

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2018

Jiří Kotera

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Oxidace etanolu na acetaldehyd katalyzovaná
nanosenými vanadovými katalyzátory

Jiří Kotera

Bakalářská práce

2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Jiří Kotera
Osobní číslo: C15048
Studijní program: B2802 Chemie a technická chemie
Studijní obor: Chemie a technická chemie
Název tématu: Oxidace etanolu na acetaldehyd katalyzovaná nanosenými vanadovými katalyzátory
Zadávající katedra: Katedra fyzikální chemie

Zásady pro vypracování:

1. Proveďte literární rešerši a shrňte základní fakta týkající se výroby acetaldehydu a jeho využití v průmyslu.
2. Metodou suché impregnace připravte VO_x/ZrO_2 katalyzátory se třemi různými koncentracemi vanadu v rozsahu 1 až 10%.
3. Charakterizujte povrchové VO_x skupiny pomocí Ramanovi spektroskopie a TPR metody.
4. Na připravených katalyzátorech proveďte měření katalytické aktivity a selektivity v oxidativní dehydrogenaci etanolu při teplotách 175 až 300 °C v reakční směsi sestávající z 5% etanolu a 2,5% kyslíku v heliu.
5. Zhodnoťte získaná experimentální data a diskutujte je s dostupnými informacemi z odborné literatury.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**
Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **prof. Ing. Roman Bulánek, Ph.D.**
Katedra fyzikální chemie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2018**
Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Libor Čapek, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2018

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.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 29. 6. 2018

Jiří Kotera

Rád bych poděkoval prof. Ing. Romanovi Bulánkovi, Ph. D. za jeho odborné vedení, cenné rady a připomínky při konzultacích a během vypracovávání bakalářské práce.

Dále bych chtěl poděkovat doc. Ing. Pavlovi Čičmancovi, Ph. D. za jeho odborné rady a pomoc při měření katalytických testů.

ANOTACE

Práce se zabývá studiem možnosti využití vanadových katalyzátorů na bázi ZrO_2 pro výrobu acetaldehydu z etanolu jako alternativa k již používanému Wacker procesu. Stávající výroba acetaldehydu vychází z etylenu, jehož spotřeba se zvyšuje vlivem zvyšující se poptávky po polymerech. Alternativní výroba z bioetanolu používá obnovitelné zdroje surovin a během produkce acetaldehydu nevznikají toxické odpadní produkty. Bylo prokázáno, že katalyzátory na bázi VO_x/ZrO_2 vykazují vysoké selektivity na acetaldehyd (95+ %) a aktivitu mají srovnatelnou s dříve studovanými katalyzátory na bázi VO_x/TiO_2 .

KLÍČOVÁ SLOVA

zelená chemie, heterogenní katalýza, acetaldehyd, bioetanol, VO_x/ZrO_2 , vanadové katalyzátory

TITLE

Oxidation of ethanol to acetaldehyde over supported vanadium catalysts

ANNOTATION

This work deals with study of possibility of using vanadium catalyst anchored on ZrO_2 as a support for production of acetaldehyde from ethanol as an alternative for already used Wacker process. Current production of ethanol uses ethylene as a reactant, which consumption is increasing due to the increase of demand for polymers. Alternative production from bioethanol uses renewable materials and also there are no toxic products formed. It was shown in the thesis that VO_x/ZrO_2 catalysts exhibit high selectivity toward acetaldehyde (95+ %) and catalytic activity with formerly investigated VO_x/TiO_2 catalysts.

KEYWORDS

green chemistry, heterogeneous catalysis, acetaldehyde, bioethanol, VO_x/ZrO_2 , vanadium catalysts

OBSAH

0	ÚVOD	11
0.1	Výroba acetaldehydu	12
1	HETEROGENNÍ KATALÝZA	15
1.1	Oxidativní dehydrogenace etanolu	16
1.2	Aktivita vanadových katalyzátorů	17
1.3	Charakterizace katalyzátorů	20
1.3.1	Teplotně programovaná redukce (TPR)	22
1.3.2	Laserová Ramanova spektroskopie	23
1.4	Katalytické testy	23
1.4.1	Reaktor s pístovým tokem	23
2	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
2.1	Příprava katalyzátorů VO _x / ZrO ₂	26
2.2	Charakterizace katalyzátorů	26
2.3	Katalytické testy	27
3	VÝSLEDKY A DISKUZE	30
3.1	Ramanova spektrometrie	30
3.2	H ₂ -TPR	32
3.3	Katalytické testy	36
4	ZÁVĚR	40
5	SEZNAM LITERATURY	41

SEZNAM ILUSTRACÍ a TABULEK

Tabulka 1: Přehled připravených katalyzátorů _____	26
Tabulka 2: Charakterizace katalyzátorů (frekvence charakteristické V=O vibrace ($\nu_{V=O}$), teplota maxima redukčního píku (T_{MAX}), molární poměr spotřebovaného vodíku a vanadu (H_2 / V) a změna oxidačního stavu vanadu z V^{5+} _____	35
Tabulka 3: Hodnoty selektivit produktů za izokonverzních podmínek a aktivita vyjádřená pomocí TOF _____	39
Obrázek 1: Oxidativní dehydrogenace etanolu _____	14
Obrázek 2: Neoxidativní dehydrogenace etanolu _____	14
Obrázek 3: Porovnání průběhu nekatalyzované reakce s reakcí katalyzovanou pevným katalyzátorem, převzato a upraveno ²¹ _____	15
Obrázek 4: Monomerní částice nanosená na nosiči, převzato a upraveno ³⁴ _____	18
Obrázek 5: Oligomerní částice nanosená na nosiči, převzato a upraveno ³⁴ _____	19
Obrázek 6: Vrstevnatá krystalická částice nanosená na nosiči, převzato a upraveno ³⁴ _____	20
Obrázek 7: Spektra dehydratovaných VO_x / ZrO_2 katalyzátorů získaná Ramanovou spektrometrií. a - $VO_x / ZrO_2 - 0,5$, b - $VO_x / ZrO_2 - 1$, c - $VO_x / ZrO_2 - 1,5$, d - $VO_x / ZrO_2 - 2,5$, e - $VO_x / ZrO_2 - 5$, f - $VO_x / ZrO_2 - 7,5$, g - $VO_x / ZrO_2 - 10$ _____	30
Obrázek 8: H_2 -TPR profily katalyzátorů VO_x / ZrO_2 . a - $VO_x / ZrO_2 - 0,5$, b - $VO_x / ZrO_2 - 1$, c - $VO_x / ZrO_2 - 1,5$, d - $VO_x / ZrO_2 - 2,5$, e - $VO_x / ZrO_2 - 5$, f - $VO_x / ZrO_2 - 7,5$, g - $VO_x / ZrO_2 - 10$ _____	32
Obrázek 9: Závislost teploty maxima redukčního píku na koncentraci vanadu nanoseného na nosiči _____	33
Obrázek 10: TPR profily sloučenin V_2O_5 a ZrV_2O_7 _____	34
Obrázek 11: Závislosti konverze etanolu a selektivity produktů na teplotě pro katalyzátor $VO_x / ZrO_2 - 5$ o navážce 100 mg. a - konverze etanolu, b - selektivita na acetaldehyd, c - selektivita na CO a CO_2 , d - selektivita na etylen, e - selektivita na dietylexer _____	36
Obrázek 12: Selektivity katalyzátorů na vznikající produkty za izokonverzních podmínek _____	37

Obrázek 13: Závislost aktivity vyjádřená pomocí TOF na koncentraci naneseného vanadu _38

0 ÚVOD

Vzhledem ke zvyšující se spotřebě energie, přísnějším ekologickým normám a postupnému vyčerpávání fosilních paliv se studium alternativních a obnovitelných zdrojů energie stává čím dál více zajímavé pro akademický i průmyslový výzkum. Biomasa, jakožto obnovitelný zdroj energie s nízkou uhlíkovou stopou, se stává velmi důležitým zdrojem pro výrobu biopaliv a základních velkotonážních chemikálií¹. Zelená chemie a výroba chemikálií ekologickým způsobem je jedním z hlavních zájmů výzkumu. Celosvětovým cílem začlenění principů zelené chemie je snížit závislost na fosilních palivech, emise a uhlíkovou stopu.

