si/Al, poměrem Co/Al a hmotnostními procenty vloženého Co.

I.3 Zeolity a jejich modifikace kationty kovů jako katalyzátorů amoxidace propanu

Li a Armor svou studií ukázali nové možnosti zeolitových katalyzátorů modifikovaných ionty přechodných kovů v amoxidálních reakcích. Na základě této průlomové studie studoval Bulánek a kol. [41] na stejném systému materiálů (kobaltem modifikované vysokosilikátové zeolity typu BEA, MFI, MOR a FER) oxidativní dehydrogenaci a amoxidaci propanu (tab. I.4).

Tabulka I.4 - Přehled výsledků amoxidace propanu na Co-zeolitech

X – konverze; S – selektivita

Katalyzátor	T [K]	X C ₃ H ₈ [%]	S C ₂ H ₃ N [%]	S C ₃ H ₆ [%]
CoH-BEA	723	7,3	36,6	40,7
CoH-MFI	723	14	27,9	38,6
CoH-MOR	723	2	8,7	65,2
CoH-FER	723	0,8	0	57,5

Nejvyšší aktivitu vykazovaly Co-BEA a Co-MFI zeolity. Reakce vedla s relativně vysokou selektivitou k propenu, dále vznikal acetonitril (až 40 % selektivity), ale ACN mezi produkty detekován nebyl. Následné samostatné testy s ACN ukázaly, že je ACN v přítomnosti amoniaku na zeolitických materiálech s Bröenstedovskými protony rozložen na AcCN a CO_x. Z toho bylo možno usuzovat, že kyselá centra v zeolitické struktuře jsou nežádoucí pro vznik akrylonitrilu.

Naproti tomu Derouane a kol. [42,43] uveřejnili výsledky katalytických testů amoxidace propanu v přítomnosti Ga-MFI zeolitů s 0,3 až 2 hm.% galia, jenž vedly k závěru, že přítomnost Broenstedovských kyselých center společně s redox centry mohou být v amoxidaci propanu efektivní. Katalyzátory dosahovaly selektivity na ACN až 45 % s 50 % konverzí propanu (tab. I.5). Testy však byly prováděny s velkými navážkami katalyzátoru (1g), velmi koncentrovanou reakční směsí (molární poměr C₃H₈:NH₃:O₂ v rozmezí 1:2:0,3 - 1:4:2) a nízkým průtokem (F= 0.96 l/h, nebo-li 16 ml/min) a tedy s vysokým prostorovým časem. Uváděné výsledky se však nepodařilo jiným laboratořím zreprodukovat. Vezme-li se také v úvahu způsob a podmínky přípravy katalyzátorů (iontová výměna v kyselých roztocích Ga(NO₃)₃ při 363 K), lze předpokládat, že koncentrace kyselých protonů byla přípravou výrazně snížena.

V roce 2005 Ramiréz a kol. [9] publikovali zajímavé výsledky v přímé amoxidaci propanu na vodní parou aktivovaném Fe-MFI (obsah Fe 0.68 hm.% a Si/Al ≈ ∞). Při teplotě 823 K dosáhli amoxidací propanu v přítomnosti kyslíku výtěžku ACN 4,8 %, zatímco v přítomnosti N₂O jako oxidačního činidla 5.1 %. Kombinace obou oxidačních činidel (jak O₂ tak N₂O) vedla k výtěžku ACN 10,5% a výtěžku AcCN 13,4 % (tab. I.5). Katalytická aktivita tohoto katalyzátoru byla nezvykle stabilní pro tento typ katalyzátoru a navíc produktivita tohoto systému (vyjádřená v molech akrylonitrilu za 1 h získaných na 1 kg katalyzátoru) výrazně převyšovala produktivity nejlepších oxidových katalyzátorů zkoumaných v amoxidaci propanu. Tato práce jasně ukázala potenciál vodní parou aktivovaných Fe-vysokosilikátových zeolitů a dala podnět k dalšímu detailnějšímu prozkoumání.

Tabulka I.5 - Přehled výsledků několika zeolitů v amoxidaci propanu pro srovnání;

X – konverze; S – selektivita; Y – výtěžek, C- kalcinovaný vzorek,

HT- hydrotermálně upravený vzorek

Katalyzátor	Oxidant	T [K]	X C ₃ H ₈ [%]	S ACN [%]	Y ACN [%]	(Y ACN)/ (Y AcCN)	Ref.
Ga-MFI	O ₂	773	48	40	19,5	-	[43]
Fe-silikalit (0,68 hm. % Fe)	O ₂	823	16	30	4,8	3	[9]
	N ₂ O	823	19	27	5,1	1,31	[9]
	O ₂ + N ₂ O	823	42	25	10,5	0,78	[9]
Fe-Sil-C (1000 ppm Fe)	O ₂	813	7,8	0,4	0,03	0,38	[1]
	O ₂ + N ₂ O	813	23,7	4,6	1,1	0,69	[1]
Fe-Sil-HT (1000 ppm Fe)	O ₂	813	4,9	1,1	0,1	1,2	[1]
	O ₂ + N ₂ O	813	32	10,8	3,4	1,15	[1]
Fe-Sil-C (2500 ppm Fe)	O ₂	813	9,3	2,6	0,2	0,55	[1]
	O ₂ + N ₂ O	813	24,6	5,7	1,4	0,56	[1]
Fe-Sil-HT (2500 ppm Fe)	O ₂	813	12	12,2	1,5	2,24	[1]
	O ₂ + N ₂ O	813	47,4	16,4	7,8	1,07	[1]

Detailnější popis železem modifikovaných zeolitů publikovali v roce 2007 Bulánek a Částek [1], kteří studovali amoxidaci propanu v přítomnosti kyslíku, oxidu dusného nebo jejich směsi při 813 K. Výsledky testů Fe-zeolitů připravených přímou syntézou, iontovou výměnou a impregnací jednoznačně prokázaly, že jakákoliv post-syntetická metoda vnesení železa do zeolitové matrice nevede k přípravě účinného katalyzátoru. Nejúčinnější metodou se ukázalo zavedení železa do zeolitové mřížky přímo při syntéze, kdy při následné krystalizaci zeolitu se železo postupně zabudovávalo do mřížky jako heteroatom, což vedlo k jeho atomární dispergaci a také k velkému zředění.

Dále se jasně prokázalo, že přítomnost Broenstedovských protonů vede k vysoké produkci acetonitrilu, nikoliv však akrylonitrilu. Z toho je zřejmé, že aktivní materiály založené na bázi Fe-zeolitů musí být hledány mezi zeolitovými matricemi s velmi vysokým Si/Al poměrem nebo ve zcela silikátové formě. Materiály připravené přímou syntézou

vykazovaly jen nízkou aktivitu i selektivitu k ACN. Pro vytvoření aktivní formy bylo nutné železo vytáhnout z mřížky a umístit jej do mimomřížkové polohy (tab. I.5). Toho bylo dosaženo předúpravou zeolitu ve vodní páře (proud $O_2 + 30 \text{ obj.}\% H_2O$ při 873 K). Zatímco u kalcinovaných vzorků byl poměr výtěžků ACN/AcCN v rozmezí cca 0,4-0,7 a jejich výtěžky ACN dosahovaly hodnot kolem 1 %, úpravou ve vodní páře jak poměr ACN/AcCN tak samotné výtěžky nitrilů výrazně vzrostly (ACN/AcCN poměr dosahoval hodnot 2,24 s výtěžky ACN až 7.8 %). Autoři shrnují, že amoxidace propanu probíhá na speciálních mimomřížkových částicích železa, jejichž struktura není zatím známa. Tyto centra se vytvářejí výhradně hydrolyzou vazeb Fe-O-Si v mřížce ferosilikátů s následným vytažením iontů železa do mimomřížkových pozic.

Z literárních dat je zřejmé, že předúprava katalyzátoru klíčovým způsobem ovlivňuje jak aktivitu tak především selektivitu katalyzátorů v amoxidaci propanu. Z tohoto důvodu se v minulém roce problematikou předúpravy katalyzátorů podrobněji zabývala K. Raabová ve své diplomové práci [19]. Pro pochopení rozdílů zvoleného způsobu aktivace katalyzátoru, budou představeny výsledky amoxidace propanu na Fe-MFI s 2500 ppm železa upraveného

- 1) kalcinací (C; při 723 K v kyslíku)
- 2) hydrotermálně [HT; v proudě kyslíku syčeného vodní párou (30 % vodní páry) při následném teplotním programu: 293 K (2 min) – 723 K (45 min) – 873 K (165 min)]
- 3) v reakční směsi po 3 hodiny (R3)

Pro přehlednost jsou výsledky uvedeny v tabulce I.6. Z výsledků měření kalcinovaného Fe-MFI byla zřejmá nejnižší aktivita, kdy katalyzátor v kyslíku dosáhl konverze propanu 6,6 % a reakce vedla převážně ke vzniku propenu (selektivita 57 %) a naproti tomu nitrilů vznikalo relativně málo a navíc převážně AcCN, který není tolik žádaným produktem. Navíc pro praktické aplikace v amoxidaci propanu je kladen důraz na potlačení jeho vzniku, proto je v tabulce I.6 uveden i poměr výtěžku ACN ku výtěžku AcCN, který dosahoval hodnoty 0,4. Zvýšení selektivit na nitrily (ACN-6,8 %, AcCN-12,2 %) při současném poklesu selektivity na propen (36,6 %) bylo dosaženo kombinací kyslíku s oxidem dusným.

Hydrotermální úpravou Fe-MFI bylo v amoxidaci propanu v přítomnosti kyslíku dosaženo výrazně vyšší selektivity na ACN (18,4 %) než v kalcinované úpravě. Pozitivem byla i skutečnost, že selektivita na AcCN byla pouze 8,1 %, což vedlo k vysoké hodnotě poměru výtěžků ACN ku AcCN (2,3). Lze říci, že hydrotermální úprava katalyzátoru vedla ke zvýšení schopnosti produkovat nitrily, především v přítomnosti kyslíku, kde navíc výrazně převládal ACN nad AcCN. Z tohoto pohledu se jevílo použití kyslíku v amoxidační reakci jako nejlepší řešení.

Tabulka I.6 - Přehled výsledků v amoxidaci propanu na Fe-MFI s 2500 ppm železa při různých úpravách; m = 200 mg; T = 813 K; F = 100 ml/min

	Fe-MFI-C		Fe-MFI-HT		Fe-MFI-R3
	O ₂	O ₂ + N ₂ O	O ₂	O ₂ + N ₂ O	O ₂
X C ₃ H ₈	6,6	21,5	8	48,1	17,2
S C ₃ H ₆	57	36,6	49,1	19,1	13,3
S AcCN	7,3	12,2	8,1	17,1	5,8
S ACN	3,1	6,8	18,4	14,6	41,1
Y ACN	0,2	1,5	1,5	7	7,1
Y AcCN	0,5	2,6	0,7	8,2	1
(Y ACN)/(Y AcCN)	0,4	0,6	2,3	0,9	7,1

Po úpravě Fe-MFI v reakční směsi došlo ke vysokému zvýšení aktivity katalyzátoru. Konverze propanu vzrostla více než 2x, ale byla limitována dosažením 100 % konverze jak kyslíku tak amoniaku. Nejzajímavější efekt byl výrazný pokles selektivity na propen z původních 57 % (u kalcinace) na 13,3 %, doprovázený nárůstem selektivity na ACN z původních 3,1 % (u kalcinace) na 41,1 %, což u výtěžku činilo téměř 25-ti násobný nárůst (viz tabulka 1.6). Vzhledem k tomu, že selektivita na AcCN zůstala na skoro stejné hodnotě, došlo zároveň k výraznému nárůstu poměru výtěžku ACN ku AcCN z původních 0,7 na 7,1. Z předložených dat je patrné, že působením reakční směsi lze původní málo aktivní katalyzátor s nezajímavými selektivitami velmi efektivně upravit tak, že se stane podstatně aktivnějším i selektivnějším katalyzátorem. Tyto změny jsou odrazem změn v charakteru a výskytu Fe částic, které závisí na předúpravě vzorku. Charakter aktivních částic lze charakterizovat několika technikami.

I.4 Fe - zeolity

V předchozím textu byla zmíněna zajímavá katalytická aktivita Fe-zeolitů v amoxidaci propanu a možnosti aktivace katalyzátoru. Pro detailnější pochopení bude na dalších stránkách ukázáno jejich použití v praxi, popis aktivních center společně se způsoby jejich charakterizace.

I.4.1 Užití

Vložením atomu kovu do struktury zeolitu získává materiál nové vlastnosti a některé z nich se dokonce již používají. Fe-MFI s Si/Al v širokém intervalu hodnot zaujaly svojí aktivitou v různých redox reakcích [44] jako je rozklad oxidu dusného, tvorba fenolu oxidací benzenu oxidem dusným, oxidaci metanu a vyšších uhlovodíků s oxidem dusným a dokonce pro reakci CO a H₂O s olefiny (Kochova reakce) využívající kyselý zeolity. Za vysokou aktivitu a selektivitu v těchto reakcích je zodpovědný zvláštní druh komplexů železa, který prof. Panov označil jako α -site (α -centra) [45].

I.4.2 Vlastnosti, charakter a metody charakterizace aktivních komplexů

V začátcích výzkumu H-MFI byla jejich aktivita při rozkladu oxidů dusíku připisována jednak Brønstedovským a Al-Lewisovským kyselým centrům, ale také i stopám železa ve zkoumaných vzorcích. V současné době je již prokázáno, že vysokou aktivitu způsobovaly nečistoty Fe přítomné ve zkoumaných vzorcích, ve kterých byl obsah železa řádově ve stovkách ppm. Předpokládá se, že kontaktem s vodní párou za vysokých teplot docházelo k pohybu Fe iontů z mřížky do mimomřížkových poloh, kde zároveň díky malému obsahu železa vznikaly v omezené míře oxidové klastry. Právě mimomřížkové umístění železa způsobovalo vysokou aktivitu katalyzátorů [46]. O způsobu vytažení železa z mřížky bylo poreferováno v předchozí kapitole (I.3). Vznikající aktivní α -centra lze popsat následujícími vlastnostmi:

- afinita k atomárnímu kyslíku z monooxygen donorů (př. N₂O) je vysoká
- nesnadno aktivuje molekulární kyslík
- vzniká řádově ve stovkách až tisících ppm

Pro popis a charakterizaci α -center lze použít EPR spektroskopii Fe^{3+} iontů [47,48], IČ spektroskopii adsorpčních komplexů NO a Fe center [49] či UV-VIS spektroskopií [50]. Mössbauerova spektroskopie prokázala [51], že aktivace mají za následek redukci trojmocného iontu železa a vznik aktivního centra $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ α . Byla navržena celá řada možných struktur a komplexů, avšak i přes dostupné charakterizační techniky zatím není zcela jasné, jak aktivní centra s železem vypadají a o skutečné podobě α -center se zatím spekuluje. Jedním z rozšířených modelů, navržených na základě EPR, FTIR, XAS a CO-H₂ teplotně-programované redukce (TPR), je aktivní centrum složené z dvojjádrových komplexů železa, s možnou strukturou $[\text{HO-Fe-O-Fe-OH}]^{2+}$ [47]. Marturano a kol. navrhli alternativní strukturu na základě extended X-ray absorption fine structure (EXAFS), kde se model aktivních center skládal z železitých iontů přemostěných buď dvěma hydroxo skupinami $[\text{HO-Fe}(\mu\text{-OH})_2\text{Fe-OH}]^{2+}$ a nebo jednou hydroxo a jednou oxo skupinou $[\text{HO-Fe}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O})\text{Fe-OH}]^+$. Tato navržená struktura byla podobná aktivnímu jádru enzymu metan-monooxygenasa [52].

Z dalších studií vyplynulo, že bimolekulární druhy nejsou jediným typem železa přítomným v Fe-ZSM-5. Při nízkém obsahu železa (řádově až tisíce ppm) byl po úpravě katalyzátoru pozorován výskyt částic $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ nebo $[\text{FeO}]^+$ a naopak při vyšších koncentracích železa se vyskytly druhy jako Fe_2O_3 a Fe_3O_4 vedle aktivních center. Lze říci, že stav železa značně závisí na jeho koncentraci a na předúpravě katalyzátoru. Každopádně lze říci, že katalytické systémy Fe-zeolitů jsou charakteristické širokou škálou komplexů přítomných v každém materiálu, což do značné míry ztěžuje detailní analýzu aktivních center, a vývoj nových katalyzátorů se tak zatím musí spokojit s částečně empirickým studiem.

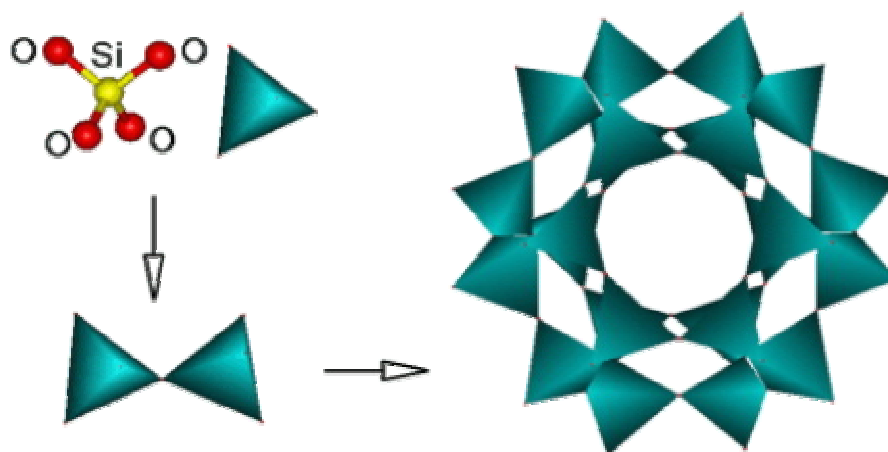
Z předešlého popisu, vývoje a výsledků amoxidace propanu je patrná komplikovanost a komplexnost této katalýzy. Patrně ještě nějaký čas potrvá než bude nalezen optimální katalytický systém pro průmyslovou aplikaci založený možná na železem modifikovaných zeolitech. Na následujících stránkách bude popsána teoretická a experimentální část výzkumu pro testování katalytické aktivity Fe zeolitů.

II. Teoretická část

V této kapitole budou blíže specifikovány teoretické základy popisu struktur používaných matric pro katalyzátory (zeolity), kinetického popisu heterogenní katalyzované reakce (stabilita, aktivita, selektivita) a použitých charakterizačních metod (EPR, UV-Vis) pro studium Fe iontů a jejich stavu.

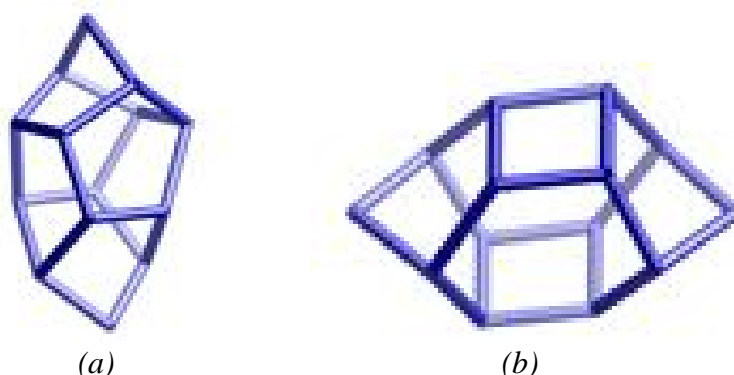
II.1 Zeolity [19]

Zeolity jsou přírodní či syntetické vysoce uspořádané krystalické hlinitokřemičitany s přesně definovanou kanálovou strukturou. Stavebními kameny jsou siloxanové tetraedry $[\text{SiO}_4]$, jež jsou spojeny kyslíkovým iontem O^{2-} (obr. II.1). Některé ze skupin $[\text{SiO}_4]$ mohou být nahrazeny alumoxanovými skupinami $[\text{AlO}_4]$. Vlivem této náhrady dochází k porušení elektroneutrálnosti a krystalová mřížka získá záporný náboj, který musí být kompenzován přítomností kationtů alkalických kovů (Na, Li, K, Cs), kovů alkalických zemin (Ca, Mg, Ba, Sr) a v případě kyselých forem zeolitů protony H^+ . Tyto kationty lze vyměňovat i za jiné kationty vlivem slabé vazby s zeolitovou strukturou. Prostorové uspořádání tetraedrů $[\text{SiO}_4]$ vytváří složitou trojrozměrnou síť kanálů s přesně definovanými rozměry a tvary. Velikosti vstupních oken do kanálů se pohybují v rozmezí od 3 do 10 Å v závislosti na typu struktury a na typu kationtu kompenzujícího náboj. Právě tato velikost vymezuje molekuly, jež mohou difundovat do struktury zeolitu. Z tohoto důvodu se zeolity řadí mezi molekulová síta.



Obrázek II.1 - Čtyřhran zeolitu – atom křemíku na němž jsou navázány kyslíky. Atomy kyslíku tvoří molekulární mosty a spojují elementární čtyřstěny do složitějších útvarů.