S pokrokem ve zpracování biomasy klesá cena výroby látek s vyšší přidanou hodnotou vycházející z obnovitelných zdrojů. Příkladem využití biomasy je nárůst produkce bioetanolu, který se využívá v potravinářství a kvůli legislativě jako biopalivo². Podle směrnice Evropského parlamentu a rady (EU) 2009/08/ES (čl.3 odst. 4) mají členské státy zajistit zvýšení podílu energie z obnovitelných zdrojů ve všech druzích dopravy alespoň na 10 % konečné spotřeby energie v dopravě v daném státě do roku 2020. Očekává se, že nejvíce přispěje k dodržení tohoto závazku přimíchávání biopaliv do benzínu a motorové nafty³. Dalším cílem Evropské unie je snižovat emise skleníkových plynů během životního cyklu na jednotku energie z paliv používaných v unii silničními vozidly a dalšími stroji do konce roku 2020 nejméně o 6 %. Ke splnění tohoto cíle opět nejvíce přispívá přimíchávání biopaliv do benzínu a motorové nafty⁴.

Bioetanolu se produkuje přibližně 80 Mt ročně, přičemž asi 90 % produkce se využívá jako biopalivo. Vzhledem k nárůstu produkce a využití biomasy druhé generace se očekává snížení ceny bioethanolu¹. Biomasa druhé generace na rozdíl od první generace již nevychází z možných potravin. Zdrojem biomasy druhé generace je především lignin, celulóza a hemicelulóza⁵. Díky zvyšování produkce bioetanolu se postupně snižuje jeho cena a tím se zvyšuje i jeho dostupnost. Nabízí se využití bioetanolu jako možné výchozí látky pro výrobu látek s vyšší přidanou hodnotou jako je například acetaldehyd².

Acetaldehyd je důležitým meziproduktem při výrobě mnoha velkotonážních chemikálií, jako je kyselina octová, její estery, acetanhydrid, pyridin, pyridinové báze, kyselina peroxyoctová, pentaerythritol, butan-1,3-diol, glyoxal, kyselina glyoxalová, krotonaldehyd, kyselina mléčná, n-butanol a 2-etylhexanol⁶.

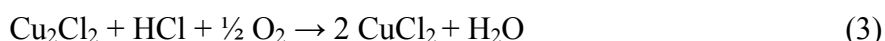
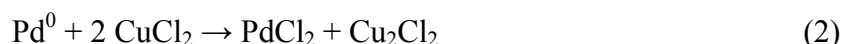
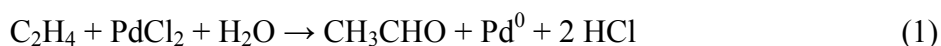
Acetaldehydu se vyrobí přibližně 1 Mt ročně⁷, přičemž v roce 2016 se 34 % celosvětové produkce využilo na výrobu esterů kyseliny octové, 23 % na výrobu kyseliny octové, 18 % na výrobu pentaerthritolu, 10 % na výrobu pyridinu a pyridinových bází a 15 % se využilo na výrobu ostatních produktů. Pyridin a pyridinové báze se používají na produkci zemědělských chemikálií. Pentaerythritol a estery kyseliny octové (hlavně etyl-acetát a isobutyl-acetát) se využívají především na povrchové nátěry. Většina produkce kyseliny octové se vzhledem k ceně vyrábí levnějším způsobem, karbonylací metanolu⁸. Zbytek produkce kyseliny octové se vyrábí fermentací nebo z acetaldehydu⁹. Kyselina octová se vyrábí z acetaldehydu ve východní Evropě, na Středním východě a v Jižní Americe. Přestože se předpokládá, že výrobu kyseliny octové z acetaldehydu postupně nahradí výroba z metanolu, očekává se globální nárůst celosvětové spotřeby acetaldehydu o 3 % ročně¹⁰. Největším spotřebitelem acetaldehydu je Čína, která tvoří téměř polovinu celosvětové spotřeby (45 %), druhým největším spotřebitelem je Indie (14 %), dále východní Evropa (13 %), poté USA, Japonsko, Střední východ a další země. Nedávno se objevila nová možnost využití acetaldehydu jako suroviny pro výrobu butadienu z acetaldehydu⁷.

0.1 Výroba acetaldehydu

Acetaldehyd je možné vyrábět z různých surovin. Jako výchozí látky se v minulosti používaly nebo stále používají tyto suroviny: etanol (z fermentace sacharidů, nebo z hydratace acetyleny), acetylen, etylen, nižší uhlovodíky (C_3 a C_4), metanol nebo oxid uhelnatý s vodíkem⁶.

V současné době se 85 % acetaldehydu průmyslově vyrábí oxidací etylenu za homogenní katalýzy $PdCl_2$ a $CuCl_2$ v kapalně fázi, tzv. Wacker procesem (známý také jako Hoechst - Wacker proces). Tento proces byl vyvinut na konci 50. let minulého století⁷. Průmyslově se acetaldehyd vyráběl dvěma způsoby. Jeden je známý jako Hoechst proces, který je jednostupňový. Tento způsob se vyznačuje tím, že je přiváděna směs kyslíku s etylenem (pracuje se nad mezí výbušnosti) do vodného roztoku $PdCl_2$ a $CuCl_2$ při 120 - 130 °C a tlaku 4 atmosfér. Acetaldehyd se odděluje od ostatních produktů na výstupu z reaktoru. Druhým způsobem je Wacker proces, který je dvoustupňový a nejprve v prvním reaktoru dochází k oxidaci etylenu na acetaldehyd pomocí $PdCl_2$ - $CuCl_2$ ve vodném roztoku při teplotě 105 – 110 °C a tlaku 9 - 10 atmosfér. Směs se vzniklým acetaldehydem a zredukovaným katalyzátorem $PdCl_2$ - Cu_2Cl_2 pokračuje do flešové věže, kde dojde

ke snížení tlaku na tlak atmosférický, čímž se směs vody a acetaldehydu oddestiluje. Katalyzátor pokračuje do oxidačního reaktoru, kde dochází k oxidaci katalyzátoru vzduchem na PdCl₂ - CuCl₂ za tlaku 10 atmosfér⁶. Oba procesy dosahují výtěžku 94 %. Dvoustupňový proces vyžaduje větší počáteční investici, ale je bez rizika exploze směsi etylenu a kyslíku¹¹. Reakce probíhá takto¹¹:

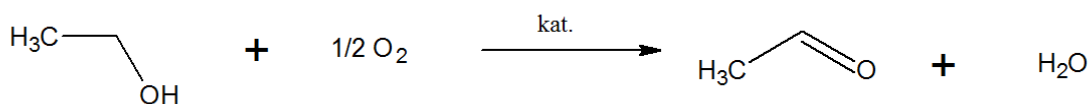


Celková reakce¹¹:



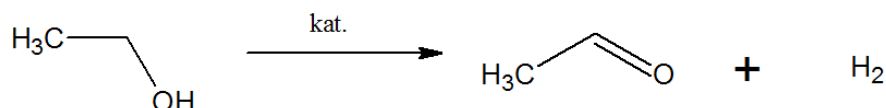
Velkou výhodou Hoechst - Wacker procesu je, že je potřebné pouze malé množství PdCl₂, které se po reakci regeneruje. Existuje ale i několik nevýhod, kvůli kterým je tato výroba poměrně ekonomicky náročná. Jednou z nevýhod je nutnost použití materiálů odolných korozivnímu prostředí. Používá se drahý titanový reaktor^{2,7}. Další nevýhodou tohoto procesu je vznik velkého množství odpadních kapalných produktů (2-chlorethanol, etylchlorid, chlorované acetaldehydy), odpadních plynů (metan, etan, chlormetan a chlorethan) a vedlejších produktů (kyselina octová, produkty kondenzace acetaldehydu)^{10, 11}. Vedlejší a odpadní produkty je nutné oddělit od vznikajícího acetaldehydu. Důležité je odstranění chlorovaných uhlovodíků, které mají antimikrobiální vlastnosti, jsou vysoce toxické a v životním prostředí persistentní⁷.

Vzhledem ke zvyšující se spotřebě etylenu na výrobu polymerů (72 % etylenu se spotřebuje na výrobu PE, PET a PVC) se hledá jiný způsob výroby acetaldehydu. Očekává se, že spotřeba etylenu v dalších 4 letech bude růst o 3 až 4 % ročně¹³. Vzhledem k výše zmíněným důvodům se zdá být výroba acetaldehydu z bioetanolu možnou náhradou^{9, 14}. Konverze etanolu na acetaldehyd je možná jak oxidativní, tak i neoxidativní dehydrogenací⁷.



Obrázek 1: Oxidativní dehydrogenace etanolu

Oxidativní dehydrogenace probíhá za přítomnosti kyslíku, kde mezi produkty je vedle požadovaného produktu i voda. Reakce je exotermní, tepelné zabarvení reakce je -179 kJ/mol^{15} . Nejslibnějším způsobem konverze etanolu na acetaldehyd oxidativní dehydrogenací (ODH) je použití oxidů kovů jako katalyzátorů pro tuto reakci. Nejvíce probádané jsou katalyzátory na bázi oxidů vanadu a oxidů molybdenu⁷.



Obrázek 2: Neoxidativní dehydrogenace etanolu

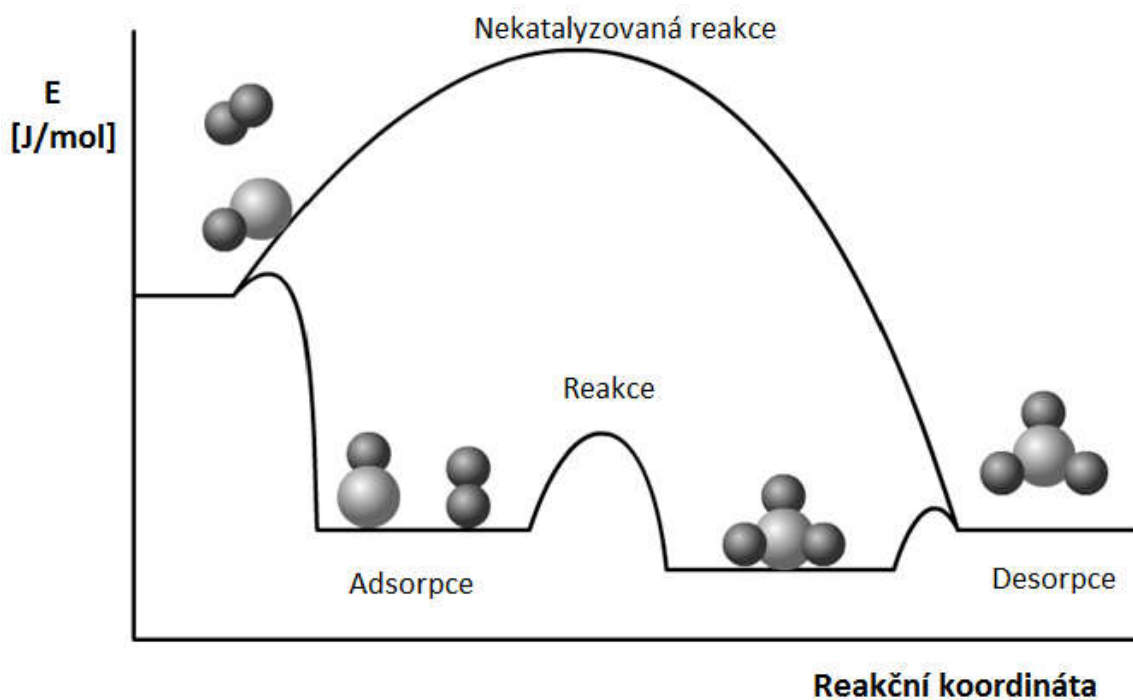
Neoxidativní dehydrogenace probíhá bez přístupu kyslíku a na rozdíl od ODH vzniká vodík. Reakce je katalyzovaná nejčastěji katalyzátory na bázi mědi dopovanými dalšími kovy (např. Ni^{16} , Zn , Co , Cr^6), nebo jinými kovovými katalyzátory, např. $\text{Au} / \text{SiO}_2^{17}$. Tato reakce se většinou provádí za teploty kolem $270 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$ při konverzi 30 - 50 %, přičemž selektivita na acetaldehyd je 90 - 95 %. Vedlejšími produkty jsou krotonaldehyd, etyl-acetát, vyšší alkoholy a etylen. Vznikající vodík je dostatečně čistý na přímé použití pro hydrogenace¹⁸. Tepelné zabarvení reakce (ΔH) je $+82,5 \text{ kJ/mol}$, je tedy endotermická a vyžaduje vyšší reakční teploty v porovnání s ODH. Velkou nevýhodou této reakce je nutnost časté regenerace katalyzátoru⁶.

Tato bakalářská práce se zabývá oxidativní dehydrogenací etanolu na acetaldehyd katalyzovanou heterogenními katalyzátory. ODH je značně výhodnější a vhodnější pro výrobu acetaldehydu než je neoxidativní dehydrogenace. Energetická náročnost, zvýšená nutnost regenerace katalyzátoru a rovnovážnost reakce u neoxidativní dehydrogenace jsou hlavními důvody pro využití ODH.

1 HETEROGENNÍ KATALÝZA

Katalýza je odvětví chemické kinetiky, které se zabývá katalyzátory a katalyzovanými reakcemi. Katalyzátory jsou látky, které svou přítomností urychlují termodynamicky možné reakce a z reakce vycházejí beze změny. Katalyzátory nemění chemickou podstatu reakce ani polohu rovnováhy reakce. Katalyzátor především snižuje aktivační energii dané reakce¹⁹.

Podle skupenství reakční směsi a katalyzátoru se katalýza dělí na homogenní, heterogenní a enzymatickou. Homogenní katalýza probíhá ve stejné fázi, což je jednak velkou výhodou, ale i nevýhodou. Výhody homogenní katalýzy jsou, že nedochází k problémům s difúzí, reakce je katalyzovaná všemi částicemi katalyzátoru v celém objemu reakční směsi. Další výhodou je většinou relativně jednoduchá kinetika. Hlavní nevýhodou homogenní katalýzy je především velmi komplikovaná či nemožná separace katalyzátoru z reakční směsi po proběhlé reakci. U heterogenní katalýzy je katalyzátor v jiné fázi než reakční směs (nejčastěji pevný katalyzátor a kapalná nebo plynná reakční směs). U heterogenních katalytických reakcí se projevuje vliv povrchových a transportních jevů, které znesnadňují popis mechanismů a kinetiky reakcí. Hlavní výhodou heterogenní katalýzy je velmi snadná separace katalyzátoru od reakční směsi^{19,20}.



Obrázek 3: Porovnání průběhu nekatalyzované reakce s reakcí katalyzovanou pevným katalyzátorem, převzato a upraveno²¹

Při heterogenní katalýze (viz obrázek 3) dochází nejprve k transportu hmoty vnější a vnitřní difúzí do pevného katalyzátoru. Poté jsou výchozí látky adsorbovány na katalytické centrum, kde dochází k reakci s katalyzátorem. Následuje desorpce produktů, vnitřní a vnější difúze produktů do objemu reakční směsi²⁰.

1.1 Oxidativní dehydrogenace etanolu

Jedním z potenciálně účinných heterogenních katalytických systémů pro přeměnu etanolu na acetaldehyd jsou oxidy vanadu, především dispergované na povrchu nosiče. Oxidy vanadu či povrchové oxovanadové komplexy, VO_x , jsou velmi efektivní katalyzátory, které již našly uplatnění v průmyslových aplikacích. Vlastnosti oxovanadových komplexů je možné upravovat pomocí nosičů, způsobem nanesení a populací komplexů dispergovaných do různého stupně asociace^{9, 22}. Podle literatury je obecně přijímaným faktem, že aktivita vanadových katalyzátorů na různých nosičích v oxidaci etanolu roste v pořadí $\text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{V}_2\text{O}_5$ (bez nosiče) $< \text{Nb}_2\text{O}_5 \sim \text{CeO}_2 < \text{ZrO}_2 < \text{TiO}_2$ ^{2, 9, 15, 23–25}. Většina vědců se domnívá, že reakce probíhá Mars van Krevelenovým redoxním mechanismem, kde hraje zásadní roli kyslík ve vazbě $\text{V-O-M}_{\text{nosič}}$ ¹⁴, ale někteří se domnívají, že reakce probíhá se zapojením vazby V-O-V ¹⁵, případně se zapojením terminální V=O vazby²⁶. Mars van Krevelenův mechanismus spočívá v oxidaci reaktantu oxidovanou formou katalyzátoru, který se tím redukuje. V následujícím kroku se katalyzátor reoxiduje plynným kyslíkem přítomným v reakční směsi, který se nejprve disociuje na atomární kyslík²⁰. Podle mechanismu se zapojením V-O-V vazby dochází k oxidaci výchozí látky pomocí kyslíku vázaného mezi vanadovými atomy, který se odtrhne. Odtrhnutím kyslíku vznikne kyslíková vakance a tím dojde i ke snížení oxidačního čísla na obou vanadových atomech. Následně dojde k zaplnění vakance podobným způsobem jako u předchozího mechanismu a to kyslíkem ze směsi⁹. Podle mechanismu s terminální V=O vazbou vystupuje V=O jako silné bazické centrum, které přijímá kyselý vodík z alkoholů. Následně dojde k navázání zbytku molekuly na vanad a k následné reakci na acetaldehyd²⁶.