První zeolit byl popsán v roce 1756, švédským mineralogem Alexem Frederikem Cronstedtem. Přírodní zeolity je možno nalézt v sopečných horninách, ale pro komerční využití nemají dostatečnou čistotu, protože většinou obsahují další minerály, kovy, či jiné zeolity. Díky omezené využitelnosti přírodních zeolitů se v polovině 20. století pozornost přesunula na výzkum syntézy zeolitů. V 50. let minulého století se R.M. Miltonovi podařilo syntetizovat zeolity typu X a A, kteří mají vysoký obsah hliníku. Později prof. Brecke připravil průmyslově významný zeolit, typu Y (poměr Si/Al od 1,5 do 3), který je hojně využíván pro katalytické účely, jako je krakování uhlovodíků a izomerace. Ke konci 60. let a na začátku let 70. byla pozornost v přípravě směřována k zeolitů s vysokým obsahem křemíku. Argauer a Landolt v roce 1972 úspěšně syntetizovali zeolit ZSM-5 (obr. II.2 a) a následně byly popsány zeolity ZSM-11, ZSM-12 (obr. II.2 b), ZSM-21, a ZSM-34. Jde o molekulová síta s poměrem Si/Al v rozmezí od 10 do 100 či dokonce vyšším. Tyto materiály (ZSM-5,11,12,21,34) se vyznačovaly homogenním charakterem povrchu, silnější adsorpcí málo polárních organických látek a nízkou interakcí s vodou a jinými polárními látkami.

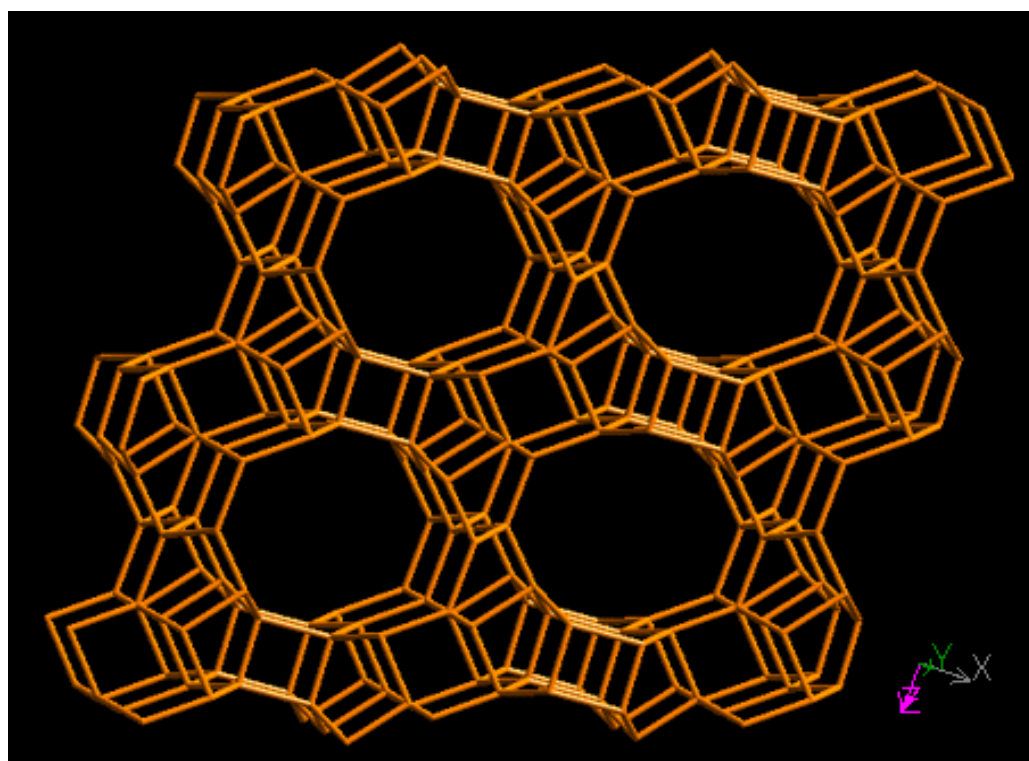


Obrázek II.2- Stavební jednotky ZSM-5 (MFI) (a) a ZSM-12 (MTW) (b) [53]

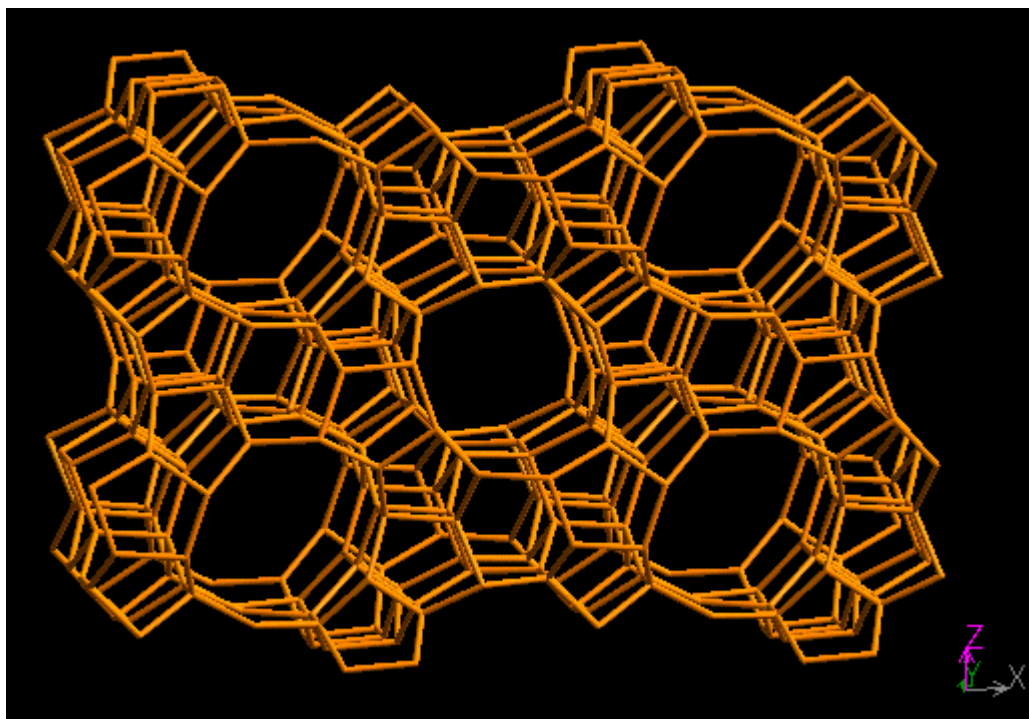
Jak postupoval vývoj, syntetizovaných zeolitů přibývalo a bylo nutné zavést jednotnou nomenklaturu. V roce 1978 komise pro názvosloví zeolitů (IUPAC Commission on Zeolite Nomenclature) určila pravidla pojmenovávání zeolitů. Podle tohoto pravidla se zeolity označují třemi velkými římskými písmeny, žádné jiné znaky či číslice se nepoužívají. Tím zeolit ZSM-12 získal nové označení MTW a zeolit ZSM-5 označení MFI. Struktura s označením a propozicemi zeolitů je znázorněna v tab. II.1. V této diplomové práci byly využity struktury MFI a MTW (obr. II.3 , II.4) [53].

Tabulka II.1 – Přehled několika zeolitů a jejich propozic

Zeolit	Strukturní kód	Typ kanálů	Velikost pórů [Å]
Beta	BEA	12	7,6 x 6,4
Chabasit	CHA	8	3,8 x 3,8
Zeolit Y	FAU	12	7,4
Ferrierit	FER	10	4,2 x 5,4
Gmelinit	GME	12	12
Zeolit A	LTA	8	4,1
Zeolit L	LTL	12	7,1
ZSM-11	MEL	10	5,3 x 5,4
ZSM-5	MFI	10	5,3 x 5,6
ZSM-23	MTT	10	4,5 x 5,2
ZSM-12	MTW	12	5,5 x 5,9
ZSM-22	MWW	10	5,5 x 4,0



Obrázek II.3- Prostorová struktura MTW zeolitu



Obrázek II.4- Prostorová struktura MFI zeolitu

Díky svým vlastnostem našly zeolity široké komerční uplatnění. V pracích prášcích nahradily ekologicky škodlivé polyfosfáty. Díky své schopnosti zadržovat draselné ionty se přidávají do hnojiv, aby se složky hnojiv uvolňovaly postupně. V potravinářství se zeolitů využívá k čištění tekutin (oleje, pivo, víno). V oblasti životního prostředí se adsorpčních vlastností využívá ke snižování obsahu par rtuti, oxidu dusíku a síry. Přírodní zeolity, kupříkladu zeolit chabazit a mordenit, se uplatňují v jaderné chemii (slouží k odstranění radioizotopů stroncia a cesia z odpadních vod). Jako katalyzátory se využívají zeolity při zpracování ropy, při separaci xylenu, olefinů atd. Zeolity Y modifikované ceriem či lanthanem se používají při krakování ropy (FCC process – fluid catalytic cracking). Zeolit H-ZSM-5 se používá v procesu MTG (methanol to gasoline), kdy methanol získaný ze zemního plynu či uhlí je převeden na vysoce kvalitní benzín. Jiný způsob přípravy p-xylenu využívá ZSM5 zeolitu a jeho tvarové selektivity na produkty. Jak adsorpčních tak i katalytických vlastností zeolitů je využito v procesu zvyšování oktanového čísla benzínu nazvaném TIP (total isomerization process).

II.2 Metody charakterizace

V souvislosti se studovanými materiály v této diplomové práci byly použity dostupné charakterizační metody. Byla využita kombinace spekter EPR (ESR) a UV-Vis. Pro pochopení metod budou obě metody blíže přiblíženy a budou popsány i charakteristické projevy různých druhů železa v zeolitech.

II.2.1 Elektronová paramagnetická rezonance (EPR)

Jednou z metod pro charakterizaci zeolitů je elektronová paramagnetická (spinová) rezonance – EPR. Základem EPR je interakce spinů nepárových elektronů s vnějším magnetickým polem, čili látky vykazující nenulový výsledný spin. Takovýto nepárový elektron je charakterizován spinovým kvantovým číslem $s = 1/2$ a tedy lze u něj definovat magnetický moment

$$\mu_e = -g_e \cdot \beta_e \cdot S \quad (\text{II.1})$$

kde $g_e = 2,0023$, elektronový g -faktor, $\beta = 9,42 \cdot 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$ je Bohrov magneton elektronu a S je bezrozměrný vektor elektronového spinu. Při působení vnějšího magnetického pole dochází k Zeemanovu jevu. Poprvé byl tento jev pozorován Zeemanem (1897). V slabém magnetickém poli pozoroval Zeeman štěpení singletu na triplet, z historických důvodů se tedy tento případ označuje jako normální Zeemanův jev, častěji ale dochází ke štěpení na obecný multiplet, tzv. anomální Zeemanův jev. Rozdíl energií takto vzniklých hladin neboli velikost rozštěpení lze popsat vztahem

$$E = h \cdot \nu = g_e \cdot \mu_B \cdot B_0 \quad (\text{II.2})$$

kde g_e je faktor spin-orbitální interakce elektronu, μ_B jednotka magnetického momentu elektronu - Bohrov magneton, B_0 je indukce magnetického pole, h je Planckova konstanta a ν je frekvence elektromagnetického záření. Ze vztahu II.2 vyplývá, že silnější pole způsobí větší rozštěpení čar. Z uvedeného také vyplývá, že každá energetická hladina se rozpadá na celkem $2J + 1$ ekvidistantních hladin, které jsou symetricky rozloženy okolo původní hladiny. Pro popis možných energetických stavů je nutné zohlednit a započítat vliv spin-orbitalového párování a interakce orbitalů s magnetickým polem (Landého faktor). Čili místo $g_e = 2,00000$ se používá korigovaná hodnota $g_e = 2,00232$.

Výsledný signál může být ovlivněn několika dalšími interakcemi. Například s lokálními magnetickými poli vlivem nenulových jaderných spinů, s kvadrupólovými momenty jader způsobenými nesférickým rozložením náboje a nebo interakcí s nepárovými elektrony okolních atomů způsobující štěpení i bez účasti vnějšího magnetického pole.

Použití EPR pro popis Fe-zeolitů vedlo v literatuře k popisu několika charakteristických signálů (pásů) [54,55,56]. Signál o hodnotě $g = 4,3$ byl přiřazen izolovanému iontu Fe^{3+} v silné rhombické deformaci tetraedrální koordinace. Signál okolo $g = 5$ byl připisán také iontu Fe^{3+} , ale v oktaedrálních místech se silnou axiální deformací. Navíc byl rozeznatelný úzký a široký signál v $g = 2$. Tyto dva příspěvky k signálu v $g = 2$ vzešly z oxidových shluků o různé velikosti (široký a intenzivní signál) a z dobře izolovaných Fe^{3+} míst o vysoké symetrii, pro která rozlišení mezi tetraedrální a oktaedrální symetrií nebylo možná (méně intenzivní a úzký signál) [57]. V EPR spektrech kalcinovaných Fe-silikátů byl signál $g = 4,3$ dominantní a navíc signály okolo $g = 8,76$ s malou amplitudou byly pozorovány u vzorků s obsahem železa vyšším než 1000 ppm. Toto je ve shodě s výsledky UV-vis spektroskopie, kde jen signály 215 a 249 nm byly detekovány u kalcinovaných vzorků s malým ramenem v 275 nm u Fe-silikátů s vyšším obsahem železa ukazující přítomnost téměř výlučně izolovaných Fe částic. Před-úprava vzorků vodní párou při 823 K vedla k vymizení původních signálů $g = 4,3$ a $8,76$, ale zároveň byly detekovány nové signály s $g = 7,6$; $5,2$ a $2,06$, kde intenzita širokého signálu $g = 2,06$ se zvyšovala s obsahem Fe, ale u 1000 ppm nebyl tento signál pozorován. Pro lepší charakterizaci je EPR spektroskopie kombinována s výsledky UV-Vis spektroskopie.

II.2.2 UV-Vis

DR UV-VIS (difúzní reflektance) je využívána hlavně k určení symetrie a koordinačních uspořádání částic nebo k určení oxidačního čísla přechodových kovů. Tato metoda, určená především pro měření pevných práškových vzorků a je založena na měření záření odraženého od povrchu vzorku. Odražené záření je složeno z beze změny od povrchu odraženého záření a z rozptýleného záření. Druhý typ záření (rozptýlené) vzniká vlivem několikanásobného lomu, odrazu a adsorpce záření uvnitř vzorku. Moderní spektroskopy minimalizují odražené záření a zavádí se termín „reflektance“, jež vyjadřuje intenzitu absorbovaného záření.

Vyhodnocení hustot difúzního odrazu je založeno na teorii Kubelky a Munka a intenzita absorbovaného záření se vyjadřuje v tzv. Kubelkových-Munkových jednotkách R

$$R = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 \cdot R_\infty} = \frac{2,303\varepsilon \cdot c}{s} \quad (\text{II.3})$$

kde R_∞ je absolutní odraz definovaný jako $R_\infty = J/I_0$ (J – celkový zářivý tok odražený od povrchu, na nějž dopadl zářivý tok intenzity I_0), ε je molární absorpční koeficient, c je koncentrace absorbující látky ve vzorku a s je koeficient rozptylu. Jestliže nelze změřit u vzorku absolutní odraz používá se relativní odraz R'_∞ , vztažený k referenčnímu standardu (př. BaSO_4): $R'_\infty = R_\infty(\text{vzorek}) / R_\infty(\text{standard})$. Negativem této techniky je velká šířka a překryv jednotlivých signálů (UV-Vis absorpčních pásů), což může vést ke zkreslení ve spektrech. Navíc při zkoumání vlhkých vzorků může dojít k výrazným změnám koordinace díky adsorpci vody na zkoumané kationty, což také změni výsledné spektrum a proto se kupříkladu měří vzorky po předešlé evakuaci za vyšších teplot vedoucí k dehydrataci materiálů.

U Fe-zeolitů jsou důležité vlnové délky jenž charakterizují výskyt oxidačních stavů železa [58]. Dle literatury lze pozorovat u iontů Fe^{3+} d-d přechody spadají do oblasti 350-550 nm. Nicméně tyto přechody jsou extrémně slabé, proto se ve spektrech soustředilo na charge přechody, kde izolované ionty Fe^{3+} spadají do oblasti 200 - 300 nm. Přičemž 215 a 249 nm odpovídá tetraedrální koordinaci železa a 275 nm je připisáno oktaedrální koordinaci. Dále je obecně dáno, že rostoucí počet vazeb Fe-O-Fe vede k posunu k vyšším vlnovým délkám a tudíž oblast 300 - 450 nm je přiřazena oligomerním shlukům uvnitř zeolitových pórů a nad 450 nm je oblast Fe_2O_3 . Na základě tohoto přiřazení byly u kalcinovaných Fe- katalyzátorů pozorované pouze izolované ionty Fe^{3+} hlavně v tetraedrální koordinaci a intenzita spektra na vlnové délce 275 nm byla velmi nízká. Aktivace Fe - katalyzátoru v proudu vodní páry v 873 K vedla k vyjmutí Fe iontů do mimomřížkových poloh hydrolyzou Si-O-Fe vazeb, což se odrazilo ve zvýšené intenzitě spektra ve vyšších vlnových délkách a klesající intenzitou v 215 a 249 nm. Tento proces vedl k tvoření různých druhů železa, včetně izolovaných iontů a oligomerních částic. Se stoupajícím obsahem železa se populace oligomerních shluků zvyšovala [57].

II.3 Heterogenní katalýza

Obecně je heterogenně katalyzovanou reakcí nazývána reakce plynných nebo kapalných složek ovlivněných katalyzátorem v jiné fázi. Nejčastěji užívanou kombinací je reakce plynných látek na tuhém katalyzátoru. K popisu daného katalytického systému je potřeba charakterizovat několik důležitých parametrů jako je aktivita, selektivita a životnost katalyzátorů. U katalyzátorů s velkým vnitřním povrchem (zeolity) probíhá reakce jak na vnějším fázovém rozhraní, tak na vnitřních stěnách pórů katalyzátoru. Celková reakce je potom souhrnem dílčích reakcí na povrchu, přenosu hmoty výchozích látek do vnitřních prostor katalyzátoru a přenosu hmoty produktů do okolního prostředí [59].

Reakce v plynné fázi na tuhém katalyzátoru v pevném loži je rozdělena na vnější difúzi látek k povrchu katalyzátoru, vnitřní difúzi výchozích látek z povrchu katalyzátoru k aktivním centřům uvnitř pórů katalyzátoru, adsorpci výchozích látek na aktivních centrech katalyzátoru, reakci naadsorbovaných molekul na aktivních centrech katalyzátoru, desorpci produktů z aktivních center katalyzátoru, vnitřní difúzi produktů z pórů katalyzátoru k povrchu a nakonec vnější difúzi produktů z povrchu katalyzátoru do objemu systému.

Celková rychlost katalyzované reakce přitom závisí na rychlostech jednotlivých kroků, ale bývá limitována nejpomalejším z nich. Pro jednoduchost bylo do kinetiky heterogenních reakcí zavedeno několik zjednodušujících předpokladů. Jedním z nich je aproximace ustáleného stavu, nebo-li Bodensteinův princip, který říká, že v ustáleném stavu se rychlosti dílčích reakcí v následné reakci rovnají a jsou shodné s celkovou reakční rychlostí. Dalším zjednodušením je konstantní koncentrace energeticky rovnocenných aktivních center v hmotnostní jednotce katalyzátoru. Velkým zjednodušením je předpoklad, že jeden z dílčích kroků určuje celkovou rychlost reakce, zatímco ostatní jsou v obou směrech rychlé a tudíž se u nich předpokládá rovnováha a výsledné rychlosti jsou konstantní.

Podle mechanismu celkového procesu, do něhož je zahrnuta vlastní katalytická reakce i difúzní stádia transportu látek, se rozlišují procesy probíhající v kinetické oblasti a procesy probíhající v oblasti vnější nebo vnitřní difúze. Pro studium kinetiky heterogenně katalytických reakcí je nutno vyloučit vliv transportu hmoty, aby se studované procesy probíhaly v kinetické oblasti. Vliv vnější difúze lze potlačit dostatečně vysokým průtokem plynné reakční směsi a vliv vnitřní difúze je zanedbatelný, jestliže jsou částice katalyzátoru dostatečně malé.

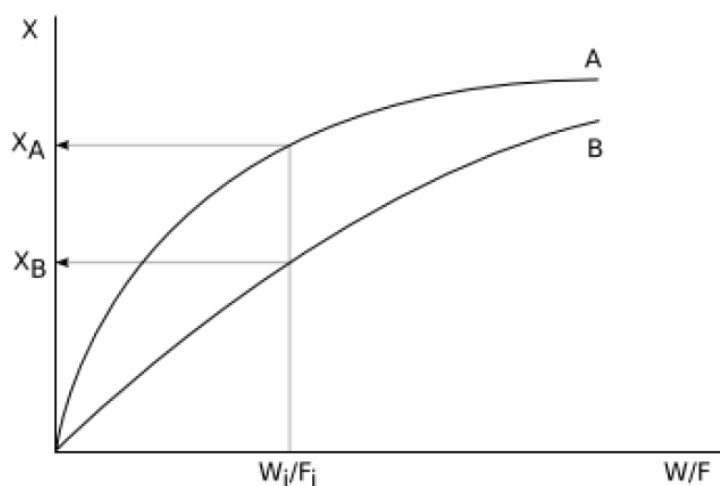
Pro posuzování vlastností katalyzátorů byly stanoveny klíčové ukazatele - Aktivita a Stabilita. Pro charakterizaci aktivity slouží konverze, selektivita a výtěžek. Pro popis chování katalyzátorů v závislosti na čase a reakčních podmínkách slouží stabilita. V následujících kapitolkách nadefinujeme a představíme trochu blíže tyto ukazatele.