Katalyzátor VO_x/ZrO_2 by mohl být zajímavou alternativou k prozatím nejaktivnějšímu a nejvíce studovanému katalyzátoru VO_x/TiO_2 . VO_x/ZrO_2 by mohl mít mírně⁹, nebo značně²⁷ vyšší selektivitu na acetaldehyd než titanový katalyzátor. VO_x/TiO_2 produkuje další produkty oxidace, hlavně kyselinu octovou, která má na rozdíl od acetaldehydu menší ekonomickou hodnotu než etanol⁷.

U vanadových systémů panuje značná nejasnost ohledně neaktivnějších částic v oxidativní dehydrogenaci etanolu na acetaldehyd. Podle Andrushkeviche⁹ a Kilosové²⁴ jsou neaktivnějšími místem polymerní nebo oligomerní vanadové částice, ale podle Schlögl²⁸ a Becka¹⁵ jsou monomerní částice neaktivnějšími katalytickým centrem pro tuto reakci.

Nanesené vanadové katalyzátory jsou schopné katalyzovat velké množství oxidativně - dehydrogenačních reakcí organických sloučenin jako je například etanol, metanol, lehké alkany a další podobné sloučeniny^{2, 25}. Dále se vanadové katalyzátory používají na oxidaci SO₂ na SO₃, na katalytickou redukci NO_x z kouřových plynů. Vanadové katalyzátory se také využívají na oxidaci benzenu nebo butenu na maleinanhydrid, na oxidaci naftalenu nebo o-xylenu na ftalanhydrid a další²⁹.

1.2 Aktivita vanadových katalyzátorů

Vanadové katalyzátory na zirkonových nosičích mají podle literatury^{9, 27} značnou selektivitu na acetaldehyd a aktivitu pro ODH etanolu, aktivita je mírně nižší než mají vanadové katalyzátory na bázi TiO₂^{9, 27}. U heterogenních katalyzátorů je dána celková katalytická účinnost celkovým množstvím aktivních center a tudíž i celkovým povrchem heterogenního katalyzátoru. Proto je velmi důležité připravit katalyzátor o velkém povrchu³⁰.

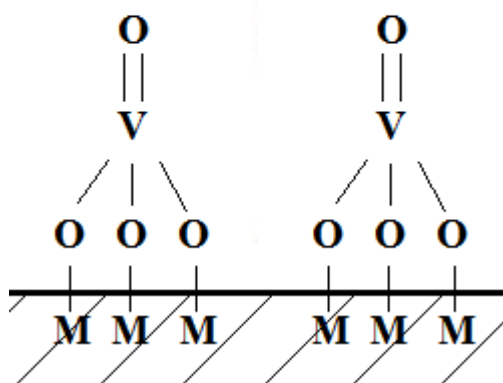
Pro dosažení vysoké aktivity a selektivity je také důležitý druh koordinovaných vanadových komplexů. Na nosičích se tvoří různé druhy vanadových (VO_x) částic. Tyto druhy vanadových částic se liší svými vlastnostmi, což se odráží v jejich rozdílných katalytických aktivitách a selektivitách, které jsou rozdílné pro různé reakce. Každý druh těchto částic je vhodný pro katalýzu jiných reakcí. Vlastnosti VO_x částic jsou ovlivňovány množstvím vanadu naneseného na nosiči (koncentrací na jednotku plochy), způsobem nanesení a předúpravou před vlastní aplikací a chemickými a fyzikálními vlastnostmi použitého nosiče pro depozici těchto VO_x částic. Pro katalyzátory vyrobené suchou cestou je obecně přijímaným faktem, že se vanadové oxidy koordinované na nosič nacházejí ve třech základních formách³¹⁻³³:

- monomerní VO_x částice
- amorfni oligomerní či polymerní formy
- krystalické domény strukturou podobné V₂O₅ krystalům

Kromě těchto tří základních forem se ještě mohou vyskytovat směsné oxidy nosiče a naneseného oxidu (např. ZrV_2O_7). Na nosičích se obvykle nevyskytuje pouze jeden druh VO_x částic, ale jejich směs²⁹.

Izolované monomerní tetraedricky koordinované jednotky se hojně vyskytují na katalyzátorech s malým obsahem vanadu (typicky pro plošné hustoty $< 2,3$ atomů vanadu / nm^2). Zvýšením koncentrace vanadu ukotveného na nosiči dosáhneme vzniku různých oligomerních nebo polymerních tetraedrických VO_x částic (při koncentraci 1 - 8 V / nm^2). Při vysoké koncentraci přesahující množství vanadu nutné pro vznik vanadové monovrstvy na nosiči, vznikají oktaedricky koordinované polymerizované VO_x částice, které se strukturou podobají objemovému V_2O_5 ($> 7 - 10$ V / nm^2)^{25, 31, 32, 34}. Pro nanesené vanadové katalyzátory se odhaduje přibližná maximální koncentrace 7 - 8 V / nm^2 , při které ještě vzniká monovrstva³⁴. Určení kapacity monovrstvy vychází z předpokladu, že objemové V_2O_5 částice vznikají při překročení této koncentrace. Přítomnost a množství objemových částic V_2O_5 se určují hlavně pomocí Ramanovy spektroskopie, která je na tyto částice velmi citlivá³¹. Výše uvedené plošné hustoty jsou uváděny pro katalyzátory VO_x / ZrO_2 připravené chemickou mokrou nebo suchou cestou. Pro jiné nosiče a způsoby příprav se hodnoty liší^{31, 32, 34}.

Monomerní vanadové částice

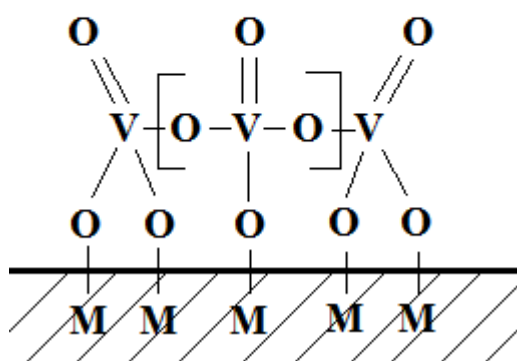


Obrázek 4: Monomerní částice nanesená na nosiči, převzato a upraveno³⁴

Na obrázku 4 je znázorněna monomerní vanadová částice nanesená na nosiči, kde M představuje atomy nosiče. Studium ODH etanolu na VO_x / ZrO_2 katalyzátorech prokázalo,

že monomerní částice vanadu vykazují vysokou selektivitu na etylen ve srovnání s jinými katalyzátory, která s rostoucí konverzí etanolu roste, což je pravděpodobně způsobeno vznikající vodní párou, která podporuje vznik kyselých OH skupin na povrchu katalyzátoru. Tyto kyselá OH skupiny zvyšují selektivitu na etylen, který vzniká intramolekulární dehydratací etanolu²⁵.