II.3.1 Katalytická aktivita

Jeden z používaných faktorů pro popsání aktivity katalyzátoru a i pro následné srovnání s jinými slouží konverze. Jde o bezrozměrnou veličinu vyjadřující kolik dané reakční komponenty (i) zreagovalo a je definována vztahem

$$X_i = \left(1 - \frac{a_i \cdot n_i}{\left(\sum a_j \cdot n_j \right) + a_i \cdot n_i} \right) \cdot 100 = \frac{a_i \cdot (n_{i0} - n_i)}{a_i \cdot n_{i0}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (\text{II.4})$$

kde n_{i0} je počáteční látkové množství výchozí látky v daném objemu reakční směsi, n_i je látkové množství výchozí látky v daném objemu reakční směsi na výstupu z reaktoru, n_j je látkové množství produktu, a_i je stechiometrický koeficient daného prvku ve výchozí látce, a_j je stechiometrický koeficient v produktu. Na obr. II.5 je ukázáno možné srovnání katalyzátorů dle konverzí při zvolených podmínkách.



Obrázek II.5 - Hodnocení katalyzátoru na základě dosažených konverzí při zvolených podmínkách [19]

Dalším ukazatelem sloužícím k charakterizaci aktivity je veličina zvaná selektivita. Vlivem komplexních chemických heterogenně katalyzovaných reakcí probíhá v reaktoru celá řada simultánních následných i bočných reakcí vedoucích k celé řadě produktů. Vlivem vzniku většího počtu produktů se komplikuje separace a navíc v případě vzniku nežádoucích produktů vyvstává problém s likvidací a nebo využitím těchto odpadů. Bohužel vlivem vzniku nežádoucích produktů se ztrácí část výchozích látek a tím pádem rostou i náklady na výrobu. Vzhledem k tomu, že je v současné době kladen vysoký důraz na ekonomické a ekologické aspekty chemických výrob, stává se selektivita (S_j) důležitým parametrem. Selektivita udává poměr množství vzniklého žádaného produktu k množství spotřebované výchozí látky vzhledem ke stechiometrii

$$S_j = \frac{a_j \cdot n_j}{a_i \cdot (n_{i0} - n_i)} \cdot 100 = \frac{a_j \cdot n_j}{\sum a_j \cdot n_j} \cdot 100 \quad [\%] \quad (\text{II.5})$$

kde n_{i0} je počáteční látkové množství výchozí látky v daném objemu reakční směsi, n_i je látkové množství výchozí látky v daném objemu reakční směsi na výstupu z reaktoru, n_j je látkové množství produktu, a_i je stechiometrický koeficient daného prvku ve výchozí látce, a_j je stechiometrický koeficient v produktu

Se selektivitou a konverzí velmi úzce souvisí výtěžek (Y_j) produktu, který je definován následujícím vztahem a vyjadřuje procentické množství výchozí látky převedené na žádaný produkt

$$Y_j = \frac{a_j \cdot n_j}{a_i \cdot n_i} \cdot 100 = S_j \cdot X_i \cdot 100 \quad [\%] \quad (\text{II.6})$$

kde a_i , a_j jsou stechiometrické koeficienty výchozích látek, resp. produktů a n_{i0}, n_j jsou látková množství výchozích látek, resp. produktů [19].

II.3.2. Stabilita

Chemická stabilita vyjadřuje, jak se s časem mění složení či chemické vlastnosti katalyzátoru. Heterogenní katalyzátor se v průběhu používání může často měnit. Projevem těchto změn jsou obvykle změny selektivity a hlavně aktivity katalyzátoru. Stabilita určuje samozřejmě také životnost katalyzátoru při použití v průmyslovém měřítku. Může docházet jak ke snižování, tak i ke zvyšování aktivity. Zvyšování aktivity katalyzátoru může být

způsobeno např. tím, že při reakci stále dochází k úpravě katalyzátoru a tak se mohou například vytvářet nová aktivní centra. Na druhou stranu snižování aktivity s časem je častěji se vyskytující děj. Příčinou snížení může být koksování povrchu katalyzátoru, přítomnost katalytických jedů blokující aktivní centra a nebo i spékání katalyzátoru a tím snižování specifického povrchu. Samozřejmě vlivem snížení aktivity dochází i k poklesu produktivity, často také ke snížení selektivity a tudíž je velmi často nutná regenerace katalyzátoru. V průmyslu je problém deaktivace často řešen výstavbou dvou shodných reaktorů, přičemž v jednom se provádí daná výroba a v druhém se regeneruje katalyzátor. Při regeneracích katalyzátoru se už nedosahuje takových aktivit, jaké byly při použití čerstvého katalyzátoru a tedy když již regenerace není ekonomicky výhodná, je třeba katalyzátor vyměnit za nový. Pokud je deaktivace děj ireversibilní, je také nutné katalyzátor vyměnit.

Pro charakterizaci aktivity katalyzátoru na čase se uvažuje čas, po kterou je využíván katalyzátor v reakci. Jinak řečeno to znamená doba po kterou byl katalyzátor v kontaktu s reakční směsí, nebo-li TOS (**t**ime **o**n **s**tream). Je ovšem potřeba rozlišit TOS a tzv. kontaktní čas (contact time = prostorový čas) který určuje po jakou dobu je daný element reakční směsi v kontaktu s katalyzátorem. V této diplomové práci bylo pracováno v reaktoru s pístovým tokem, kde je za dané navážky katalyzátoru a průtoku reakční směsi prostorový čas stále stejný (obvykle zlomky až jednotky sekund), zatímco TOS neustále narůstá.

II.4 Reaktor s pístovým tokem

Pro zkoumání katalytické aktivity vzorků byl využíván křemenný reaktor s pístovým tokem. Jde o jeden z idealizovaných modelů používaných pro popis reaktorů (Obr. II.6). Předpokládá se stejná rychlost částic pohybujících se v rovnoběžných proudnicích skrz reaktor a zároveň složení reakční směsi se podél reaktoru s časem nemění, nebo-li v příčných řezech kolmých na směr toku je složení v daném čase konstantní a transport látky v reakční směsi probíhá jen konvekcí. Při probíhající chemické reakci nedochází k akumulaci nezreagované výchozí látky díky vysoké průtokové rychlosti a tudíž lze předpokládat ustálený stav v reaktoru. Pro úplnou ideální představu reaktoru s pístovým tokem by měl být poměr délky reaktoru a jeho průměru velký. A také reakční směs by neměla být příliš viskózní a v reaktoru by nemělo docházet k velkým teplotním gradientům [60].

Látková bilance se provádí s ohledem na klíčovou složku, to znamená na látku, které je v reakci vzhledem ke stechiometrii nejméně. Látková bilance se provádí na základě následujícího schématu

$$vstup + vznik = výstup + akumulace \quad (II.7)$$

V důsledku spojitě změny složení směsi a reakční teploty ve směsi, lze za bilanční systém zvolit diferenciální objemový element dV a diferenciální časový interval dt . Látkovou bilanci pro reaktor s pístovým tokem lze vyjádřit následující rovnicí

$$n_A dt - v_A \bar{\xi}_V dV dt = (n_A + dn_A) dt + dc_A dV \quad (II.8)$$

kde n_A je látkové množství klíčové složky A, dn_A je jeho diferenciální změna ve zvoleném objemovém elementu dV za diferenciální časový interval dt , dc_A je diferenciální změna koncentrace klíčové složky A ve zvoleném elementu dV za diferenciální časový interval dt a $\bar{\xi}_V$ ($\overline{r.r.}$) je rychlost reakce. Bylo řečeno, že reaktor je v ustáleném stavu, když akumulací člen ($dc_A dV$) je roven nule. Jestliže u klíčové složky A zavedeme konverzi (X_A [%]) definovanou

$$X_A = \frac{(n_{A0} - n_A)}{n_{A0}} \quad (II.9)$$

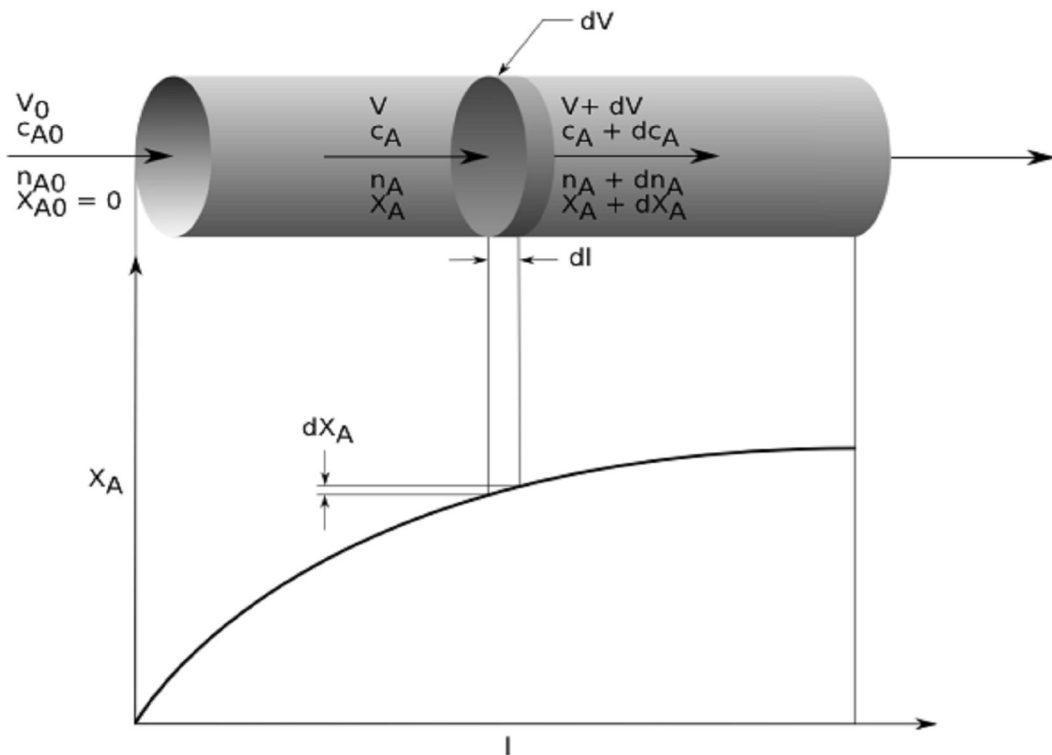
kde n_{A0} [mol/s] je rychlost nástřiku sledované látky A, n_A [mol/s] aktuální rychlost látky A v daném místě v reaktoru a upravíme rovnici II.8 dostaneme vztah pro rychlost reakce

$$\overline{r.r.} = -\frac{1}{v_A} \frac{dX_A}{d\left(\frac{V}{n_{A0}}\right)} \quad (II.10)$$

V současnosti se používá rychlost reakce vztažená na hmotnost katalyzátoru [kg]. Následně rozměr rychlosti reakce má tvar [mol/kg.s]. V reakcích v plynné fázi je možné nahradit n_{A0} objemovou rychlostí klíčové složky F_{A0} [m³/s]. Rychlostní konstanta reakce je dle Arrheniova vztahu, jež vyjadřuje teplotní závislost rychlostní konstanty, definována následovně

$$k = A.e^{\frac{E_A}{RT}} \quad (II.11)$$

kde A je frekvenční faktor a je normálně rozkládán na součin $P \cdot Z$, kde Z je srážkový faktor a P značí stérický faktor, T je teplota reakce [K] a R je univerzální plynová konstanta [J/mol.K]. Symbol E_A [J/mol] označuje aktivační energii. Název srážkového faktoru je odvozen od představy, že k reakci může dojít pouze dojde-li k tzv. účinné srážce, takže počet srážek molekul za jednotku času je úměrný reakční rychlosti a rychlostní konstantě. K účinné srážce a tím i k reakci může dojít pouze tehdy, pokud molekuly disponují dostatečnou energií. Tato energie musí přesahovat hodnotu aktivační energie reakce. K účinné srážce však musí být splněna také další podmínka. Molekuly musí být vhodně orientovány, odtud název pro veličinu P - stérický faktor. Pro vypočtení aktivační energie lze použít zlogaritmovaný tvar rovnice (II.11), kterému odpovídá lineární průběh a směrnice představuje člen $(-E_A/R)$.



Obrázek II.6 - Reaktor s pístovým tokem [19]

III. Experimentální část

III.1 Zkoumané materiály

V kapitole II.1 byly popsány zeolitové matrice a pro testování katalytické aktivity v této diplomové práci byly využity struktury MFI a MTW. Vzorky Fe-MTW-(1 až 3) a Fe-MFI-(3 a 5) byly syntetizovány Dr. Košovou-Kučerovou z Univerzity v Mnichově a zbytek studovaných MFI zeolitů (Fe-MFI-0,1,2,4) bylo připraveno Ing. F. Částkem.

Zeolity typu MTW s označením Fe-MTW-(1 až 3) byly připraveny shodným postupem, jediný rozdíl mezi jednotlivými vzorky spočíval v různé navážce $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Vzorky byly syntetizovány (konkrétně v případě Fe-MTW-2) podle následujícího postupu: 0,98 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ bylo rozpuštěno v 37,6 g destilované vody. Takto získaný roztok byl okyselen 2,8 g 96% kyseliny sírové. K roztoku bylo později za neustálého míchání přidáno 32,4 g křemičitanu sodného rozpuštěného v 37,6 g destilované vodě. Po přidavku křemičitanu okamžitě došlo k vytvoření silného gelu. Po 60 minutách bylo k gelu přidáno 11,52 g TEMABr obsaženém v 37,6 g destilované vody. Následujících 60 min probíhala homogenizace syntézního gelu. Krystalizace probíhala v 90 ml autoklávu bez míchání při teplotě 413 K po dobu 196 hod. Po syntéze se nechal autokláv zchladit na pokojovou teplotu. Poté byl vzorek zfiltrován, promyt destilovanou vodou a sušen při 373 K po dobu 5 hod. Takto získaný vzorek byl převeden do kyselé formy iontovou výměnou pomocí 1M roztoku NH_4NO_3 . Poté byl vzorek zfiltrován, promyt 2 l redestilované vody a sušen při 373 K [61].

Vzorky s označením Fe-MFI-(0,1,2,4) byly (konkrétně pro Fe-MFI-2 s obsahem železa okolo 2500 ppm) připraveni hydrotermální syntézou z gelu jehož molární složení bylo $1 \text{ SiO}_2 - 40 \text{ H}_2\text{O} - 0,084 \text{ Na}_2\text{O} - 0,08 \text{ TPABr} - 0,001 \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - 0,006 \text{ H}_3\text{PO}_4$. Primární zrání gel probíhalo bez míchání, po dobu 24 hod při 353 K. Syntéza dále probíhala v autoklávu po dobu 24 hod, bez míchání, při teplotě 443 K. Vzniklá tuhá fáze byla filtrována, promyta 2 l destilované vody a následně sušena při teplotě 393 K po dobu 2h. Pro odstranění templátu byl katalyzátor kalcinován v proudu vzduchu 6 hod při 798 K. Následovala iontová výměna do amonné formy pomocí 1 M vodního roztoku NH_4Cl . Vzorek byl míchán 2 hod při 353 K a poté zfiltrován, promyt a cca 2 hod sušen při teplotě 393 K.

Zbylý Fe-MFI-(3 a 5) byly syntetizovány následovně (konkrétně pro Fe-MTW-5): Molární složení syntetizovaného gelu bylo $1 \text{ SiO}_2-x \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3-0,4 \text{ TPAOH}-2,6 \text{ EtOH}-10 \text{ H}_2\text{O}$. Syntéza probíhala za neustálého míchání v autoklávu při teplotě 443 K. Vzniklá tuhá fáze byla filtrována, promyta destilovanou vodou a následně usušena. Pro odstranění templátu byl katalyzátor kalcinován v proudu vzduchu 8 hodin při 823 K. Přehled zkoumaných katalyzátorů byl pro přehlednost upraven do tabulky III.1.

Vzorky byly aktivovány reakční směsí a to následovně: 1 hodina v proudu kyslíku při 813 K s průtokem 10 ml/min a pak 3 hodiny v reakční směsi o složení 5 obj.% propanu, 5 obj.% oxidu dusného, 5 obj.% kyslíku, 5 obj.% amoniaku a zbytek (80 obj.%) tvořilo helium při 813 K. Tento způsob úpravy vzorku byl přijat na základě výsledků diplomové práce Ing. K. Raabové [19]. Pro katalytické měření i spektroskopické charakterizace byly vzorky granulovány na velikost zrn 0,25 - 0,5 mm.

Tabulka III.1- Přehled zkoumaných vzorků v amoxidaci propanu

Vzorek - Označení	navážka [mg]	Předpokládaný obsah Fe [ppm]
¹⁾ Fe-MFI-0	199,4	-
¹⁾ Fe-MFI-1	325	1 539
¹⁾ Fe-MFI-2	200,1	2 500
²⁾ Fe-MFI-3	176	2 842
¹⁾ Fe-MFI-4	120,4	4 155
²⁾ Fe-MFI-5	39	12 827
²⁾ Fe-MTW-1	42,2	11 854
²⁾ Fe-MTW-2	35,4	14 131
²⁾ Fe-MTW-3	26,2	17 866

1) připravil Ing. F. Částek

2) připravené Dr. G. Košovou-Kučerovou z Univerzity v Mnichově

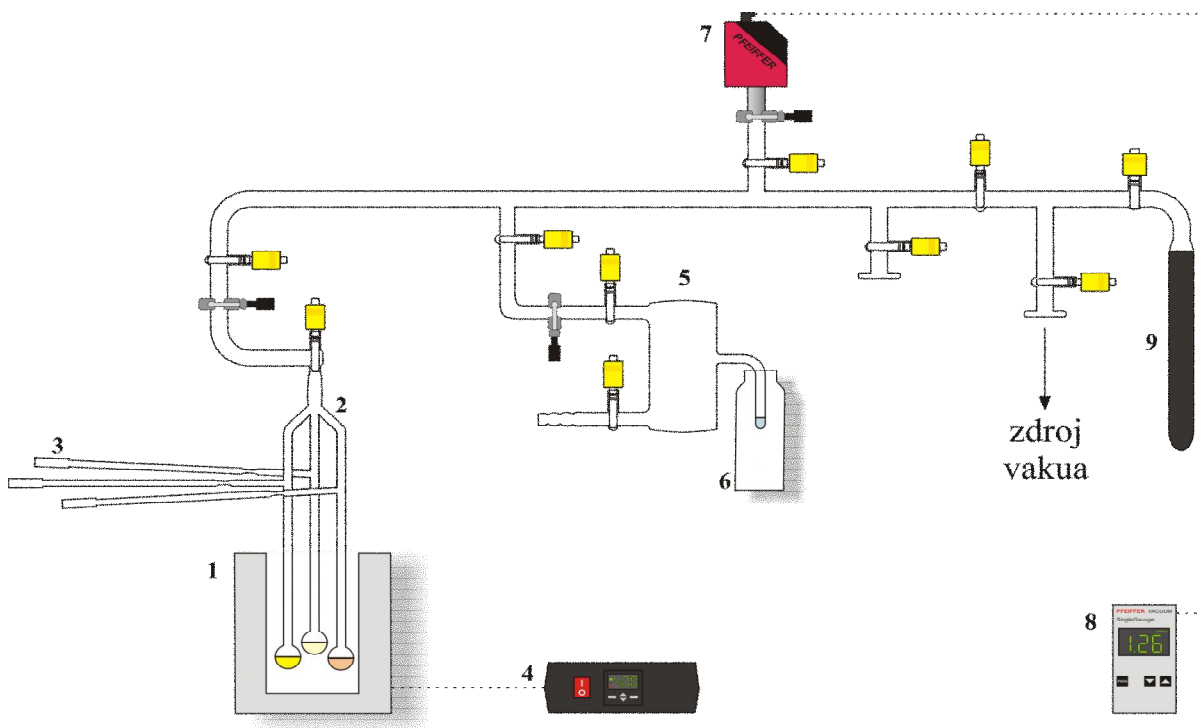
III.2 DR UV-Vis

UV-VIS difúzně reflektivní spektra hydratovaných granulovaných (0,25-0,50 mm) vzorků katalyzátorů byla změřena na GBS CINTRA 303 spektrometru opatřeným připojenou integrační koulí pokrytou vrstvičkou BaSO₄ jako referenčním materiálem. Spektra byla snímána v rozsahu vlnových délek 190-900 nm rychlostí skenování 100 nm.min⁻¹, skenovacím krokem 1 nm a šířkou štěrbinu 2 nm. Absorpční intenzita byla vyjádřena pomocí Kubelka-Munkovi rovnice (viz rovnice II.3). Získaná data byla zpracována pomocí programu Origin.

III.3 Elektronová paramagnetická rezonance (EPR)

EPR spektra byla měřena na EPR spektrometru (ERS-220, Německo) v oblasti X-pásů ($\lambda = 3,2$ cm) a byla zaznamenávána při laboratorní teplotě v oblasti magnetické indukce 23-523 mT. Frekvence pole byla 100 kHz, měření trvalo 30 min. Měření bylo provedeno Prof. Ing. Černoškem, CSc na katedře Obecné a Anorganické chemie, Fakulta Chemicko-technologická, Univerzita Pardubice. Pro EPR byly vzorky také dehydratovány.

Pro dehydrataci byla využívána evakuační linka (obr. III.1). Granulované vzorky katalyzátorů byly za vakua cca 0,7 mbar (70 Pa) dehydratovány v křemenném reaktoru ve dvou krocích: při 393 K po dobu 30 min (teplotní nárůst 278 K.min⁻¹ z laboratorní teploty 295 K) a poté při 723 K po dobu 4 hodin (nárůst teploty rychlostí 278 K.min⁻¹ ze 393 K). Při 393 K byl napuštěn kyslík, který byl následně odsán a hned znovu napuštěn při 723 K a následně před snížením teploty na pokojovou teplotu byl znovu odsán pomocí rotační pumpy. Následně bylo pomocí prudce zchlazeného uhlí tekutým dusíkem dosaženo vakua (cca 70 Pa). Po této proceduře byla zaručena kompletní dehydratace i oxidace vzorků. Následovně se reaktor se vzorky nechal zchladit na laboratorní teplotu a vzorky byly za vakua přesypány do optické kyvety spojené s reaktorem a následně byly kyvety odtaveny.



Obrázek III.1- Schéma aparatury pro evakuaci a dehydrataci vzorků pro EPR; 1-pec, 2- Skleněné trojče se vzorky a květami ,3- květy pro UV-Vis či EPR, 4- Regulátor pece, 5- „myš“ pro kyslík(na oxidaci), 6- termoska s tekutým dusíkem, 7- tlaková měrka, 8- ukazatel tlaku, 9- aktivní uhlí

III.4 Postup při studování katalytické aktivity

Pro zjištění katalytické aktivity katalyzátorů byla použita průtoková aparatura s trubkovým reaktorem s pístovým tokem a s chromatografickou analýzou plynné reakční směsi. První část aparatury byla tvořena tlakovými nádobami s reakčními plyny a regulátory průtoku, druhá část temperovaným boxem a pecí s reaktorem a třetí, analytická část, se skládala z dvou plynových chromatografů (viz obr. III.2.)

Reakčními plyny byly propan, kyslík, oxid dusný, amoniak a jako inertní plyn sloužilo helium. Celkový průtok činil 100 ml/min. Pro oxidaci se používal kyslík a/nebo oxid dusný na základě předchozích studií s amoxidací propanu [1,19]. Studium vlivu změny koncentrace použitého reakčního plynu (kyslík, oxid dusný, propan, amoniak) na katalytické vlastnosti (selektivita na produkty, výtěžky produktů) bylo prováděno při 540 °C. Průtok reakční směsi byl 100 ml/min. Navážky pro standardní testování byly přizpůsobeny obsahu železa v jednotlivých vzorcích. Standardní reakční směs byla složena z 2,5 obj. % propanu, 5 obj. % amoniaku, 5 obj. % kyslíku a helium tvořilo 87,5 % a celkový průtok byl

100 ml/min. Průtoky jednotlivých plynů byly nastavovány a regulovány pomocí elektronických regulátorů průtoku značky Elmet. Odtud byly reakční plyny vedeny systémem kapilár tak, aby do temperovaného boxu již vstupovaly jako směs.

Temperovaný box obsahoval 3 šesticečné kohouty (obr. III.3), dávkovací smyčku o objemu 5 ml a navíc aby nedocházelo ke kondenzaci plynných složek byl box vyhříván na 393 K. Prvním kohoutem bylo voleno, zda bude analyzována reakční směs vstupující (IN) do reaktoru či z reaktoru vystupující (OUT), druhý kohout sloužil k dávkování dané směsi do chromatografu (BY, INS) a třetí kohout určoval chromatograf, na kterém bude analýza probíhat (jeden plynový chromatograf obsahoval kolonu plněnou molekulovým sítem (TCD2) optimalizovanou pro dělení permanentních plynů (O_2 , N_2 , CO , CH_4) za laboratorní teploty a druhý plynový chromatograf obsahoval kolonu na dělení uhlovodíků (Chrom 5)). Aby nekondenzovaly analyzované plyny před vstupem do chromatografu (Chrom 5), byla kapilára vedoucí z temperovaného boxu do chromatografu vyhřívána (393 K).

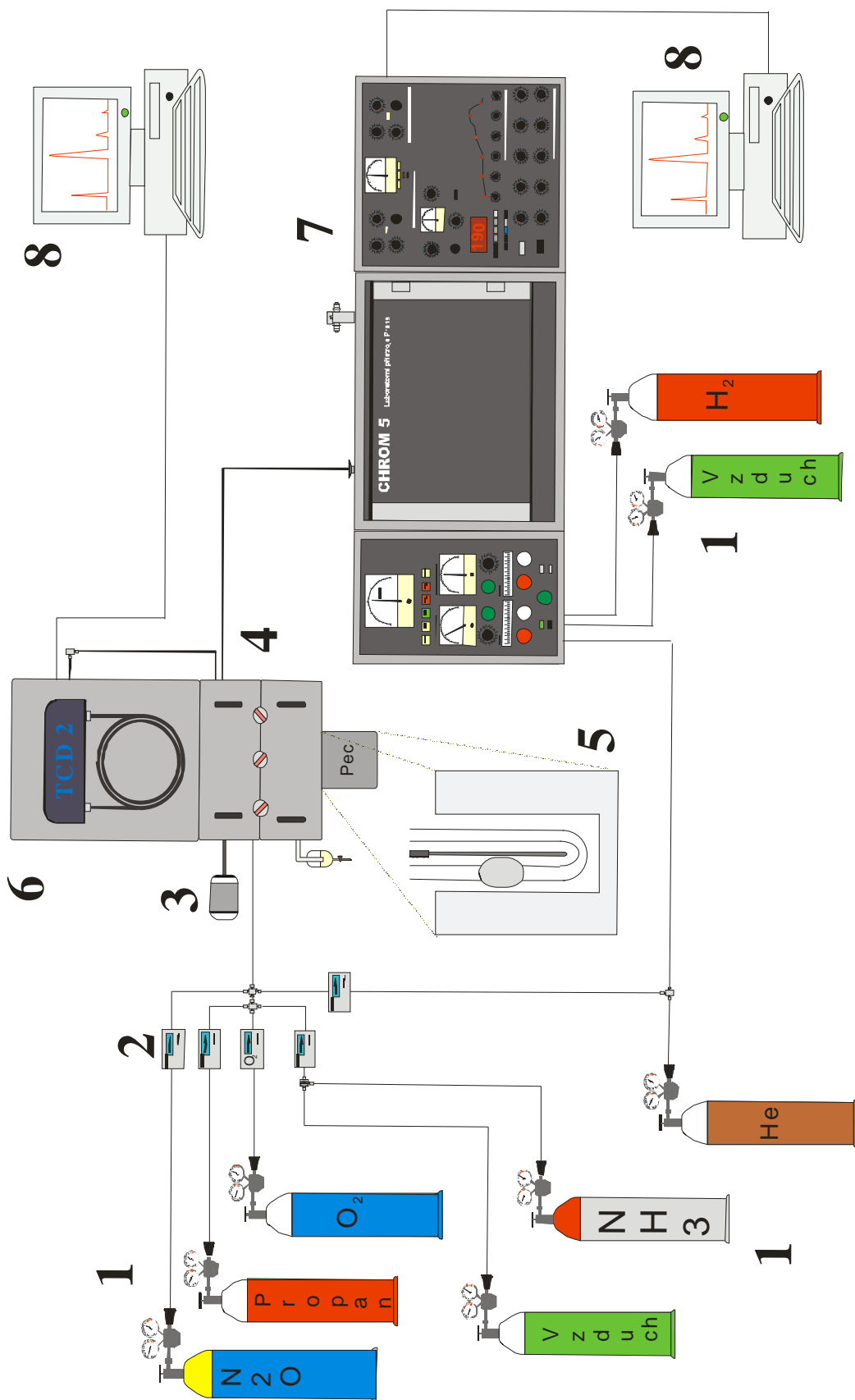
Pod temperovaným boxem byla umístěna odporová pec, která obsahovala skleněný či křemenný reaktor s pevným ložem a pístovým tokem (viz kapitola II.4). Pro standardní testy byla pec vyhřátá na 813 K. Navážka katalyzátoru byla volena dle obsahu železa v matrici. Velikost zrn katalyzátoru se pohybovala po granulaci v rozmezí 0,25 až 0,50 mm, což mělo důvod ve dosažení snížení tlakového spádu na katalytickém loži, snadnějšího přenosu hmoty díky snížení vnější difúze a konečně granulace vzorku umožnila převést katalyzátor do standardní formy bez ohledu na skutečnou velikost krystalů. Do lože katalyzátoru bylo ještě přidáno při testování aktivity některých vzorků cca 1 ml karbidu křemíku se stejnou velikostí zrn jako měli katalyzátory, aby byla zachována výška katalytického lože.

Třetí, analytickou část, tvořily dva plynové chromatografy. Použití více než jedné kolony bylo důsledkem široké škály produktů reakce (permanentní plyny, polární, nepolární látky). Dělení permanentních plynů (O_2 , N_2) bylo prováděno při pokojové teplotě na koloně obsahující molekulové síto 5A. Délka kolony byla 2500 mm a vnitřní průměr činil 3 mm. Detekce probíhala pouze pomocí TCD detektoru. Analýza byla zaznamenávána na samostatném počítači a následně vyhodnocena v programu Origin. Druhý plynový chromatograf, CHROM 5, obsahoval kolonu "CARPOK N 11" o délce 1200 mm, vnitřním průměru 3 mm a náplň tvořenou Porapakem N a Carboxenem 1000 (v poměru 1:1). Analýza na Chrom 5 byla vedena při teplotním programu s následujícím nastavením: 293 K (0 min) – 283 K/min – 463 K (32 min) – 283 K/min – 465 K (10 min).

K detekci na plynovém chromatografu CHROM 5 se využíval detektor tepelně vodivosti (TCD) a detektor plamenoionizační (FID). TCD detektor byl vyhříván na teplotu 473 K a vlákna byla žhavana proudem 100 mA. Plamen ve FID detektoru byl udržován proudem vzduchu o průtoku 500 ml/min a vodíku o průtoku 30 ml/min. Při práci byl průtok helia proudícího chromatografem nastaven na hodnotu 48 ml/min. Chromatogram byl zaznamenáván a vyhodnocován pomocí softwaru Clarity.

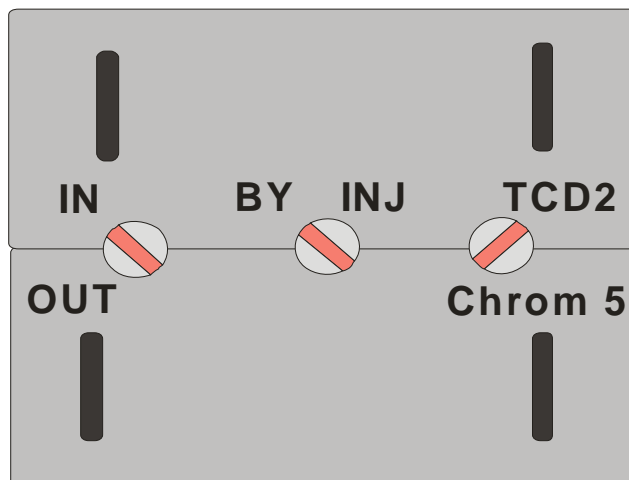
Testování vlivu reakční teploty bylo prováděno na vzorku Fe-MTW-3 při reakční teplotě měnící se v intervalu od 723 do 873 K. Navážka katalyzátoru byla 26,2 mg. Směs reakčních plynů se skládala z 2,5 obj. % propanu, 5 obj. % kyslíku, 5 obj. % amoniaku a 87,5obj.% helia. Průtok reakční směsi byl 100 ml/min. Obdobně se postupovalo při proměřování koncentračních závislostí ($T = 813$ K, $m = 26,2$ mg, 1,5-7,0 obj. % propan, 2,0-15,0 obj.% amoniak a 1,0-8,0 obj.% kyslík). Měřila-li se katalytická aktivita katalyzátoru Fe-MTW-3 v závislosti na čase, tedy na TOS, nechala se reakční směs reaktorem proudit po celou dobu měření.

Standardní test katalytické aktivity byl prováděn při konstantním obsahu železa u všech katalyzátorů (viz. navážky v tab. III.1) následovně: Odporová pec byla vyhřátá na teplotu 813 K při rychlosti nárůstu teploty 283 K/min. Současně reaktorem proudil kyslík o průtoku kolem 10 ml/min. Po dosažení 813 K se katalyzátor nechal cca 0,5 hod kalcinovat v proudu kyslíku. Následovalo puštění reakčních plynů do reaktoru v pořadí helium, kyslík a/nebo oxid dusný, amoniak a propan, přičemž po puštění propanu se začal počítat čas reakce (TOS). Přetlak naměřený v reaktoru se při testování katalytické aktivity pohyboval okolo 0,1-0,14 atm. (na tento přetlak bylo korigováno analyzované složení vstupní reakční směsi). Reakční směs se po dobu 10 min nechala proudit reaktorem, a poté se provedl nástřík do kolony obsahující molekulové síto. Po vypláchnutí smyček (2-3 minuty) byl proveden nástřík do chromatografu CHROM 5. Analýza výstupní reakční směsi se standardně prováděla v TOS = 50 min.



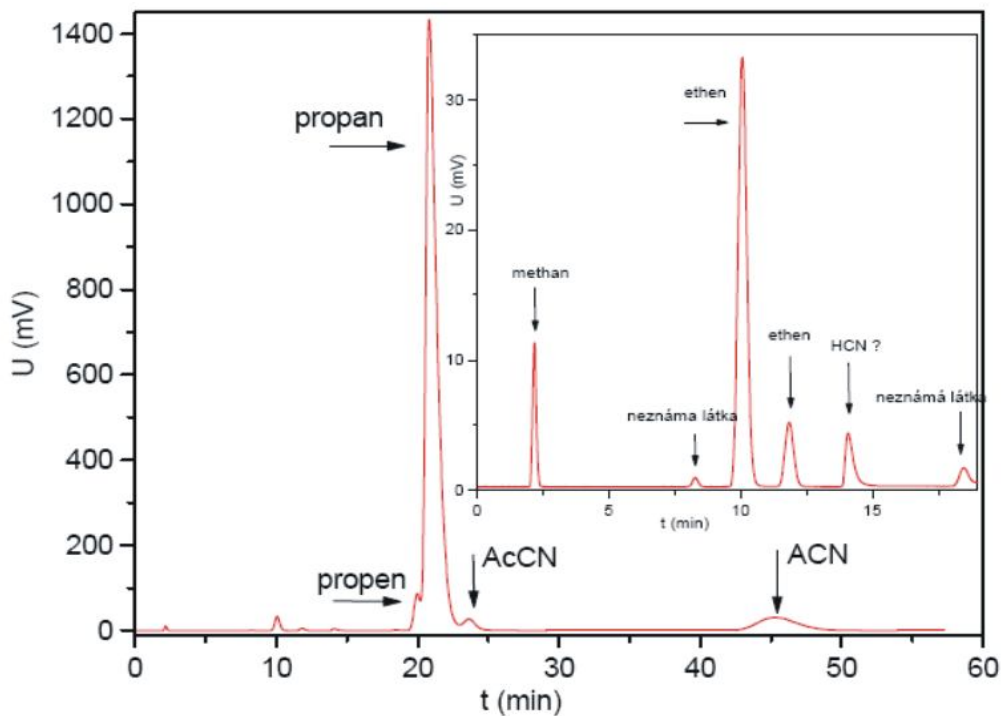
Obrázek III.2 - Schéma Aparatury

1- tlakové lahve s plyny, 2- regulátory průtoku, 3-motorek, 4- termostátovaný box se třemi šesticestnými ventily, 5-detail pece s reaktorem, 6- molekulové síto s TCD detektorem, 7- plynový chromatograf Chrom 5,8- PC pro zpracování dat

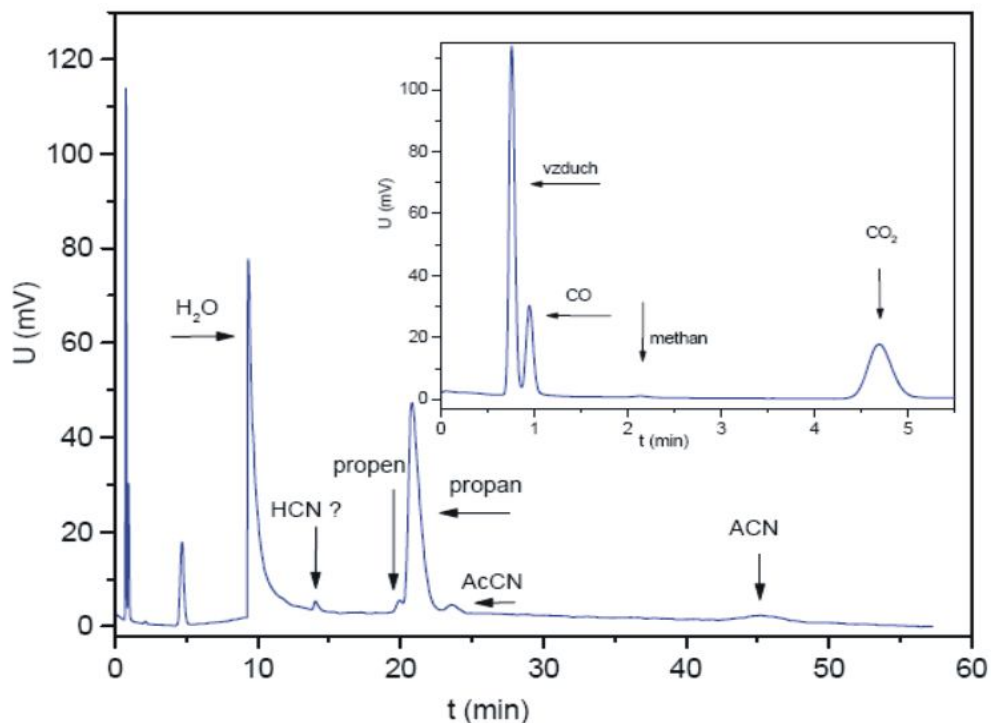


Obrázek III.3- Detail temperovaného boxu s třemi šesticestnými ventily

Typická výstupní reakční směs (viz obr. III.4 a III.5) obsahovala následující produkty: oxid uhelnatý, oxid uhličitý, methan, ethen, ethan, propen, propan, acetonitril a akrylonitril. Pomocí TCD detektoru umístěným v plynovém chromatografu CHROM 5 byly detekovány oxid uhelnatý, oxid uhličitý a nezreagovaný oxid dusný a amoniak. Pomocí FID detektoru byly odečítány methan, ethen, ethan, propen, propan, acetonitril a akrylonitril. Ve výstupní reakční směsi bylo zaznamenáváno stopové množství tří neznámých produktů amoxidace propanu, jejich retenční časy se pohybovaly kolem 8., 14. a 18. minuty. Žádný z těchto tří produktů se časově neshodoval s nakalibrovanými látkami, proto byly tyto produkty označeny jako neznámé látky. Látka s retenčním časem 14 min byla s největší pravděpodobností HCN, jenž nebyl vzhledem k bezpečnosti práce kalibrován.



Obrázek III.4- Typický chromatogram výstupu reakční směsi amoxidace propanu kyslíkem. Kolona „CARPOK N 11“ : 293K (0 min) – 283 K/min – 463 K (32 min) - 283 K/min – 465 K (10 min), plameno ionizační detektor



Obrázek III.5- Typický chromatogram výstupu reakční směsi amoxidace propanu kyslíkem. Kolona „CARPOK N 11“ : 293K (0 min) – 283 K/min – 463 K (32 min) - 283 K/min – 465 K (10 min), tepelně-vodivostní detektor

III.5 Použité chemikálie

Chemikálie:

dusičnan amonný	Lachema
karbid křemíku	Carborundum Electrite a.s. Benátky n.J.
kyselina mravenčí	Lach-Ner
kyselina sírová	Lach-Ner
methanol	Acros Organics

Plyny v tlakových lahvích:

amoniak	Technoplyn Linde Praha
helium	Technoplyn Linde Praha
kyslík	Technoplyn Linde Praha
oxid dusný	Technoplyn Linde Praha
oxid uhličitý	Technoplyn Linde Praha
propan	Technoplyn Linde Praha
vodík	Technoplyn Linde Praha
vzduch	Technoplyn Linde Praha

IV. Výsledky a Diskuse

V úvodní části této diplomové práce byl popsán vývoj a shrnuty výsledky studia amoxidace propanu na ACN na různých typech katalyzátorů. Nejnovějším studovaným systémem jsou zeolity s nízkými koncentracemi železa. Prvotní průzkumy zjistily, že zeolity modifikované železem jsou aktivní v amoxidaci propanu (s vysokou produktivitou ACN) a že aktiva katalyzátoru závisí na struktuře matrice, na množství železa v zeolitu (řádově v tisících ppm), na přítomnosti a koncentraci kyselých center (Al ve struktuře generuje kyselá centra katalyzující rozklad ACN) a na způsobu přípravy materiálu (pouze vložení Fe iontů do matrice během syntézy vedla úspěšně k přípravě aktivního materiálu) a způsobu předúpravy katalyzátoru (kalcinace v suchém O₂, hydrotermální kalcinace ve vodní páře nebo přímo v reakční směsi). Nejúčinnější metodou aktivace se ukázala být úprava přímo v reakční směsi jak publikovala Ing. K. Raabová ve své diplomové práci [19]

Tato diplomová práce navazuje na výše citovanou diplomovou práci K. Raabové. Jsou zde srovnávány katalytické aktivity MFI a MTW zeolitů předupravených dle postupu Ing. Raabové. Takto upravené vybrané materiály byly charakterizovány pomocí metod EPR a UV-Vis. Pro neaktivnější MTW materiál byla testována závislost na reakčních podmínkách (koncentrace výchozích látek, teplota, prostorový čas atd.). Výsledky byly rozděleny do dvou částí. V první části jsou srovnány výsledky amoxidace propanu při 813 K prováděné na Fe-MFI a Fe-MTW zeolitech, s různým obsahem železa, upravených v reakční směsi při 813 K.