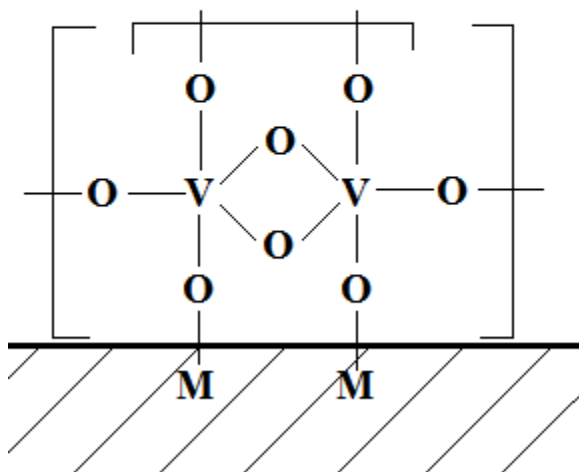
Oligomerní vanadové částice



Obrázek 5: Oligomerní částice nanesená na nosiči, převzato a upraveno³⁴

Na obrázku 5 je znázorněna oligomerní vanadová částice nanesená na nosiči, kde M představuje atomy nosiče. Vzhledem k 2D charakteru komplexů, dispergované monomerní, oligomerní a polymerní polyvanadátové částice (VO_x) s tetraedrál ní koordinací jsou více přístupné pro reakční směs než shluky V_2O_5 , kde je část katalytických center uzavřena uvnitř shluků V_2O_5 a tím jsou nepřístupné pro reaktanty, což může vést k nižší specifické katalytické aktivitě těchto částic^{31, 35}. Pro vysokou aktivitu a selektivitu katalyzátoru je důležitá dobrá disperze a přístupnost vanadových atomů. Z tohoto důvodu jsou studovány především submonovrstvé a monovrstvé vanadové katalyzátory³⁴.

Krystalické domény V_2O_5



Obrázek 6: Vrstevnatá krystalická částice nanosená na nosiči, převzato a upraveno³⁴

Na obrázku 6 je znázorněna krystalická vanadová částice nanosená na nosiči, kde M představuje atomy nosiče. Krystalické vanadové částice tvoří jednotlivé vrstvy podobné V_2O_5 . Mnoho z těchto vrstev je ukrytých pod povrchovými vrstvami, což je činí nepřístupné pro reakční směs. Monovrstvé (submonovrstvé) nanosené vanadové katalyzátory se připravují hlavně konvenční víceřadovou suchou či mokrou cestou. Vytvoření katalyzátoru o vyšší koncentraci než $8 \text{ V} / \text{nm}^2$ a nepřekročení kapacity monovrstvy VO_x komplexů bez tvorby oxidických shluků je velmi náročné³⁴.

1.3 Charakterizace katalyzátorů

Charakterizace katalyzátorů je důležitá součást testování katalyzátorů. Díky různým instrumentálním metodám jsme schopni zjistit, fyzikálně-chemické vlastnosti katalyzátorů. Bohužel neexistuje univerzální způsob, pomocí něhož bychom zjistili veškeré vlastnosti katalyzátorů. Proto se pro charakterizaci katalyzátorů používá kombinace několika technik. Používané techniky se liší i podle studovaného katalyzátoru.

U nanosených VO_x katalyzátorů se nejčastěji používají tyto techniky^{20, 29, 36–39}:

- rentgenostrukturní analýza (XRD)
- rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)
- infračervená spektroskopie (IČ), IČ s Fourierovou transformací (FT-IČ)

- difúzně reflektanční spektroskopie ve viditelné a ultrafialové oblasti (DR UV-VIS)
- rentgenová fluorescenční analýza (XRF)
- atomová emisní spektroskopie s indukovanou plazmou (ICP-AES)
- sorpční metody (chemisorpce, adsorpce)
- jemná struktura rentgenové absorpce (XAFS)
- nukleární magnetická resonance (NMR)
- elektronová spinová resonance (ESR)
- transmisní (TEM) a skenovací (SEM) elektronová mikroskopie
- teplotně-programovaná desorpce (TPD) a redukce (TPR)
- laserová Ramanova spektroskopie (LRS)

Prášková XRD analýza je citlivá pro V_2O_5 krystality větší než 3 nm. Tato technika je citlivá pro veškeré krystalické fáze na katalyzátoru a je schopná je od sebe rozeznat^{36,39}.

XPS nám dává informace o oxidačním stavu a disperzi povrchových atomů (maximální hloubka, ze které lze získat informace je cca 1 – 2 nm) katalyzátoru. XPS nedokáže rozpoznat jednotlivé druhy VO_x částic, pokud jsou ve stejném oxidačním stavu a koordinačním okolí. Tato metoda je vhodná, pokud se na katalyzátoru nacházejí i oxidy vanadu v redukovaném stavu³⁷.

Infračervená spektroskopie slouží k získání informací o molekulární struktuře (oxidační stav a koordinace) nanesených VO_x katalyzátorů, za předpokladu, že nedochází k překryvu vibračních pásů nosiče a vanadylových skupin. FT-IČ nabízí vyšší citlivost a rozlišení než IČ. IČ se také často používá pro studium interakce katalyzátorů a reaktantů při adsorpci^{37,38}.

Ramanova spektroskopie je komplementární technika k IČ a umožňuje sledovat vibrace VO_x částic. Vibrace skeletu ZrO_2 nepřekrývá charakteristické $V=O$ vibrace a tudíž je tato spektroskopie vhodná pro studium těchto nanesených VO_x částic³⁸.

Z DR UV-Vis spekter vanadových katalyzátorů můžeme získat informace o koordinaci vanadu a stupni polymerizace a oxidačním stavu povrchových VO_x komplexů. Stejně jako u IČ nesmí docházet k překryvu absorpčních pásů. S výhodou lze využít DR UV-VIS spektroskopie v případě VO_x na silice, alumině nebo MgO . V případě TiO_2 nebo ZrO_2 je analýza komplikovaná existencí intenzivních CT pásů nosiče v ultrafialové oblasti spektra^{22,29}.

XRF a ICP-AES poskytuje informace o prvkovém složení katalyzátorů⁴⁰.

Chemisorpční techniky dávají nepřímé informace o disperzi vanadové oxidové fáze. Adsorpční izotermy slouží ke zjištění tzv. texturních vlastností (specifického povrchu, velikosti a objemu pórů)^{37, 38}.

XAFS technika (včetně EXAFS a XANES) zjišťuje detailní informace o oxidačním stavu a koordinačním okolí nanesených vanadových katalyzátorů. Je možné určit i délky vazeb a průměrná koordinační čísla²⁹.

⁵¹V NMR v pevném stavu je technika schopná určit různé koordinační formy naneseného V⁵⁺. Citlivost měření V⁵⁺ snižuje přítomnost čtyřmocného vanadu, který rozšiřuje signál^{29, 37}.

ESR je technika schopná kvantitativně měřit přítomnost a koordinaci V⁴⁺ iontů. Spektra obsahují oddělené a ostré píky hyperjemného štěpení, tato metoda je velmi citlivá²⁹.

Transmisní a skenovací mikroskopie slouží ke zjištění přítomnosti V₂O₅ krystalů a zjištění morfologie částic katalyzátoru²⁰.

TPD se používá ke zjištění acidobazických vlastností katalyzátoru⁴¹.

Pro charakterizace připravených katalyzátorů v této bakalářské práci byly použity dvě charakterizační techniky a to Ramanova spektroskopie a teplotně-programovaná redukce.

1.3.1 Teplotně programovaná redukce (TPR)

TPR je druh teplotně programované techniky, při níž se redukuje látky pomocí redukčního činidla za definované změny teploty systému, přičemž se monitoruje rychlost redukčního děje. Redukce probíhá kontinuálně, redukční činidlo proudí vrstvou vzorku a měří se jeho relativní úbytek ve srovnání s původním množstvím. Jako detektor se používá TCD (tepelně vodivostní detektor) nebo MS (hmotnostní spektrometr). Nejčastěji se jako redukční činidlo používá vodík (H₂ - TPR) nebo oxid uhelnatý (CO - TPR) ve směsi s inertním plynem (He nebo Ar), možné je ale použití i dalších plynů. Při TPR experimentech získáváme závislost úbytku redukčního činidla na teplotě. Teplota v systému narůstá podle zadané funkce, většinou lineárně. Z těchto dat můžeme získat informace o teplotě maximální rychlosti redukce (T_{MAX}) odpovídající vrcholu píku TPR křivce, z čehož se dá posuzovat redukovatelnost dané částice, dále je možné určit celkovou spotřebu vodíku na redukci, což slouží k výpočtu průměrné změny oxidačního stavu částic či jejich množství. TPR technika umožňuje získat data o aktivační energii redukce a mechanismu redukce, ale pouze pro jednoduché redukce, což neplatí pro nanesené vanadové katalyzátory. Pomocí této techniky můžeme rozpoznat různé fáze oxidů kovů, pokud je značně rozdílná redukovatelnost

těchto fází (redukují se při dostatečně rozdílných teplotách). Nevýhodou TPR je, že není tak citlivá jako NMR nebo vibrační spektroskopie. Menší citlivost je způsobena tím, že většinou v TPR křivce je detekován pouze jeden redukční pík, protože probíhá jen jeden redukční děj, nebo více redukčních dějů při stejné či podobné teplotě. Při redukcí nanosených vanadových částic obsahuje TPR křivka obvykle jen jeden asymetrický pík, zatímco redukce objemového V_2O_5 je charakteristická komplexní TPR křivkou vykazující obvykle trojici redukčních pásů^{37, 38, 42}.