Aby bylo možné srovnat katalytickou aktivitu jednotlivých vzorků lišící se řádově obsahem železa, byl v reaktoru udržován konstantní obsah železa (9 μmol Fe iontů) použitím rozdílných navážek katalyzátorů (viz. tab. IV.1). V první části jsou také shrnuty výsledky charakterizace vybraných katalyzátorů pomocí EPR a UV-Vis spektroskopie, jenž jsou prostředkem k náhledu na povahu částic železa v zeolitech. V druhé části této kapitoly jsou pak shrnuty výsledky amoxidace propanu na Fe-MTW-3 zeolitu (17 866 ppm Fe) v závislosti na čase, změnách koncentrací reakčních plynů a na teplotě, proto aby byly zjištěny optimální podmínky pro reakci.

IV.1 Srovnání katalytických vlastností Fe-MFI a Fe-MTW materiálů v amoxidaci propanu při 813 K v přítomnosti kyslíku

Podmínky měření standardního testu byly popsány v kapitole III.3. Reakční směs byla složená z 2,5 obj. % propanu, 5 obj. % amoniaku, 5 obj. % kyslíku a 87,5 obj. % helia, průtok byl 100 ml/min a reakční teplota 813 K. Navážka katalyzátoru byla stanovena v závislosti na koncentraci železa tak, aby obsah železa v reaktoru byl u všech testů stejný a roven hodnotě 9 μmol Fe iontů v reaktoru. I když studované typy Fe-zeolitů vykazují v amoxidaci propanu stabilní katalytické aktivity, jak bylo dokumentováno v literatuře [1,19], byly v této diplomové práci testy prováděny tak, aby byly katalytické aktivity všech katalyzátorů srovnávány ve stejném čase zatížení (TOS = 50 min). Výsledky katalytických testů všech studovaných katalyzátorů jak typu MFI tak MTW jsou shrnuty v Tabulce IV.1

Hlavními produkty studované reakce na obou typech katalyzátorů byl propen, acetonitril (AcCN), akrylonitril (ACN) a oxidy uhlíku (CO_x). Mimo to byly také detekovány stopy metanu, etanu, ethenu a HCN, ale jejich celková selektivita byla nižší než 3 %. Tabulka IV.1 shrnuje konverze výchozích látek, selektivity na hlavní produkty a výtěžky acetonitrilu (AcCN) a akrylonitrilu (ACN) v čase reakce TOS = 50 min. Posledním údajem v tabulce IV.1 je poměr výtěžků ACN ku AcCN. Tento údaj je důležitý z hlediska průmyslové aplikace, kde je kladen důraz na potlačení vzniku AcCN, jelikož není příliš žádaným produktem amoxidace propanu.

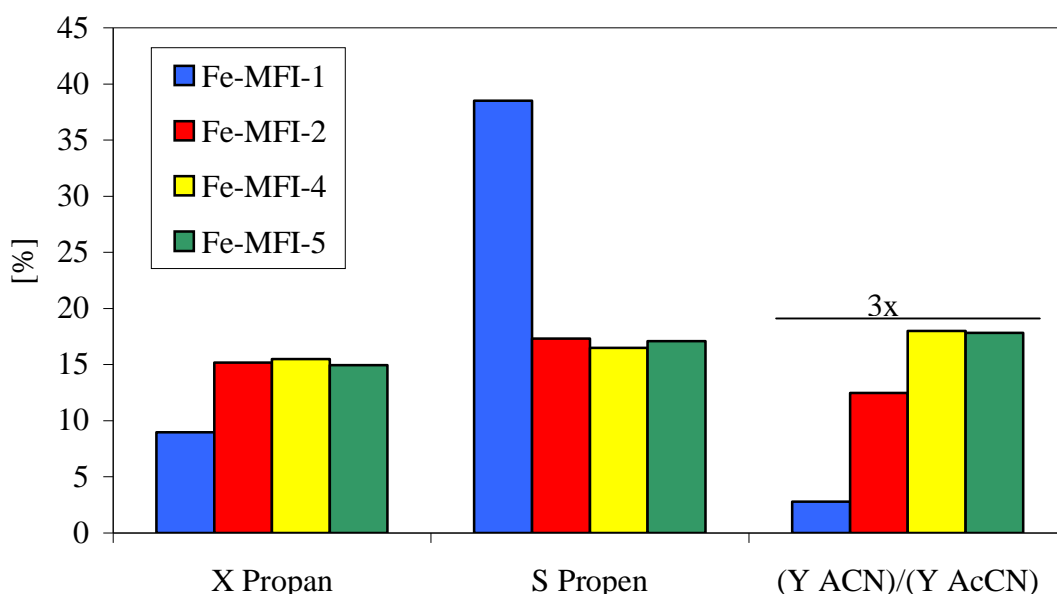
Jak je z tab. IV.1 patrné, závisí katalytické účinky jak na koncentraci železa tak i na typu zeolitové matrice. Nejprve se budeme zabývat výsledky získanými na MFI katalyzátorech. Železa prostý silikalit (koncentrace železa byla pod hodnotou 50 ppm, což je detekční limit pro stanovení obsahu železa pomocí XRF) vykazoval minimální katalytické aktivity (konverze propanu 2,3 %). Analyzovanými produkty reakce byly pouze propen a oxidy uhlíku, žádný ACN ani AcCN nebyly detekovány. Lze tedy říci, že vznik nitrilů je spojen s přítomností jistých typů Fe iontů. Malé množství propanu, které na silikalitu bez železa zreagovalo, lze připsat kyselé katalyzovaným reakcím silanolových OH skupin s uhlovodíkem. Tomu odpovídá i skladba produktů, které dominuje propen a jen malé množství CO a CO_2 . Suma selektivit analyzovaných produktů (75,4 %) se celkem výrazně liší od 100 %. Chybějící produkty jsou dle mého názoru povahy koksu a jiných uhlíkových usazenin vznikajících krakováním propanu za takto vysokých teplot v přítomnosti kyselých center.

Tabulka IV. 1 – Výsledky MFI a MTW s různým obsahem železa po aktivaci v reakční směsi , TOS = 50 min, T= 813 K,

F = 100 ml/min , reakční směs C₃H₈/O₂/NH₃ - 2,5/5/5 obj. % zbytek helium (87,5 obj. %)

Typ struktury		MFI					MTW		
Katalyzátor		Fe-MFI-0	Fe-MFI-1	Fe-MFI-2	Fe-MFI- 4	Fe-MFI- 5	Fe-MTW- 1	Fe-MTW- 2	Fe-MTW- 3
navážka [mg]		199,4	325	200,1	120,4	39	42,2	35,4	26,2
obsah Fe [ppm]		-	1539	2500	4155	12 827	11 854	14 131	17 866
Konverze [%]	Propan	4,2	9,0	15,2	15,5	15,0	6,0	17,6	21,6
	O ₂	16,2	35,8	59,4	61,3	68,6	22,3	67,5	84,8
	NH ₃	22,3	33,3	55,9	70,2	59,0	26,6	100,0	100,0
Selektivita [%]	Propen	57,9	38,5	17,3	16,5	17,1	80,0	43,1	29,6
	COx	17,6	18,4	33,1	39,7	43,2	6,0	32,2	45,2
	AcCN	-	9,3	8,6	5,8	5,1	1,1	2,9	1,9
	ACN	-	25,9	35,9	34,9	30,4	6,3	17,6	15,5
Výtěžek [%]	AcCN	-	0,83	1,31	0,87	0,76	0,07	0,5	0,4
	ACN	-	2,33	5,45	5,22	4,54	0,37	3,08	3,33
(Y ACN)/(Y AcCN)		-	2,80	4,16	6,00	5,94	5,63	6,16	6,16

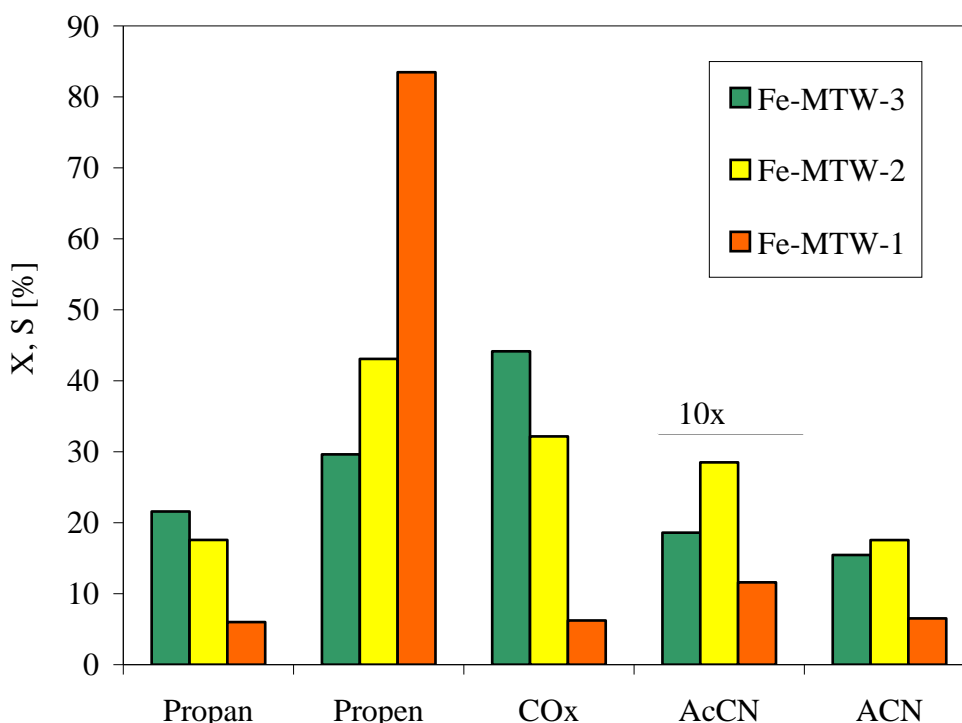
Z porovnání ostatních výsledků získaných na materiálech MFI s koncentrací železa od 1539 do 12 827 ppm Fe (tab.IV.1) je zřejmé, že s výjimkou Fe-MFI s 1539 ppm vykazují katalyzátory velmi obdobné chování. Konverze propanu se pohybovala v úzkém rozmezí 15,0 -15,5 %. Selektivita na ACN dosahovala 30,4 – 36,0 %, selektivita na AcCN byla v rozmezí 5,1 – 8,6 %, a selektivita na propen 16,5 – 17,3 % (obr. IV.1). Poměr výtěžků ACN ku AcCN dosahoval hodnot 4,16 až 6. Z prezentovaných dat lze dedukovat, že úpravou těchto materiálů v reakční směsi došlo k vytvoření materiálů s podobnou distribucí aktivních center, což se projevilo nejenom stejnou aktivitou (konverze cca 15 % u všech vzorků) ale i velmi podobnými selektivitami k jednotlivým produktům, jak bylo uvedeno výše v tomto odstavci.



Obrázek IV.1- Porovnání výsledků (konverze, selektivity a poměru výtěžků ACN/AcCN) amoxidace propanu na Fe-MFI- (1 až 4); TOS = 50 min, T= 813 K, F = 100 ml/min , reakční směs $C_3H_8/O_2/NH_3$ - 2,5/5/5 obj. % zbytek helium (87,5 obj. %)

Výjimečné chování vykazoval v tomto směru katalyzátor Fe-MFI-1 s 1539 ppm Fe, jehož aktivita i selektivita byla výrazně odlišná. Konverze propanu dosahovala zhruba poloviční hodnoty (8,97 % vs. 15 %, porovnání také v obr.IV.1). Výrazně odlišné byly i selektivity jednotlivých produktů (viz tab. IV.1 a obr. IV.1) a to především vyšší selektivita na propen (38,52 %) a současně nižší selektivita na ACN (25,94 %) i na CO_x (18,43 %). Je třeba zmínit, že i selektivita na acetonitril mírně stoupala na 9,26 %, což se projevilo na poměru mezi akrylonitrilem a acetonitrilem, jenž klesl z 6 na 2,8.

Změn v koordinaci Fe iontů a v populaci jednotlivých typů komplexů může být dosaženo změnou složení skeletu, změnou koncentrace železa či změnou struktury silikátové matrice, ve které jsou komplexy železa dispergovány. Proto další část této diplomové práce byla zaměřena na studium katalytické aktivity Fe-MTW katalyzátorů ve studované reakci. V této práci jsou ukázány výsledky získané na třech Fe-MTW-(1,2,3) zeolitech s 11 854, 14 131 a 17 866 ppm Fe (tab. IV.1. a obr. IV.2).



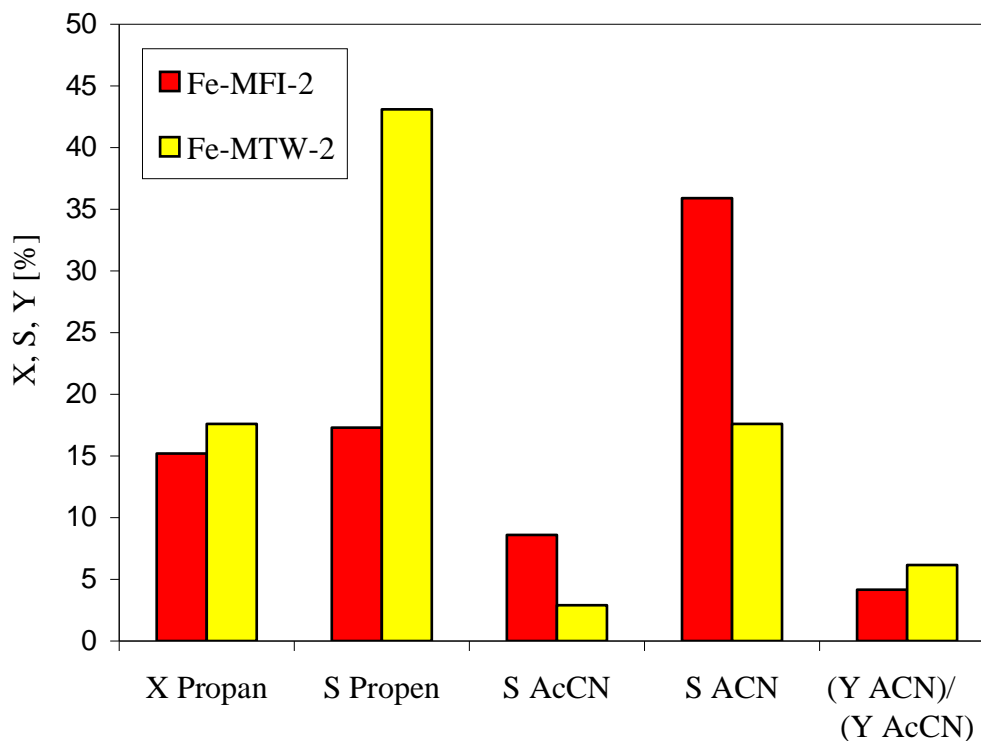
Obrázek IV.2- Závislost konverze propanu a selektivit produktů na obsahu železa u Fe-MTW-(1-3) zeolitů; TOS = 50 min, T = 813 K, F = 100 ml/min, reakční směs C₃H₈/O₂/NH₃ - 2,5/5/5 obj. % a zbytek helium (87,5 obj. %)

Stejně tak jako v případě MFI zeolitů i v případě MTW materiálů aktivita i selektivita závisela na koncentraci železa v katalyzátoru. Čistě silikátová forma MTW zeolitu nebyla pro diplomovou práci k dispozici, proto v tabulce její katalytická aktivita není uvedena. Lze však předpokládat, že se její aktivita od aktivity silikalitu příliš neliší. V obou případech se chemicky jedná o strukturované SiO₂, jednotlivé struktury se liší pouze velikostí kanálů, ale síla a počet silanolových skupin se příliš lišit nebude, tudíž ani schopnost krakovat propen nebude příliš rozdílná. Jak je patrné z tabulky IV.1 a obr. IV.2, se zvyšující koncentrací železa stoupala konverze propanu z 6 % až na 21,6 %, stejně tak docházelo k růstu selektivit na CO_x z 6,2 % na 44,2 %. Katalyzátor s nejnižší koncentrací železa poskytoval vysokou

selektivitu na propen (83,47 %), zatímco vzorky s Fe-MTW-(2 a 3) vykazovaly pouze 43,1 a 29,6 % selektivity. Naopak s koncentrací železa rostla selektivita na akrylonitril a to z hodnoty 6,5 % až na 17,6 % zatímco selektivita na acetonitril byla maximálně 2,8 %, což vedlo ke změně výtěžků ACN (z 0,37 na 3,33 %) a AcCN (z 0,07 na 0,5 %) i ke změně poměru výtěžků akrylonitrilu a acetonitrilu z 5,63 až na 8,31. Stejně tak jako v případě MFI katalyzátorů i v případě MTW materiálu, vzorek s nejnižším obsahem železa vykazoval odlišné chování od ostatních dvou. To velmi dobře patrné jak z tabelárních dat (tab. IV.1).

Za povšimnutí stojí, že nižší aktivity dosahoval Fe-MTW vzorek s téměř desetkrát vyšší koncentrací železa než vzorek Fe-MFI. Obecně se Fe-MTW zeolity pohybují v podstatně vyšších koncentracích než MFI katalyzátory. Obě skupiny katalyzátorů se liší nejenom v koncentracích železa potřebných k jisté aktivitě, ale dále se výrazně liší v selektivitách. Obecným znakem MTW zeolitů je poloviční selektivita na ACN (maximálně 17,5 %, zatímco MFI zeolity dosahovaly selektivit až 36 %) a třetinová selektivita na AcCN (MFI zeolity vykazovaly selektivitu na AcCN 5,1 – 9,3 %, zatímco MTW dosahovaly selektivit na AcCN maximálně pouze 2,8 %), což vedlo k mírně vyšším ACN/AcCN poměrům (až 8,3 pro MTW, zatímco MFI dosáhly pouze 6 maximálně). Také selektivita na propen je výrazně vyšší v případě MTW zeolitů. Rozdíly v chování obou struktur lze porovnat v obr. IV.3. Z toho lze usuzovat na následný charakter reakce, kdy propen je vlastně prvním stabilním meziproduktem při konverzi propanu na akrylonitril.

Zajímavou skutečností je, že jak v případě MFI zeolitů tak v případě MTW zeolitů jeden ze vzorků vykazoval výrazně menší aktivitu a odlišné selektivity na hlavní produkty. Otázkou je, čím je způsobena menší aktivita (vzhledem k tomu, že množství Fe iontů bylo v reaktoru konstantní, vypovídá konverze přímo o aktivitě katalyzátoru) a zda jsou rozdílné selektivity způsobeny rozdíly v konverzích (u komplexních bočně-následných reakcí je selektivita funkcí konverze) nebo rozdílné distribuci aktivních center. Abychom mohli na tyto otázky odpovědět, je třeba mít k dispozici údaje o selektivitách za srovnatelných konverzí, případně informace o Fe částicích vyskytujících se v jednotlivých materiálech.



Obrázek IV.3- Srovnání struktur MFI a MTW v závislosti na konverzi propanu a selektivitě na významné produkty; TOS = 50 min, T = 813 K, F = 100 ml/min, reakční směs $C_3H_8/O_2/NH_3$ - 2,5/5/5 obj. % zbytek helium (87,5 obj. %)

V první řadě bylo třeba změřit katalytickou aktivitu vzorku Fe-MTW-1 při vyšších navážkách tak, abychom získali údaje o selektivitách při konverzích srovnatelných s aktivními katalyzátory (tedy při 17-21 % konverze). Konverzi lze za dané teploty reakce zvýšit buď zvýšením množství katalyzátoru, nebo snížením průtoku reakční směsi. Tím dojde k zvýšení času, po který je plynná směs v kontaktu s katalyzátorem (tzv. prostorový čas) a tím ke změně času po který reakce probíhá (předpokládáme, že mimo katalyzátor reakce neprobíhá, což je potvrzeno zanedbatelnou konverzí propanu v prázdném reaktoru či v reaktoru vyplněném jen inertním materiálem (v našem případě čistý silikalit)). Výsledky katalytických testů prováděných na vzorku Fe-MTW-1, za různých navážek, jsou shrnuty v tabulce IV. 2.

Tabulka IV.2 – Vliv navážky katalyzátoru Fe-MTW -1 na aktivitu; TOS = 50 min, T= 813 K, F = 100 ml/min , reakční směs C₃H₈/O₂/NH₃ - 2,5/5/5 obj. % zbytek helium (87,5 obj. %)

		Fe-MTW-1	
navážka [mg]		42,2	84,8
Konverze [%]	Propan	8,8	19,2
	O ₂	34,5	75,6
	NH ₃	26,7	100,0
Selektivita [%]	Propen	68,9	37,8
	CO _x	18,4	39,2
	AcCN	2,1	4,0
	ACN	7,7	16,6
Výtěžek [%]	AcCN	0,19	0,81
	ACN	0,68	3,34
(Y ACN)/(Y AcCN)		3,63	3,63

Z tabulky IV.2 je zřejmé, že zvýšením navážky na 84,8 mg došlo ke zvýšení konverze na 19,2 %. To znamená, že za těchto podmínek jsou konverze vzorku Fe-MTW-1 srovnatelné s oběma ostatními vzorky typu MTW, a tudíž můžeme porovnat jejich selektivity (viz tab. IV.1 a IV.2). Je zcela zřejmé, že selektivity získané na katalyzátoru Fe-MTW-1 jsou při této konverzi srovnatelné s ostatními. Propen dosahoval selektivit kolem 35 %, oxidy uhlíku kolem 40 % a ACN kolem 16 %. Lze tedy říci, že rozdíly v selektivitách při standardním testu (9 μmol Fe iontů v reaktoru) jsou způsobeny rozdílným rozsahem reakce. Za iso-konverzních podmínek vykazují všechny tři MTW katalyzátory stejnou distribuci produktů. Z toho plyne, že všechny vzorky obsahují stejná aktivní Fe centra a zřejmě i ve stejném poměru, jen jejich relativní koncentrace se mění (jenom část Fe iontů je aktivní a vzorek s nižší aktivitou ve standardním testu obsahuje zřejmě menší podíl Fe iontů ve formě aktivních center než ostatní dva katalyzátory).

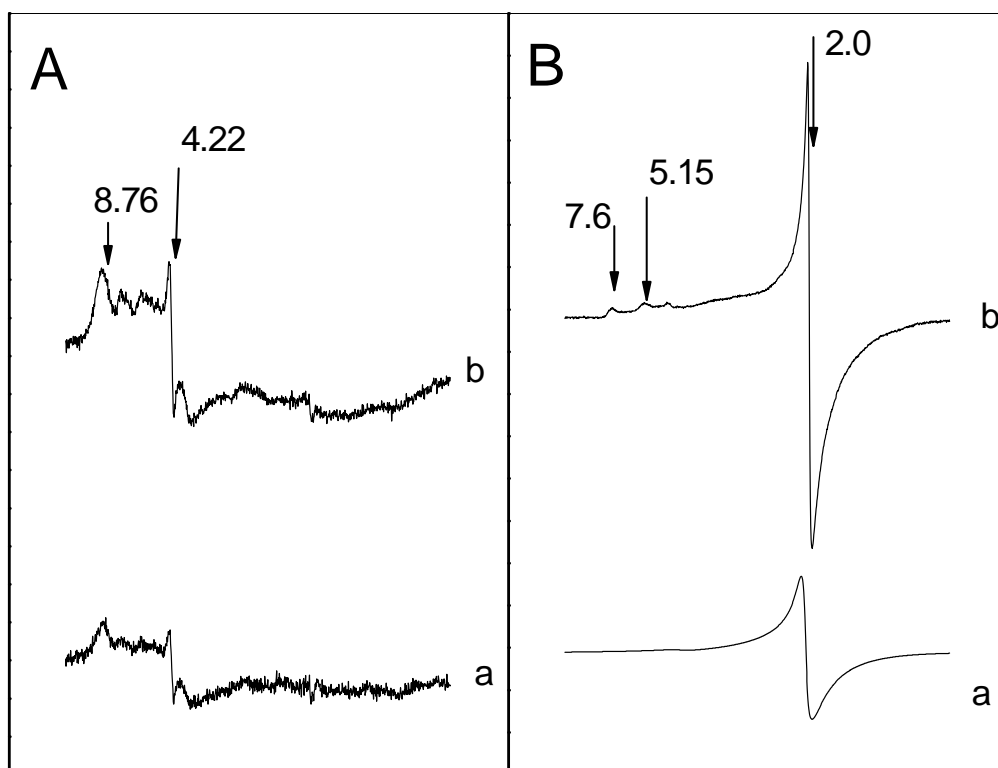
Pro dvojici aktivního a méně aktivního vzorku typu MFI a MTW (vzorky Fe-MFI-2 a Fe-MFI-3, Fe-MTW-1 a Fe-MTW-3; viz tab. III.1) byly naměřeny UV-vis a EPR spektra za účelem zjištění podrobnějších informací o povaze Fe iontů ve studovaných vzorcích.

IV.2 EPR a DR UV-Vis spektra

IV.2.1 Spektra EPR

Spektra Fe-silikalitů (Fe-MFI) v původním stavu a po úpravách v reakční směsi jsou uvedena na obrázku IV.4. Ve spektrech jsou patrné zejména výrazné signály pro $g = 2,0$, $g = 4,22$ a série signálů s vyšší hodnotou g ($g = 5,15$, $g = 7,6$ a $g = 8,76$). Materiály získané ze syntézy vykazují především signál na $g = 4,22$ a sérii slabých signálů v intervalu g od 5 do 8,8 (obr. IV.4-A). Působením reakční směsi za reakčních podmínek na čerstvý syntetizovaný materiál dochází k výraznému poklesu intenzity signálu na $g = 4,22$ za současného vzniku ostrého a intenzivního signálu na $g = 2,0$. Zároveň se také mění pozice a intenzita signálu s vyšší hodnotou g - signál na $g = 8,76$ mizí a objevuje se signál na $g = 7,6$ a výrazněji se také prokresluje signál na $g = 5,15$ (obr. IV.4-B). Změny v intenzitě a poloze signálů ve všech EPR spektrech jednoznačně dokumentují změny v pozici a koordinaci iontů železa v katalyzátorech. Interpretace nejčastěji se vyskytujících signálů v EPR spektrech Fe iontů v tuhých anorganických maticích je shrnuta v kapitole II.2.1.

Ostrý signál s $g = 2,0$ je v literatuře připisován přítomnosti mimomřížkového železa oktaedrálně koordinovaného hydroxylovými skupinami. Tyto částice se generují v Fe-silikalitu (Fe-MFI) působením reakční směsi, tedy v mírnějších podmínkách hydrotermální úpravy. V čerstvém syntetizovaném materiálu je výrazný signál na $g = 4,3$, jenž náleží železu v tetraedrální koordinaci v mřížkové pozici. Je zřejmé, že působením jak reakční směsi tak vodní páry při vyšší teplotě dochází k vytahování železa z mřížky a tím k vymizení tohoto signálu. Hydrotermální úpravou je tetraedrální železo transformováno do částic s charakteristickým širokým EPR signálem na $g = 2,3$, který bývá přiřazován nedefinovaným dispergovaným shlukům oxidických částic. Z EPR spekter je zřejmé, že již původní Fe-silikality mají jistou část Fe iontů v mimomřížkových pozicích charakterizovaných hodnotami g faktoru nad 5 (hlavní signál má $g = 8,76$). Takovéto signály poskytují Fe ionty s deformovanou tetraedrální a nebo oktaedrální koordinací. Působením reakčních podmínek tak dochází k redistribuci a změně charakteru i těchto mimomřížkových částic železa, jak je patrné ze změny intenzity i pozice signálů v EPR spektrech.

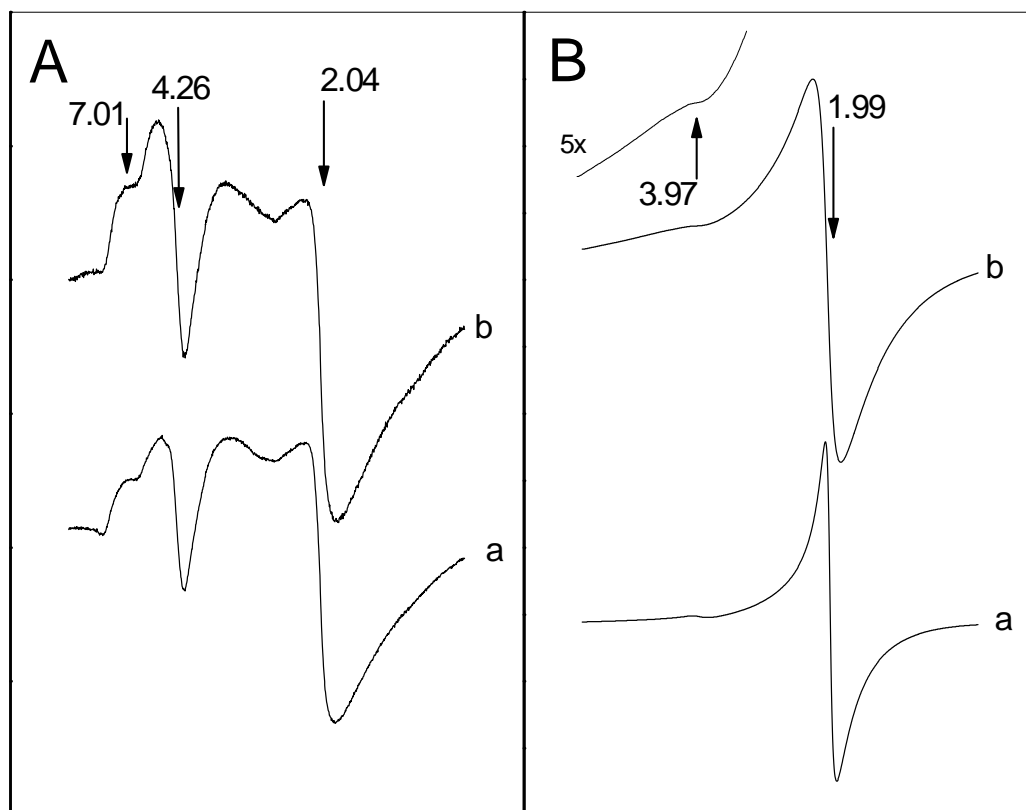


Obrázek IV.4 –EPR spektra Fe-Silikalitů (Fe-MFI)

A – po kalcinaci, B – po úpravě v reakci; a – Fe-MFI-3, b – Fe-MFI-2

V obrázku IV.5 jsou uvedeny EPR spektra Fe-MTW čerstvých katalyzátorů (obr. IV.5-A) a katalyzátorů, jež byly min. 3 hodiny v reakční směsi (obr. IV.5-B). Z obr. IV.5-A je jasně patrné, že všechny materiály získané ze syntézy obsahují jak Fe ionty zabudované v mřížce (signál s $g = 4,26$) tak mimomřížkové částice železa s charakteristickými signály na $g = 2,04$ a $7,01$. V průběhu reakce dochází k vyextrahování mřížkových Fe iontů do mimomřížkových pozic za vzniku oktaedrálně koordinovaných Fe komplexů s $g = 1,99$.

Na zvětšené části spektra vzorku Fe-MTW-3 (viz obr. IV.5-B spektrum b) je patrný velmi slabý signál na $g = 3,97$, jenž může patřit malému množství zbývajících mřížkových částic železa výrazně překrytých silným signálem na $g = 1,99$. Působení reakční směsi vede také k vymizení signálu na $g = 7,01$, což naznačuje výraznou změnu v koordinaci původních mimomřížkových Fe iontů.



Obrázek IV.5 – EPR spektra *Fe-MTW* zeolitů

A – po kalcinaci, *B* – po úpravě v reakci, *a* – *Fe-MTW-1*, *b* – *Fe-MTW-3*

IV.2.2 DR UV-Vis spektra

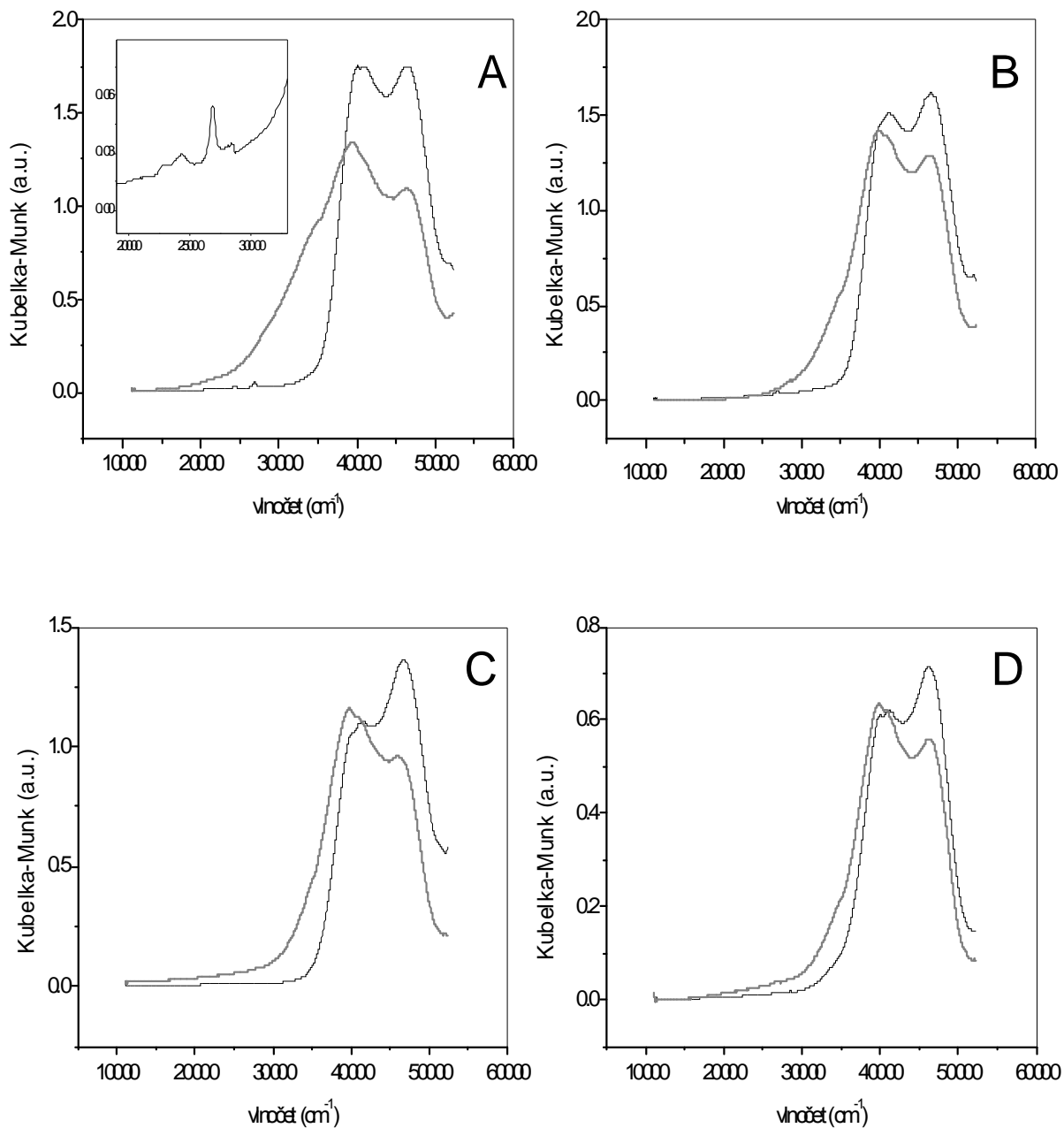
UV-Vis spektra hydratovaných *Fe*-zeolitů po kalcinaci a úpravě v reakční směsi jsou uvedeny v obrázku IV.6. V oblasti $18\,200 - 28\,500\text{ cm}^{-1}$ se vyskytují d-d přechody Fe^{3+} iontů. Nicméně tyto přechody jsou spinově a symetricky zakázané a tudíž extrémně slabé, navíc mohou být překryty nízkoenergetickými CT pásy oligomerních komplexů. Tudíž pásy d-d přechodů mohou být vidět pouze v případě, že Fe^{3+} ionty jsou izolované a v perfektní tetraedrální pozici. Vskutku, tyto velice slabé pásy jsou u kalcinovaných vzorků ve zmiňované oblasti viditelné (viz obr. IV.6). Z tohoto důvodu byla interpretace spekter zaměřená na diskusi intenzivních pásů přínaležejících $\text{Fe} \leftarrow \text{O}$ přeskokům s přenosem náboje (CT).

Je známo, že u Fe^{3+} iontů mohou být detekovány dva CT pásy, $t1 \rightarrow t2$ a $t1 \rightarrow e$. Izolované Fe^{3+} ionty spadají těmito pásy do oblasti $50\,000 - 33\,000\text{ cm}^{-1}$. Na základě literatury [1,57], lze CT pásy okolo $46\,500$ a $41\,000\text{ cm}^{-1}$ připsat tetraedrální koordinaci Fe iontů ve struktuře silikalitu a CT pás na $36\,360\text{ cm}^{-1}$ pochází z izolovaných Fe^{3+} iontů v oktaedrální koordinaci. Všeobecně je akceptováno, že zvyšující se počet Fe-O-Fe vazeb (zvyšující se velikost Fe_xO_y klastrů) vede k posunu CT pásů k nižším vlnočtům. Tudíž pásy viditelné v oblasti $33\,000 - 22\,200\text{ cm}^{-1}$ jsou přiřazené malým oligomerním klastrům uvnitř pórů zeolitu a pásy nad $22\,200\text{ cm}^{-1}$ jsou charakteristické pro Fe_2O_3 krystality různých velikostí. Na základě těchto přiřazení můžeme diskutovat spektra zkoumaných vzorků uvedené v obrázku IV.6.

Z uvedených spekter je zřejmé, že kalcinované Fe-katalyzátory obsahovaly pouze izolovaná Fe centra a to hlavně v tetraedrální koordinaci. Intenzita spektra na $36\,360\text{ cm}^{-1}$ byla velice slabá u všech kalcinovaných vzorků. To znamená, že kalcinací vzorků v suchém kyslíku při 813 K nedochází k vytahování Fe iontů ze skeletu zeolitu. Aktivace Fe-katalyzátorů v reakčních podmínkách vedla k extrakci Fe iontů z pozic ve struktuře do mimostrukturních míst a to hlavně hydrolyzou vazeb Si-O-Fe, což se odrazilo zvýšením intenzity u nižších vlnočtů a snížením intenzity pásů na $46\,500$ a $41\,000\text{ cm}^{-1}$. Tento proces vedl k vytvoření různých druhů Fe oxokomplexů (izolované ionty železa a oligonukleární komplexy obsahující různý počet iontů Fe). Se zvyšujícím se obsahem Fe se zvyšovala populace oligomerních shluků a v případě Fe-MTW katalyzátoru s vyšším obsahem Fe bylo ve vzorku po úpravě v reakční směsi přítomno podstatné množství Fe_2O_3 , jak je patrné ve spektru s vysokou absorbcí v oblasti pod $30\,000\text{ cm}^{-1}$ (viz obr.IV.6-A).

Z porovnání UV-vis spekter zkoumaných vzorků je patrné, že úprava vzorků v reakční směsi vede k vytažení Fe iontů z pozic ve skeletu zeolitu a vytvoření široké škály mimomřížkových Fe komplexů od izolovaných Fe^{3+} iontů až po Fe_2O_3 krystality. Populace těchto částic závisí na celkové koncentraci Fe ve vzorku i na struktuře zeolitového skeletu. Nicméně porovnáním spekter „aktivního“ a „neaktivního“ MFI i MTW nelze zjistit žádné výrazné rozdíly v distribuci jednotlivých Fe komplexů, které by vysvětlily rozdíly v katalytickém chování jednotlivých vzorků. Z toho tedy můžeme usoudit, že stejně tak jako v jiných oxidačních reakcích (jako je hydroxylace benzenu nebo oxidativní dehydrogenace propanu) jsou aktivními centry amoxidace propanu speciální typy komplexů generující se v katalyzátorech pouze v omezeném množství, nepřesahujícím řádově procenta z celkového množství Fe přítomného ve vzorku, což činí jejich charakterizaci pomocí EPR nebo DR

UV-Vis velmi komplikovanou, protože charakteristické spektrální signály přináležející těmto komplexům jsou překryty intenzivními signály ostatních částic s nulovou nebo jen velmi nízkou aktivitou ve zkoumaných materiálech.



Obrázek IV.6 – Hydratovaná spektra aktivního a méně aktivního Fe-MFI a Fe-MTW zeolitů,

A – Fe-MTW - 3, B – Fe-MTW - 1, C – Fe-MFI-2, D Fe-MFI- 3

IV.3 Amoxidace propanu na Fe-MTW-3 katalyzátoru

V předchozí kapitole byla prostudována a porovnána katalytická aktivita Fe-MFI a Fe-MTW katalyzátorů. Srovnávací studie vedla k závěru, že materiály typu MTW vykazují sice nižší selektivity na ACN a AcCN, ale naopak vykazují příznivější poměr ACN/AcCN. V reakční směsi také zůstává ve větší míře propen, jenž by se dal buď separovat a použít v dalších reakcích, nebo upravit reakční podmínky amoxidace propanu tak, aby byl propen účinněji převeden na akrylonitril. Jaké možnosti v tomto směru katalyzátory typu MTW nabízí bylo zkoumáno v druhé části diplomové práce. Na vybraném aktivním Fe-MTW vzorku byl systematicky prostudován vliv reakčních podmínek (TOS, koncentrace výchozích látek, teplota atd.) na průběh amoxidace propanu.