1.3.2 Laserová Ramanova spektroskopie

LRS je vibrační spektroskopická technika, která poskytuje informace o molekulách, které mění při vibraci svojí polarizovatelnost. Ramanova spektroskopie je schopná rozpoznat jednotlivé VO_x částice v nejvyšším oxidačním stavu a jejich délky vazeb. Citlivost LRS je znatelně nižší k vanadu v redukovaném stavu (V^{4+} a V^{3+}). Zirkonové oxidy mají vysoký absorpční pás v oblasti pod 700 cm^{-1} , kde ale nedochází k překrytí VO_x vibrací²⁹. Vazba $V=O$ tetraedrických vanadových částic má silný Ramanův pás okolo 1030 cm^{-1} a mírně se posouvá s narůstajícím obsahem vanadu až k přibližně 1038 cm^{-1} . Tento pás představuje symetrickou vibraci $V=O$ vazby. Při vyšších vanadových koncentracích se objevuje široký pás se slabší odezvou okolo $900\text{--}940\text{ cm}^{-1}$, který je připisován vibraci vazby $V-O-V$. Ramanova spektroskopie je velmi citlivá na přítomnost krystalického V_2O_5 , vibrace vazby $V=O$ u V_2O_5 poskytuje silný pík při 995 cm^{-1} ^{29, 38, 39, 43}.

1.4 Katalytické testy

Při katalytických testech je testována funkce katalyzátoru v praxi. Katalytická aparatura bývá přímo připojena na vhodný analyzátor, většinou GC (plynový chromatograf) nebo MS. Provádí se analýza produktů, z čehož se následně zjišťují různé parametry, jako je například konverze, selektivita, výtěžek, aktivita katalyzátoru, stabilita, životnost katalyzátoru a další.

1.4.1 Reaktor s pístovým tokem

V našem případě byl pro katalytické testy připravených katalyzátorů v ODH etanolu použit trubkový reaktor s pístovým tokem. Plynná směs byla vedena do trubkového reaktoru s pevným katalyzátorem na pevném loži. Katalyzátor o dané navážce byl smísen s karbidem křemíku, který zabraňoval přehřívání katalyzátoru a umožňoval měření nižších navážek katalyzátoru, zajišťoval tedy dostatečně vysoké lože katalyzátoru, aby byly splněny

předpoklady pístového toku. V trubkovém průtokovém reaktoru postupuje reaktorem objemový element reagující směsi stejnou rychlostí v rovnoběžných proudnicích. Složení reakční směsi se mění pouze po délce reaktoru, složení je konstantní ve směru kolmém na proudnice. K transportu tepla a látky dochází pouze konvekci²⁰.

Pro popis průběhu reakce se používá látková bilance jedné složky, kterou označíme jako klíčovou složku. Za klíčovou složku je obvykle považována ta komponenta chemické reakce, která vstupuje do reakce jako výchozí látka, nebo se účastní největšího počtu reakčních kroků a je vzhledem k ostatním komponentám v podbytku. Pro látkovou bilanci pak platí^{19, 20}.

$$\text{vstup} + \text{zdroj} = \text{akumulace} + \text{výstup} \quad (5)$$

$$n_A \cdot dt + v_A \cdot d\xi \cdot dV \cdot dt = (n_A + dn_A) \cdot dt + dc_A \cdot dV \quad (6)$$

Kde n_A je látkové množství látky A, dt je změna času, v_A je stechiometrický koeficient látky A, $d\xi$ je změna reakčního obratu, dV je změna objemu, dn_A je změna látkového množství látky A a dc_A je změna látkové koncentrace látky A. V ustáleném stavu je akumulace rovna nule. Zavedeme-li konverzi klíčové složky²⁰

$$X_A = \frac{(n_{Af} - n_A)}{n_{Af}} \quad (7)$$

Kde n_{Af} [mol / s] je rychlost nástřiku složky A, n_A [mol / s] je aktuální průtok složky A v daném místě reaktoru a V [dm³] je objem reakční směsi. Dosadíme tento výraz a dostaneme pro rychlost reakce^{20, 44}:

$$\overline{r \cdot r} = -\frac{1}{v_A} \cdot \frac{dX_A}{d\left(\frac{V}{n_{Af}}\right)} \quad (8)$$

$$\overline{r \cdot r_w} = -\frac{1}{v_A} \cdot \frac{dX_A}{d\left(\frac{W}{n_{Af}}\right)} \quad (9)$$

Pro katalyzované reakce se zavádí rychlost reakce vztažená na hmotnost katalyzátoru [kg], jelikož se obtížně určuje objem reakční směsi, označována jako $r \cdot r_w$ [mol / kg.s]. Výraz W / n_{Af} představuje prostorový čas a jeho převrácená hodnota n_{Af} / W se nazývá prostorová rychlost^{20, 44}.

Při reakci v plynné fázi lze nahradit rychlost nástřiku n_{Af} objemovou rychlostí nástřiku klíčové složky F_A^0 [m^3 / s]. Rychlost reakce je pak vyjádřena^{20, 44}:

$$\overline{r \cdot r_w} = -\frac{1}{\nu_A} \cdot \frac{dX_A}{d\left(\frac{W}{F_A^0}\right)} \quad (10)$$

Úbytek klíčové složky je pak vyjádřen rovnicí^{20, 44}:

$$\overline{r \cdot r_A} = \frac{dX_A}{d\left(\frac{W}{F_A^0}\right)} \quad (11)$$

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Příprava katalyzátorů VO_x / ZrO₂

Amorfní Zr(OH)₄ byl zakoupen od firmy Sigma Aldrich, metavanadičnan amonný (99 hm. %) a peroxid vodíku (30 hm. %) byly zakoupeny od Lach-ner s.r.o. Všechny zakoupené chemikálie byly použity bez dalšího čištění.

Katalyzátory VO_x / ZrO₂ o různé koncentraci vanadu byly připraveny tzv. suchou impregnací amorfního ZrO₂ roztokem metavanadičnanu (tedy nejmenším možným množstvím roztoku). ZrO₂ byl připravený z Zr(OH)₄ dehydratací při 250 °C po dobu 3 hodin, která vedla ke vzniku nekystalického ZrO₂ o vysokém specifickém povrchu (156 m²/g). Vanad byl nanesen pomocí metavanadičnanu amonného rozpuštěného v roztoku peroxidu vodíku (30 hm. % H₂O₂ s demineralizovanou vodou v poměru 1:4). 1 g ZrO₂ byl impregnován 1 cm³ tohoto roztoku metavanadičnanu amonného o takové koncentraci, aby připravené katalyzátory obsahovaly požadované množství vanadu. Vzniklý katalyzátor se sušil při 120 °C a následně byl kalcinován při teplotě 450 °C po dobu 3 h.

Tabulka 1: Přehled připravených katalyzátorů

Název vzorku	Obsah vanadu [hm. %]	mg NH ₄ VO ₃ / cm ³ roztoku
VO _x / ZrO ₂ - 0,5	0,5	11,48
VO _x / ZrO ₂ - 1	1	22,96
VO _x / ZrO ₂ - 1,5	1,5	34,45
VO _x / ZrO ₂ - 2,5	2,5	57,41
VO _x / ZrO ₂ - 5	5	114,82
VO _x / ZrO ₂ - 7,5	7,5	172,23
VO _x / ZrO ₂ - 10	10	229,64

Bylo připraveno 7 katalyzátorů označených v bakalářské práci VO_x / ZrO₂ - X, které se lišily koncentrací naneseného vanadu a kde X představuje hmotnostní procenta naneseného vanadu.