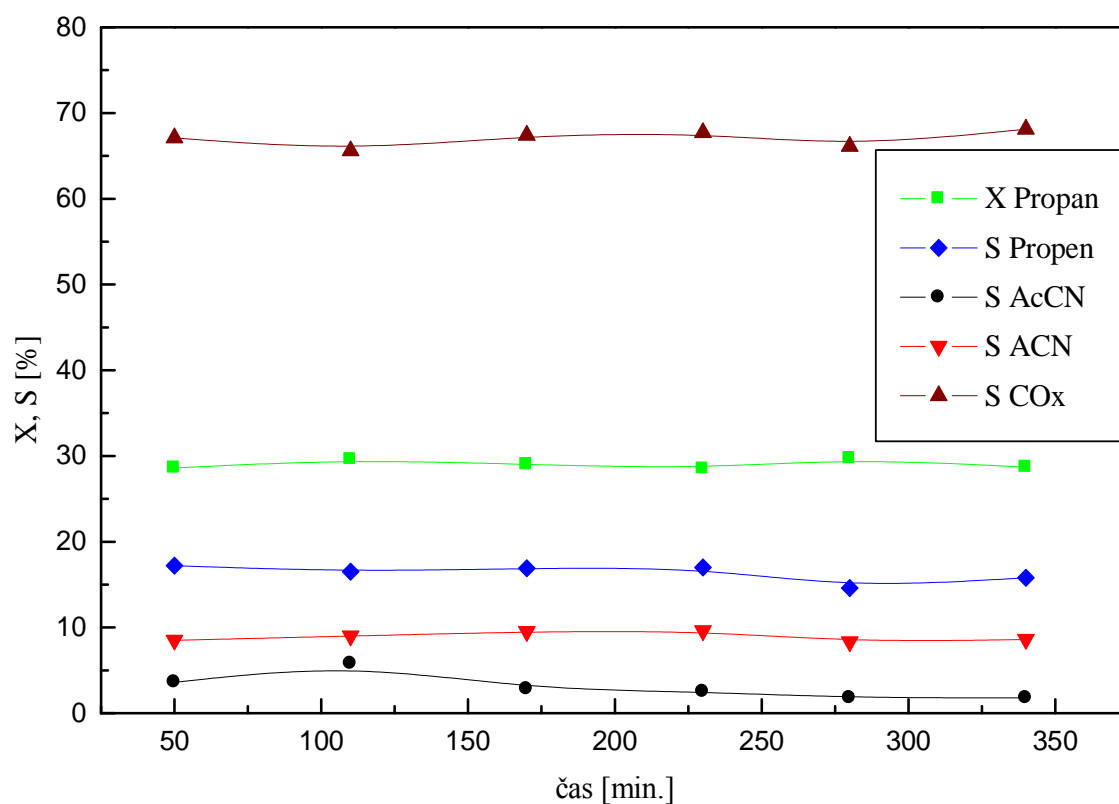
IV.3.1 Aktivita v závislosti na čase

Jedním z velkých problémů Fe-zeolitů studovaných jak v oxidativní dehydrogenaci propanu či hydroxylaci benzenu často zmiňovaný v literatuře je postupný pokles aktivity katalyzátorů v důsledku postupného zakoksování povrchu katalyzátoru uhlíkovými úsadami. Proto byla v této práci také studována závislost aktivity katalyzátoru na době jeho zatížení reakční směsí. Studium amoxidace propanu bylo provedeno za stejných podmínek jako v předchozích kapitolách, tedy při 813 K, celkovém průtoku reakční směsi 100 ml/min o složení 2,5 obj. % propanu, 5 obj. % amoniaku, 5 obj. % kyslíku v heliu (87,5 obj. %). Navážka činila 47,1 mg. Pro studium závislosti aktivity katalyzátoru na TOS byl vzorek ponechán několik hodin v reakční směsi a v určitých časových intervalech bylo měřeno složení výstupní reakční směsi. Výsledky jsou shrnuty v tabulce IV.3.

Konverze propanu se v průběhu 6 hodin reakce pohybovala v intervalu $29 \pm 0,5$ % a lze ji tedy považovat za konstantní (viz. tab. IV.3 a obr. IV.7). Zároveň s konverzí propanu se výrazně neměnily ani selektivity na akrylonitril ($9 \pm 0,5$ %). Naopak byl pozorován malý klesající trend v hodnotách selektivit propenu a acetonitrilu (selektivita na propen klesala ze 17,2 % na 15,8 % a selektivita na AcCN klesala od 3,6 % na 1,8 %) a naopak mírný vzrůstající trend byl zaznamenán u selektivit na oxidy uhlíku. Lze shrnout, že aktivita Fe-MTW-3 katalyzátoru v amoxidaci propanu byla během 6 hodin v reakční směsi stabilní.

Tabulka IV. 3 – Závislost aktivity Fe-MTW-3 na čase; T = 813 K; F=100ml/min.;
 $C_3H_8/O_2/NH_3 - 2,5/5/5$, m= 47,1 mg, X- konverze, S- selektivita, Y- výtěžek

TOS [min]		50	110	170	230	280	340
Konverze [%]	Propan	28,6	29,6	29,0	28,5	29,7	28,7
	O ₂	96,8	97,6	97,7	97,7	97,5	98,3
	NH ₃	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Selektivita [%]	Propen	17,2	16,5	16,9	17,0	14,6	15,8
	AcCN	3,6	5,8	2,8	2,5	1,8	1,8
	ACN	8,5	9,0	9,5	9,6	8,3	8,6
	CO _x	67,1	65,3	67,4	67,7	66,1	68,1
Výtěžek [%]	AcCN	1,02	1,72	0,81	0,72	0,54	0,51
	ACN	2,41	2,66	2,76	2,73	2,46	2,46
(Y ACN)/(Y AcCN)		2,36	1,54	3,36	3,82	4,55	4,84



Obrázek IV.7 – Fe-MTW-3 –Závislost konverze propanu a selektivit produktů amoxidace propanu na čase; F= 100 ml/min.; T=813 K; $C_3H_8/O_2/NH_3 - 2,5/5/5$; m=47,1 mg + SiC

IV.3.2 Závislost průběhu amoxidace propanu na Fe-MTW- 3 na koncentraci výchozích látek

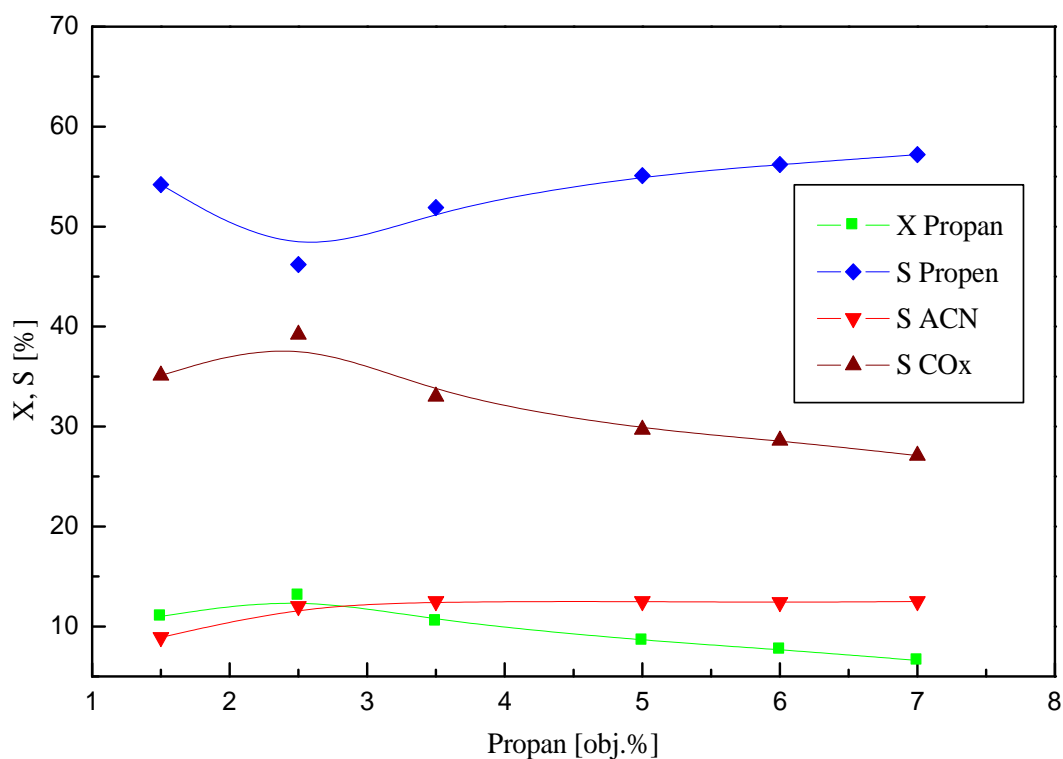
Pro optimalizaci podmínek amoxidace propanu byly naměřeny závislosti aktivity a selektivity Fe-MTW-3 na koncentraci propanu, amoniaku a kyslíku. Konverze a selektivity na hlavní produkty byly měřeny v čase TOS = 50 min (po každém měření před změnou složení reakční směsi byl katalyzátor jednu hodinu kalcinován v průtoku kyslíku) a jsou shrnuty v tab. IV.4 až IV.6 a popsány níže.

Studiem vlivu koncentrace propanu na katalytickou aktivitu Fe-MTW-3 katalyzátoru se ukázalo (viz. tab.IV.4), že konverze propanu a stejně tak selektivita na oxidy uhlíku lineárně klesaly se vzrůstající koncentrací propanu (konverze klesala z 11 % na 6,6 % a selektivita na CO_x z 35,14 % na 27,14 %). Selektivity na ACN a AcCN mírně vzrůstaly v oblasti nízkých koncentrací propanu (do hodnoty 3,5 %) až na hodnotu 12,47 % a dále se s koncentrací již neměnily. Selektivita na propen zůstávala v celém rozsahu koncentrací téměř konstantní (obr. IV.8).

Tabulka IV. 4 – Závislost aktivity Fe-MTW-3 na koncentraci propanu; T = 813 K;

F=100 ml/min.; C₃H₈/O₂/NH₃ – 2,5/5/5, m= 26,2 mg

Změna propanu [obj. %]		1,5	2,5	3,5	5,0	6,0	7,0
Konverze [%]	Propan	11,0	13,1	10,5	8,6	7,7	6,6
	O ₂	51,6	68,7	63,6	62,9	61,2	58,7
	NH ₃	59,7	100,0	71,7	68,1	66,0	61,8
Selektivita [%]	Propen	54,2	46,2	51,9	55,1	56,2	57,2
	AcCN	0,3	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5
	ACN	8,9	12,0	12,5	12,5	12,4	12,5
	CO _x	35,1	39,2	33,0	29,7	28,6	27,1
Výtěžek [%]	AcCN	0,03	0,08	0,06	0,05	0,04	0,03
	ACN	0,98	1,58	1,3	1,08	0,95	0,83
(Y ACN)/(Y AcCN)		36	19,2	21,9	22,5	24,25	25,25



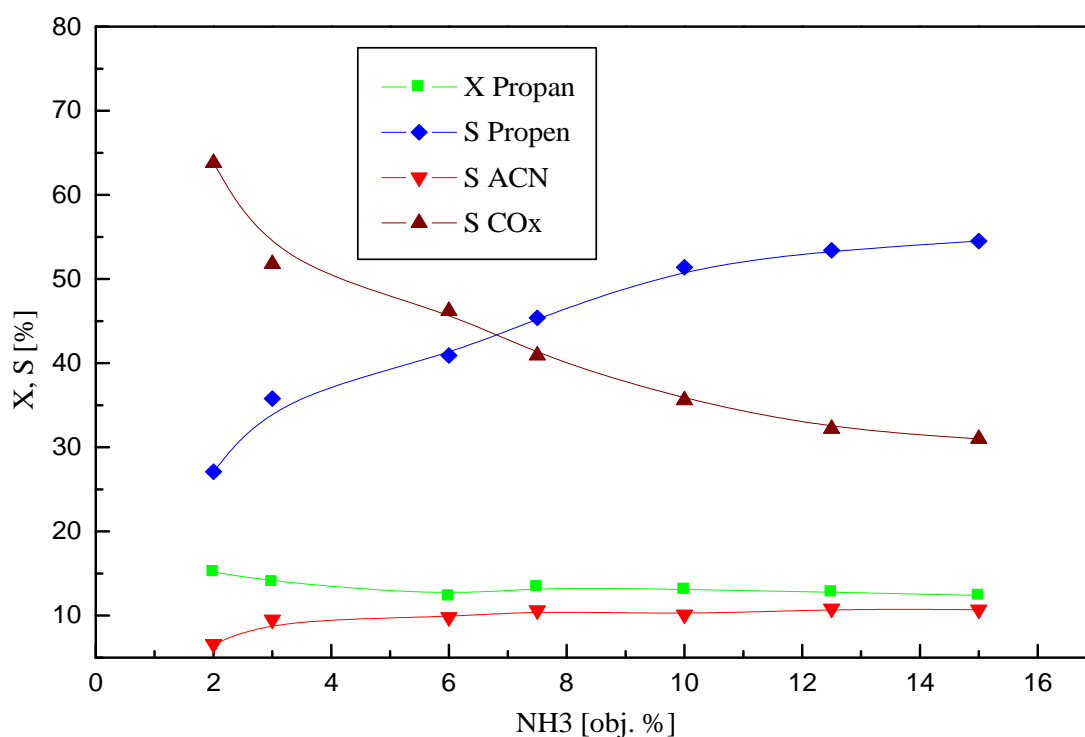
Obrázek IV.8 –Fe-MTW-3- Závislost konverze propanu a selektivit produktů amoxidace propanu na koncentraci propanu; $F=100\text{ ml/min.}$; $T=813\text{ K}$; $C_3H_8/O_2/NH_3 - 2,5/5/5$; $m=26,2\text{ mg} + SiC$

Studiem vlivu koncentrace amoniaku na katalytickou aktivitu Fe-MTW-3 katalyzátoru se ukázalo (tab.IV.5), že konverze propanu klesala spolu se vzrůstajícím obsahem amoniaku z hodnoty 11 % na hodnotu 6,6 %. Zvyšující se koncentrace amoniaku vedla ke zvyšování selektivity na oba nitrily i na propen (selektivita na propen rostla z 27,1 % při 2 % amoniaku ve směsi na 54,5 % při 15 % amoniaku ve směsi). Naopak selektivita na CO_x s rostoucím obsahem amoniaku v reakční směsi výrazně klesala z 63,8 % na 31,0 % (viz obr. IV.9).

Tabulka IV. 5 – Závislost aktivity Fe-MTW-3 na koncentraci amoniaku; T = 813 K;

F=100 ml/min.; C₃H₈/O₂/NH₃ – 2,5/5/5, m= 26,2 mg

Změna NH ₃ [obj. %]		2,0	3,0	6,0	7,5	10,0	12,5	15,0
Konverze [%]	Propan	15,2	14,0	12,3	13,4	13,1	12,8	12,4
	O ₂	52,2	59,2	72,5	75,7	83,7	88,8	90,4
	NH ₃	100,0	100,0	62,0	48,7	42,5	39,1	32,7
Selektivita [%]	Propen	27,1	35,8	40,9	45,4	51,4	53,4	54,5
	AcCN	0,2	0,5	0,6	0,6	0,5	0,8	0,8
	ACN	6,6	9,5	9,8	10,6	10,1	10,8	10,7
	CO _x	63,8	51,8	46,2	40,9	35,6	32,2	31,0
Výtěžek [%]	AcCN	0,07	0,03	0,07	0,08	0,07	0,1	0,1
	ACN	1,84	1,01	1,33	1,43	1,32	1,39	1,33
(Y ACN)/(Y AcCN)		28,13	30,75	20,25	17,4	19,88	14	13,25



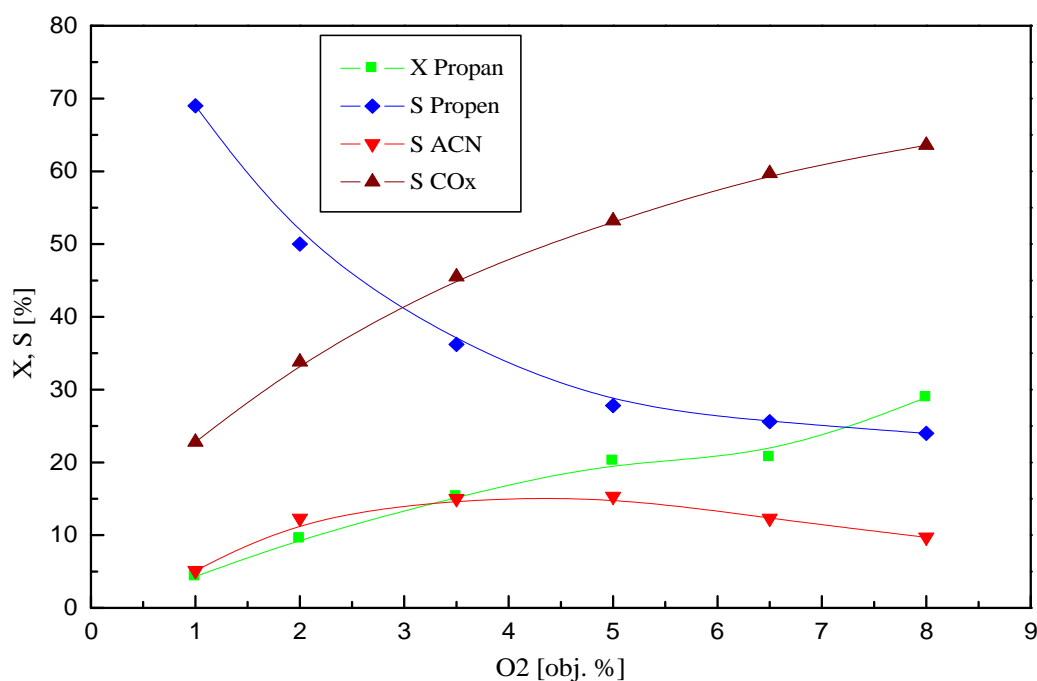
Obrázek IV.9 – Fe-MTW-3- Závislost konverze propanu a selektivit produktů amoxidace propanu na koncentraci amoniaku; F= 100 ml/min.; T=813 K; C₃H₈/O₂/NH₃ – 2,5/5/5; m=26,2 mg + SiC

Studiem vlivu koncentrace kyslíku na katalytickou aktivitu Fe-MTW-3 katalyzátoru se ukázalo (tab.IV.6), že konverze propanu rostla lineárně spolu se vzrůstajícím obsahem kyslíku až na maximální hodnotu 28,94 %. Závislost selektivity ACN na koncentraci kyslíku procházela maximem (15,3 %) při koncentraci kyslíku 5 obj.%. Podobný charakter závislosti vykazovala i selektivita na AcCN. Současně se vzrůstající konverzí propanu klesala selektivita na propen z 69,0 % až na 24,0 % za současného nárůstu selektivity na CO_x z 22,8 % na 63,6 % (viz obr. IV.10).

Tabulka IV. 6 – Závislost aktivity Fe-MTW-3 na koncentraci kyslíku; T = 813 K;

F=100 ml/min.; C₃H₈/O₂/NH₃ – 2,5/5/5, m= 26,2 mg

Změna O ₂ [obj. %]		1,0	2,0	3,5	5,0	6,5	8,0
Konverze [%]	Propan	4,3	9,5	15,3	20,2	20,7	28,9
	O ₂	100,0	100,0	95,6	84,1	73,0	67,7
	NH ₃	31,3	54,2	100,0	100,0	100,0	100,0
Selektivita [%]	Propen	69,0	50,0	36,2	27,8	25,6	24,0
	AcCN	1,5	2,5	1,6	1,8	0,6	0,5
	ACN	5,1	12,3	15,0	15,3	12,3	9,7
	CO _x	22,8	33,8	45,5	53,2	59,7	63,6
Výtěžek [%]	AcCN	0,07	0,23	0,25	0,35	0,13	0,15
	ACN	0,22	1,17	2,29	3,09	2,55	2,82
(Y ACN)/(Y AcCN)		3,38	5,04	9,3	8,71	19,31	18,86



Obrázek IV.10 -Fe-MTW-3 - Závislost konverze propanu a selektivit produktů amoxidace propanu na koncentraci kyslíku; $F=100$ ml/min.; $T=813$ K; $C_3H_8/O_2/NH_3=2,5/5/5$; $m=26,2$ mg + SiC

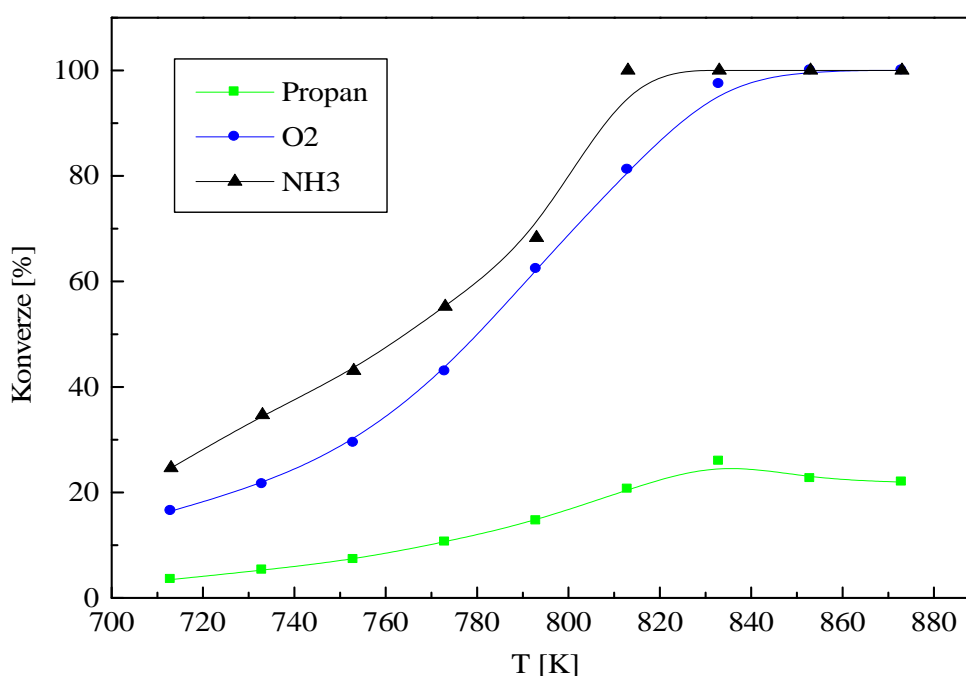
IV.3.3 Teplotní závislost amoxidace propanu na Fe-MTW-3

Vliv reakční teploty na amoxidaci propanu byl zkoumán na vzorku Fe-MTW-3. Navážka katalyzátoru byla 42,2 mg, oxidační směs byla tvořena z 2,5 obj. % propanu, 5 obj. % kyslíku, 5 obj. % amoniaku a 87,5 obj. % helia. Měření bylo prováděno v teplotním intervalu od 713 do 873 K. V tabulce IV.7 je uveden přehled konverzí, selektivit a výtěžků na jednotlivé produkty.