2.2 Charakterizace katalyzátorů

Ramanova spektra byla měřena pomocí spektrometru DXR-Smart Raman (Thermo-scientific) s excitačním laserem (Thermo-scientific) o vlnové délce 780 nm. Dehydratované

a zoxidované vzorky ve formě prášku byly měřeny v pyrexové kyvetě. Katalyzátory byly před měřením dehydratovány a oxidovány ve skleněné aparatuře ve statické atmosféře kyslíku (16 - 18 kPa). Dehydratace probíhala ve dvou krocích: při 130 °C po dobu 30 minut a poté při 450 °C po dobu 60 minut s rychlostí ohřevu při změnách teploty 5 °C / min. Následně po ochlazení na 250 °C byly vzorky evakuovány rotační vývěvou na tlak menší než 10 Pa. Kyvetky se vzorky pak byly pod vakuem zataveny. Tento postup zaručuje úplnou dehydrataci vzorků a definovaný oxidační stav vanadu na všech katalyzátorech (evakuace při 250 °C již nevede k autodestrukci vanadu a zároveň je veškerá vodní pára odtažena a desorbována z materiálu s vysokou účinností). Rozlišení, počet načtení spekter a integrační čas pro měření byly 2 cm⁻¹, 1500 spekter a 5 sekund. Výkon laseru se lišil podle koncentrace vzorku, maximální výkon byl 50 mW. Štěrbina spektrometru byla 50 μm, což odpovídá přibližně bodu o průměru 3,1 μm na vzorku.

Teplotně programovaná redukce pomocí vodíku (H₂ – TPR) byla prováděna na přístroji AutoChem II 2920 (Micromeritics). Před měřením experimentů TPR byly vzorky ve formě granulovaného prášku s velikostí zrn 0,25 – 0,5 mm o hmotnosti 100 mg kalcinovány na teplotu 450 °C rychlostí 15 °C / min v proudu 25 cm³ / min helia. Následně byly vzorky oxidovány kyslíkem po dobu jedné hodiny (průtok 25 cm³ / min) při stejné teplotě. Poté byly katalyzátory ochlazeny na teplotu 100 °C, do reaktoru byla vpuštěna redukční směs 5 obj. % H₂ v Ar. Redukce katalyzátorů byla vedena při průtoku redukční směsi 25 cm³ / min, zatímco teplota lineárně stoupala s rychlostí 10 °C / min až na 900 °C. Změny koncentrace vodíku v plynu vycházejícího za ložem katalyzátoru z reaktoru byly zaznamenávány v celém teplotním intervalu pomocí TCD (tepelně vodivostní detektor).

2.3 Katalytické testy

Katalytické testy byly měřeny v mikroreaktoru PID. Navážky katalyzátoru se pohybovaly v rozmezí od 25 do 600 mg a celkový průtok reakční směsi reaktorem byl 6 dm³ / h při standardních podmínkách (molární poměry O₂ / EtOH / He = 2,5 / 5 / 92,5). Průběh reakce byl testován při teplotách 175, 200, 225 a 250 °C. Molární průtok etanolu reaktorem byl 13,393 mmol / h. Etanol byl odpařován v sytiči při konstantní teplotě, jako nosný plyn bylo použito helium. Produkty reakce byly měřeny na výstupu z reaktoru pomocí připojeného plynového chromatografu (Agilent 7890) s kolonou CarboxenTM 1010 Plot (30 m x 0,53 mm) připojenou na detektor TCD a s kolonou SupelcowaxTM 10 (60 m x 0,53 mm x 0,5 μm) připojenou na detektor FID (plamen-ionizační detektor). Aktivity katalyzátorů byly

vyjadřovány pomocí TOF faktoru (turnover frequency, počet reakční obrátů na jednom katalytickém centru za jednotku času), pro jehož výpočet se použil následující vzorec.

$$TOF = \frac{n_{n-c}^0 X_{n-c} M_V}{m_{cat} w_V} \quad (12)$$

Kde n_{n-c}^0 je molární průtok etanolu za hodinu, X_{n-c} je konverze na etanol, M_V je atomová hmotnost vanadu, m_{cat} je navážka katalyzátoru a w_V je hmotnostní zlomek vanadu na katalyzátoru.

Dalšími důležitými sledovanými parametry při katalytických testech byla konverze etanolu, výtěžek a selektivita na jednotlivé produkty.

Konverze výchozích složek je definována jako²⁰:

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}} \quad (13)$$

Kde n_{A0} (c_{A0}) je počáteční látkové množství (koncentrace) látky A, n_A (c_A) představuje látkové množství (koncentraci) látky A. Konverze je poměr počtu molekul výchozí látky, které zreagovaly na produkt a počtu molekul výchozí látky vstupující do reakce¹⁹.

Výtěžek reakce je definován takto²⁰:

$$Y_B = \frac{\frac{n_B}{|v_B|}}{\frac{n_{A0}}{|v_A|}} = \frac{n_B}{n_{A0}} \cdot \frac{|v_A|}{|v_B|} = \frac{c_B}{c_{A0}} \cdot \frac{|v_A|}{|v_B|} \quad (14)$$

$$Y_B = X_A \cdot S_B \quad (15)$$

Kde n_B (c_B) je látkové množství (koncentrace) produktu B, n_{A0} (c_{A0}) představuje počáteční látkové množství (koncentraci) výchozí látky A. Symbol v_B (v_A) je stechiometrický koeficient produktu B (výchozí látky A). Výtěžek je poměr počtu molekul výchozí látky, které zreagovaly na požadovaný produkt B a počtu molekul výchozí látky A vstupující do reakce¹⁹.

Selektivita je definována jako (za předpokladu $n_{B0} = 0$)²⁰:

$$S_B = \frac{\frac{n_B}{|v_B|}}{\frac{n_{A0} - n_A}{|v_A|}} = \frac{n_B}{n_{A0} - n_A} \cdot \frac{|v_A|}{|v_B|} = \frac{c_B}{c_{A0} - c_A} \cdot \frac{|v_A|}{|v_B|} \quad (16)$$

$$S_B = \frac{Y_B}{X_A} \quad (17)$$

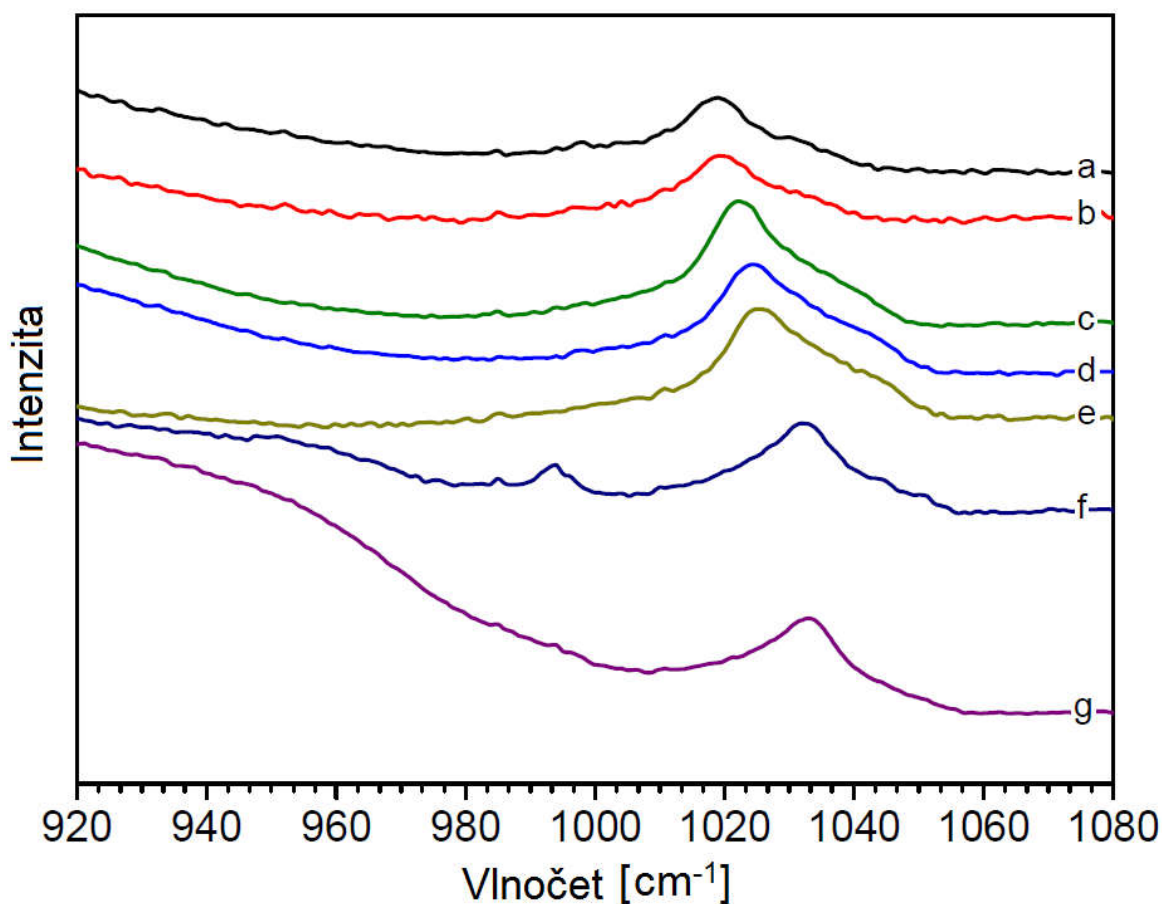
Kde n_B (c_B) je látkové množství (koncentrace) produktu B, n_{A0} (c_{A0}) představuje počáteční látkové množství (koncentraci) výchozí látky A, n_A (c_A) představuje látkové množství