Na první pohled je zřejmé, že se zvyšující se reakční teplotou rostla aktivita katalyzátoru. Konverze propanu z původních 3,48 % s teplotou rostla až na limitních 22,0 %, kdy došlo k vyčerpání reakční směsi (konverze NH_3 a O_2 byla na 100 %). Selektivita na propen s rostoucí teplotou výrazně klesala z původních 78,8 % na 16,4 % za současného prudkého nárůstu selektivit na CO a CO_2 (CO_x až na 72,2 %). Selektivita na akrylonitril s rostoucí teplotou prudce rostla z 0 až na 15,4 % při 833 K a od této teploty začala klesat. Obdobně tomu bylo u selektivity acetonitrilu, kde s rostoucí teplotou rostla z 2,3 % až na 4,35 % při 773 K a od této teploty začala klesat. Pokles selektivit na nitrily za nejvyšších teplot lze vysvětlit vyčerpáním reakční směsi (100 % jak kyslíku tak amoniaku). To se také

odrazilo v prudkém nárůstu poměru výtěžků ACN/AcCN s rostoucí teplotou. Zatímco při teplotě 713 K byl tento poměr nulový, vlivem nepřítomnosti ACN, při teplotě 873 K to již bylo 26,63. Graficky je teplotní závislost konverze a selektivit zpracována na obr. IV.11 , resp. IV.12. Veliký rozdíl výtěžků na AcCN a ACN je vidět z podílu jejich výtěžků (tab. IV.8).

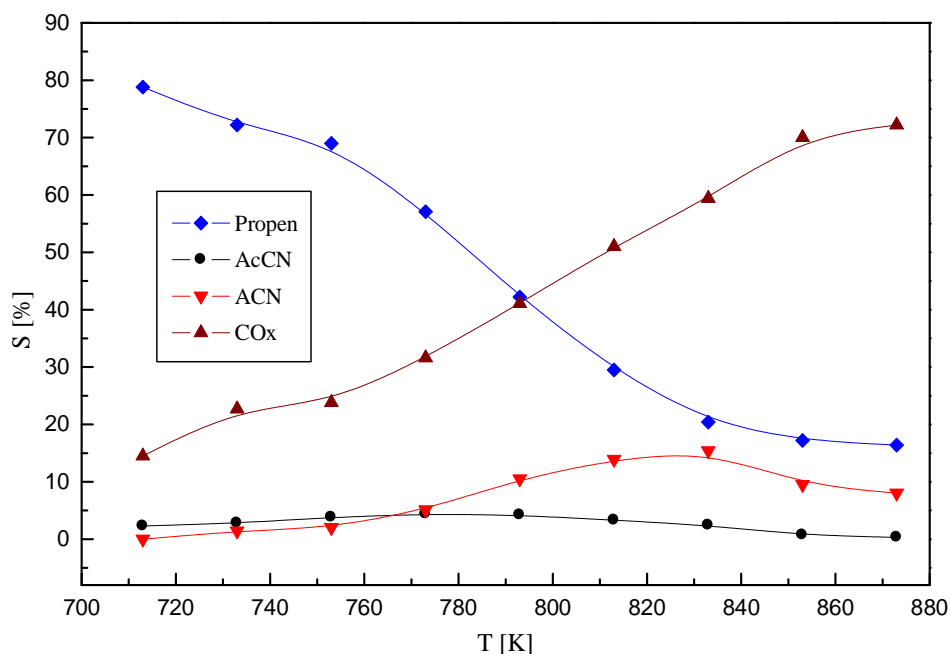
Ze získaných údajů z teplotní závislosti v tab. IV.7 byla vypočítána aktivační energie E_A (viz. kapitola II.4) propanu a akrylonitrilu ze směrnice grafické závislosti přirozeného logaritmu konverze propanu a součinu selektivity s výtěžkem akrylonitrilu na převrácené hodnotě teploty (obr. IV.12). Hodnota směrnici získaných linearizací odpovídala výrazu $(-E_A/R)$. Po dosazení a výpočtu byla hodnota aktivační energie propanu cca 85 kJ/mol a pro akrylonitril cca 360 kJ/mol. Při akceptování reakčního mechanismu amoxidace propanu, kde prvním krokem je vznik propenu oxidativní dehydrogenací propanu, který dále reaguje s amoniakem za vzniku akrylonitrilu, lze na základě aktivačních energií říci, že druhý reakční krok je charakterizovaný výrazně vyšší aktivační bariérou (cca 360 kJ/mol) v porovnání s oxidativní dehydrogenací propanu probíhající v prvním kroku (cca 85 kJ/mol). Na základě tohoto důvodu vyšší reakční teplota podporuje amoxidační krok této reakce, což je patrné i ze zvyšující se selektivity na akrylonitril s rostoucí reakční teplotou (obr. IV.12).



Obrázek IV.11 – Fe-MTW-3 - Závislost konverzí reaktantů amoxidace propanu na teplotě;
 $F = 100 \text{ ml/min}$; $C_3H_8/O_2/NH_3 = 2,5/5/5$; $m = 26,2 \text{ mg} + SiC$

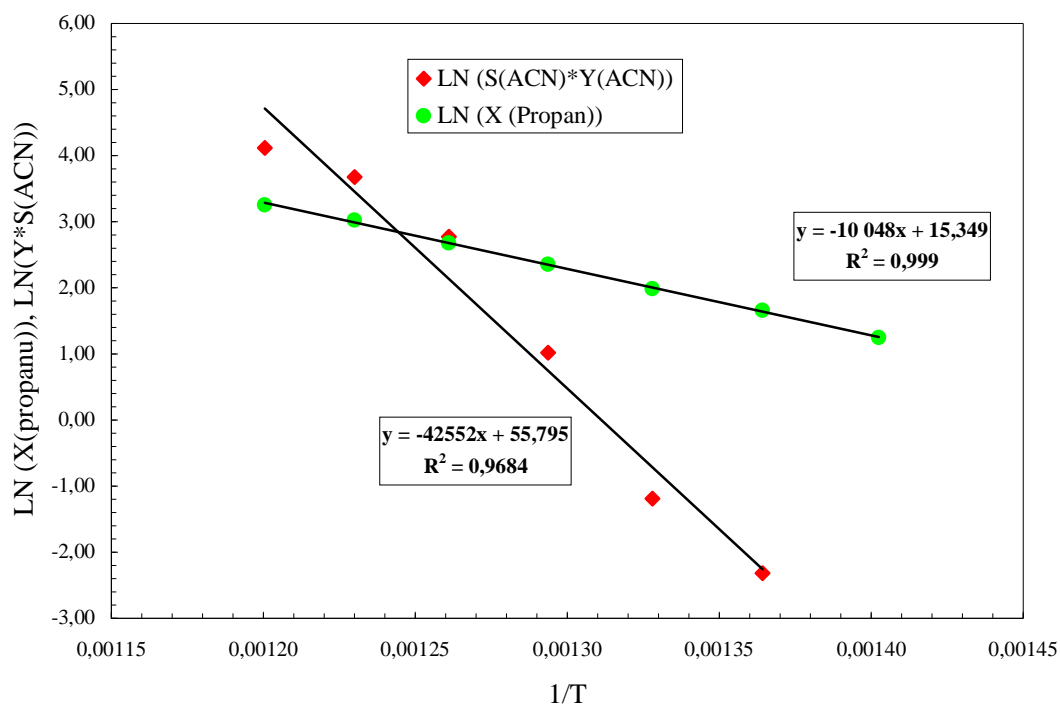
Tabulka IV.7 – Fe-MTW-3; Výsledky amoxidace propanu v závislosti na teplotě; F=100 ml/min.; C₃H₈/O₂/NH₃ – 2,5/5/5, m= 26,2 mg

T [K]		713	733	753	773	793	813	833	853	873
Konverze [%]	Propan	3,5	5,3	7,3	10,6	14,6	20,6	25,9	22,6	22,0
	O ₂	16,4	21,6	29,4	42,9	62,3	81,1	97,4	100,0	100,0
	NH ₃	24,6	34,7	43,1	55,2	68,3	100,0	100,0	100,0	100,0
Selektivita [%]	Propen	78,8	72,2	69,0	57,1	42,2	29,5	20,4	17,2	16,4
	AcCN	2,3	2,8	3,8	4,4	4,2	3,3	2,4	0,7	0,3
	ACN	-	1,4	2,0	5,1	10,5	13,9	15,4	9,5	8,0
	CO x	17,5	22,7	23,8	31,6	41,1	51,0	59,4	70,0	72,2
Výtěžek [%]	AcCN	0,08	0,15	0,28	0,46	0,61	0,67	0,62	0,15	0,07
	ACN	-	0,07	0,15	0,54	1,53	2,85	3,99	2,15	1,75
(Y ACN)/(Y AcCN)		-	0,5	0,53	1,18	2,51	4,24	6,39	14,5	26,63



Obrázek IV.12 Fe-MTW-3 - Závislost selektivit produktů amoxidace propanu na teplotě;

$F = 100 \text{ ml/min}$; $C_3H_8/O_2/NH_3 = 2,5/5/5$; $m = 26,2 \text{ mg} + SiC$



Obrázek IV.13 Fe-MTW-3 – Závislost přirozeného logaritmu konverze propanu a $(S*Y)$ akrylonitrilu na převrácené hodnotě teploty; Y-výtěžek, S-selektivita

V. Závěr

Tato diplomová práce se věnovala studiu zeolitů modifikovaných železem v přímé amoxidaci propanu na akrylonitril. Předmětem studia byly dvě struktury, MFI a MTW, která se odlišují velikostí a tvarem strukturních kanálů. Amoxidace propanu byla testována při 813 K na katalyzátorech aktivovaných přímo v reakční směsi (viz kapitola III.). Charakterizace zkoumaných materiálů byla prováděna pomocí EPR a UV-Vis spektroskopie. Na vybraném MTW zeolitu byla dále zkoumána časová závislost, vliv koncentrací výchozích látek a vliv teploty na aktivitu katalyzátoru a selektivitu reakce. Výsledky katalytických testů a charakterizace lze shrnout do několika bodů

- 1) Fe-MTW zeolity jsou schopny katalyzovat přímou amoxidaci propanu stejně tak jako Fe-MFI zeolity. Aktivita obou typů materiálu je srovnatelná (viz testy s konstantní náložkou Fe iontů v reaktoru), nicméně selektivita MTW zeolitů k akrylonitrilu byla výrazně nižší. Na druhou stranu vykazovaly Fe-MTW zeolity výrazně vyšší poměr selektivit akrylonitrilu k acetonitrilu. Znamená to tedy, že MTW zeolity produkují méně nežádoucího vedlejšího produktu, pro který není v průmyslu využití.
- 2) Ze srovnání EPR a UV-vis spekter kalcinovaných a aktivovaných katalyzátorů je zřejmé, že aktivace vede ke vzniku různých typů mimomřížkových Fe iontů v široké distribuci od izolovaných Fe^{3+} iontů až po oxidické shluky. Aktivními centry ve zkoumaných materiálech jsou zcela jasně komplexy železa umístěné v mimomřížkové poloze, ale jejich struktura je zatím nejasná, protože jsou distribuovány jen v malém množství a jsou zřejmě velmi intenzivně překryty signály dalších Fe částic, jež do reakce nezasahují.
- 3) Z katalytických testů prováděných na katalyzátoru Fe-MTW-3 je zřejmé, že tyto materiály vykazují stabilní katalytickou aktivitu minimálně po dobu 6 h. Ze studia závislosti průběhu amoxidace propanu na reakční teplotě, prostorovém čase a koncentracích výchozích látek je zřejmé, že prvním krokem v reakčním mechanismu amoxidace propanu je vznik propenu oxidativní dehydrogenací propanu, který dále reaguje s amoniakem za vzniku akrylonitrilu. Druhý reakční krok je charakterizovaný výrazně vyšší aktivační bariérou (cca 360 kJ/mol) v porovnání s oxidativní dehydrogenací propanu probíhající v prvním kroku (cca 85 kJ/mol). Z tohoto důvodu vyšší reakční teplota podporuje amoxidační krok této reakce, což je patrné i ze zvyšující se selektivity na akrylonitril s rostoucí reakční teplotou.

Závěry této práce jsou výsledkem několikaměsíčního studia přímé amoxidace propanu. Přímá amoxidace propanu na zeolitech modifikovaných železem je komplexní problém a vyžaduje dlouhodobé podrobné studium. Pozornost by si zasloužilo především studium modifikace katalyzátoru přidáním další složky, která by snižovala aktivační bariéru pro vznik akrylonitrilu a tím bylo dosaženo snížení reakční teploty. potenciálním aditivem by mohl být antimon, který je znám svou schopností vkládat funkční skupiny s dusíkem do uhlovodíkových molekul.

VI. Literatura

- [1] R. Bulánek , F. Částek; Top. Catal.; 45 (2007)1 - 4
- [2] H.F. Rase; Handbook of Commercial Catalysis; (2000)
- [3] R.K. Grasselli; Top. Catal, 21 (2002) 79
- [4] Ch. Moureau; Ann. Chim. Phys. 2 (1894) 187-191
- [5] H. Klare : Geschichte der Chemiefaserforschung, Akademie-Verlag; (1985) 180– 186
- [6] Allied, US 2481826, J. N. Cosby (1947)
- [7] Standard Oil of Ohio, US 2904580; J. D.Idol, Jr. (1957)
- [8] J.L. Callahan and B. Gertisser, US Patent 3 198 750 (1965)
- [9] J. P. Ramiréz, N. Blangenoisb, P. Ruizb; Catal. Letters; 104 (2005)
- [10] W. Gerhartz, Ullman´s encyklopedia of industrial chemistry (1999)
- [11] Sharifah Bee Derouane-Abd Hamid, Prem Pal, Heyong He, Eric G. Derouane;
Catal. Today; 64 (2001) 129–138
- [12] S. Albonetti, G. Blanchard a kol.; Catal. Letters; 45 (1997) 119-123
- [13] Du Pont, US 2736739, (D. C. England, G. V. Nock) (1956)
- [14] Du Pont, US 2553482, (N. Brown) (1951)
- [15] Rohm & Haas, US 2385552, (L. R. V. Spence, F. O. Haas) (1945)
- [16] K. Sennewald, Proc. 5th. World Petroleum Congr. 4 (1960) 217–227
- [17] J. F. Brazdil; Top. Catal.; 38 (2006) 4
- [18] J. Blažek, V. Rábl: Základy zpracování a využití ropy, skriptum VŠCHT Praha,
2.vydání (2006)
- [19] K. Raabová; Diplomová práce: Amoxidace propanu na Fe-zeolitech; (2007)
- [20] G. Centi, S. Perathoner, F. Trifiro; Appl. Catal. A, 157 (1997) 143-172
- [21] A.T. Guttman, R.K. Grasselli, J.F. Brazdil, US Patents 4 746 641 a 4 788 317 (1988)
- [22] L.C. Glaser, J.E Brazdil, D.D. Suresh a kol., US Patents 4 767 739 a 4 788 173 (1988)
- [23] M.A. Toft, J.F. Brazdil, L.C. Glaser, US Patent 4784979 (1988)
- [24] M.A. Toft, J.J. Brazdil, L.C. Glaser, US Patent 4879264 (1989)
- [25] C.S. Lynch, L.C. Glaser, J.E Brazdil, M.A. Toft, US Patent 5 094 898 (1992)
- [26] Y.C. Kim, N. Miura, W. Ueda a kol.; Catalytic Science and Technology, 1 (1990) 439
- [27] Y.C. Kim, W. Ueda and Y. Moro-oka; Stud. Surf. Sci. Catal., 55 (1990) 491
- [28] D.D. Suresh, D.A. Ornoff, J.E Brazdil a kol.; US Patent 4760 159, (1988)
- [29] L.C.Glaeser,J.E Brazdil, M.A. Toft,US Patents 4 843 655, 4 835 125 a 4 837 191,(1988)

- [30] G. Centi, T. Tosarelli a F. Trifiro; J. Catal. 142 (1993) 70
- [31] S. Yu. Burylin, Z.G. Osepova, V. D. Sokolovskou a I.P. Plenková; React. Kinet. Catal. Lett., 18 (1981) 7
- [32] M. Florea, R. Prada-Silvy and P. Grange; Catal. Lett. 87 (2003) 63
- [33] G. Centi, E. Trifiro, J. Ebner, V. Franchetti; Chem. Rev. 88 (1988) 55
- [34] M. Vaarkamp, T. Ushikuko; Appl. Catal., 174 (1998) 99
- [35] M. Florea, R. Prada-Silvy, P. Grange; Catal. Lett. 87 (2003) 70
- [36] J. Nilsson, A.R. Landa-Canovas, S. Hasen, A. Anderson; J. Catal. 186 (1999) 442
- [37] M. Bosket, C.R. Bicknell, P. Erwin; Appl. Catal. A. 136 (1996) 205
- [38] Jong Seob Kim, Seong Ihl Woo; Appl. Catal. A. 110 (1994) 207-216
- [39] G. Centi, R.K. Graselli, E. Patane, F. Trifiro; Stud. Surf. Sci. Catal. 551 (1990) 515
- [40] Y. Li, J. N. Armor; J. Catal. 173 (1998) 511-518
- [41] R. Bulánek, K. Novoveská, B. Wichterlová; Appl. Catal. A. 235 (2002) 181
- [42] S.B. Derouane Abd-Hamid, G. Centi, P. Pal, E.G. Derouane; Top Catal. 15 (2001) 161
- [43] S. B. Derouane- Abd Hamid, P. Pal, H. He, E.G. Derouane; Catal. Today 64 (2001) 129
- [44] A. Zechina, M. Rivallan, G. Berlier, C. Lamberti, G. Richardi; Chem. Phys., 9 (2007) 3483
- [45] G. I. Panov, A.S. Kharitonov, V. I. Sobolev; Appl. Catal. A, 98 (1993) 1-20
- [46] J. Adam; Diplomová práce: Oxidace propanu pomocí O₂ a/nebo N₂O na Fe-zeolitech; (2004)
- [47] H.-Y. Chen, W.M.H. Sachtler; Catal. Today, 42 (1998) 73
- [48] E.-M. El-Malki, R.A. van Santen, W.M.H. Sachtler; J. Phys. Chem. B 103 (1999) 4611
- [49] L. Čapek, V. Kreibich, J. Dědeček, T. Grygar, B. Wichterlová, Z. Sobalík, J.A. Martens, R. Brosius, V. Tokarova; Microporous and Mesoporous Materials 80 (2005) 279
- [50] P. Marturano, L. Drozdová a kol.; Chem. Phys. 3 (2001) 5585
- [51] K. Lazár, O. Pozdnyakova, A. Wootsch, P. Fejes; Hyperfine Interact 167(2006) 779-784
- [52] L. Shu, Y. Liu, J. D. Lipscomb and L. J. Que; J. Biol. Inorg. Chem. 1(1996) 297
- [53] Structure commission of the International Zeolite Association
(<http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ft.xml>)
- [54] H. G. Karge, J. Weitkamp; Molekula sieves- science and technology; Springer- Verlag; (2004)
- [55] J. Perez-Ramirez, F. Kapteijn and A. Bruckner; J. Catal., 218 (2003) 234
- [56] P. Kubanek, B. Wichterlová and Z. Sobalík; J. Catal., 211 (2002) 109

- [57] R. Bulánek, K. Raabová, G. Košová-Kučerová, L. Čapek; Catal. Today (připraven do tisku) (2008)
- [58] P. Jandera; Atomová a molekulová spektroskopie se zaměřením na stopovou analýzu kontaminantů. Díl B – Molekulová spektroskopie v organické analýze, skriptum, Univerzita Pardubice (2006)
- [59] J. Tichý; Chemická kinetika, Pardubice (1988) 67
- [60] J. Ilavský, Aplikovaná chemická kinetika a teória reaktorov I (1990) 172
- [61] G. Kosová, J. Čejka; Coll. Cze. Chem. Comm.; 67 (2002) 1760-1778