(koncentraci) výchozí látky A. Symbol v_B (v_A) je stechiometrický koeficient produktu B (výchozí látky A). Selektivita na produkt B je poměr počtu molekul výchozí látky, které zreagovaly na produkt B a celkového počtu zreagovaných molekul výchozí látky¹⁹.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Ramanova spektrometrie

Ramanova spektroskopie se často používá ke zjištění druhu vanadových částic nanesených na nosiči. Ramanova spektra katalyzátorů $\text{VO}_x / \text{ZrO}_2$ v rozsahu V=O vibrací jsou zobrazena na obrázku 7.



Obrázek 7: Spektra dehydratovaných $\text{VO}_x / \text{ZrO}_2$ katalyzátorů získaná Ramanovou spektrometrií.
a - $\text{VO}_x / \text{ZrO}_2$ - 0,5, b - $\text{VO}_x / \text{ZrO}_2$ - 1, c - $\text{VO}_x / \text{ZrO}_2$ - 1,5, d - $\text{VO}_x / \text{ZrO}_2$ - 2,5, e - $\text{VO}_x / \text{ZrO}_2$ - 5,
f - $\text{VO}_x / \text{ZrO}_2$ - 7,5, g - $\text{VO}_x / \text{ZrO}_2$ - 10

Pozice hlavního vibračního pásu je kontinuálně posouvána od 1019 cm^{-1} u vzorku $\text{VO}_x / \text{ZrO}_2$ - 0,5 až do 1034 cm^{-1} u katalyzátoru $\text{VO}_x / \text{ZrO}_2$ - 10. Navíc je ve spektrech rozpoznatelné malé rameno u frekvencí od 1031 do 1045 cm^{-1} , které se také posouvá s narůstajícím obsahem vanadu podobně jako u hlavního pásu. Kromě typického V=O

vibračního pásu, je rozpoznatelný pás na frekvenci 994 cm^{-1} a široký pás se středem na frekvenci 947 cm^{-1} , který je znatelný u vzorku $\text{VO}_x/\text{ZrO}_2 - 7,5$ a $\text{VO}_x/\text{ZrO}_2 - 10$. Na základě Ramanovy spektroskopie je možné rozpoznat tři základní typy VO_x částice: izolované monomerní, polymerní částice a částice strukturou podobné V_2O_5 ^{29, 31, 37, 45, 46}.

Pásky nad 1000 cm^{-1} jsou připisovány vibraci V=O vazby v tetraedricky koordinovaných částicích. Posun frekvence terminální V=O vazby je způsoben změnami ve stupni polymerizace VO_x částic a v koordinaci povrchových vanadových částic. Zvyšující se stupeň polymerizace a změny v koordinaci vanadových částic snižují vazebný úhel a sílu vazeb přemostujících -O-V-O- skupin⁴⁶⁻⁴⁸, dále zvyšují dipól - dipólovou interakci vazby V=O mezi atomem vanadu a kyslíku^{15, 49, 50}.

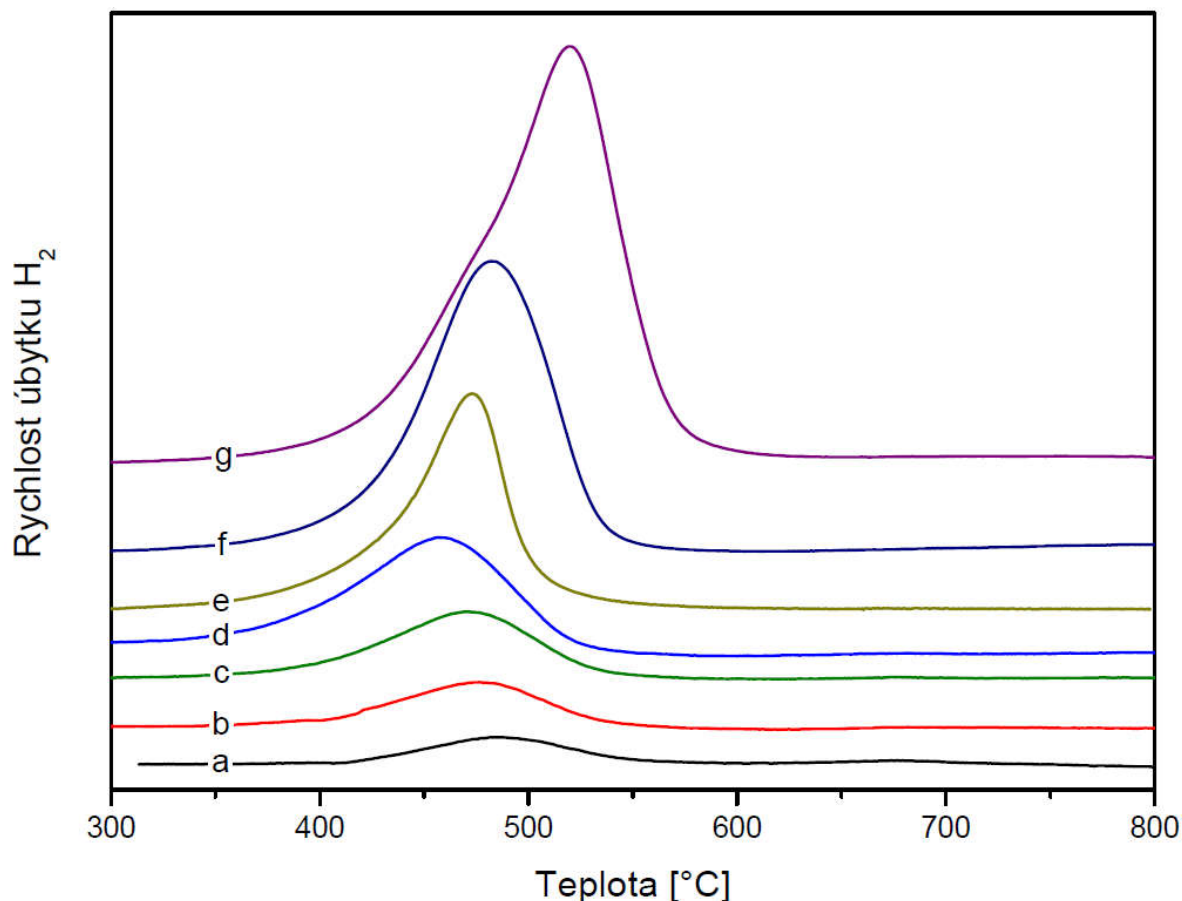
Pás na 994 cm^{-1} je charakteristickým znakem přítomnosti malých V_2O_5 klastrů. Tento pás je při nižších vlnočtech doprovázen řadou dalších páků (284, 304, 406, 482, 527 a 702 cm^{-1}) charakteristických pro krystalické V_2O_5 . Krystalicity V_2O_5 mají vysokou účinnost rozptylu záření, takže je Ramanova spektroskopie na tyto částice extrémně citlivá (podstatně více než XRD nebo DR UV-vis)^{30, 31}.

Ramanova spektra získaná na studovaných materiálech dokládají změny v disperzi vanadových komplexů. Se zvyšující se koncentrací vanadu se vibrační pásy posouvají z 1019 cm^{-1} (s ramenem na 1031 cm^{-1}) na 1033 cm^{-1} (s ramenem na 1047 cm^{-1}), což poukazuje na zvyšující se polymerizaci vanadových částic. Nejprve vznikají monomerní částice, poté oligomerní a následně polymerní vanadové částice. Přítomnost ramena vibračního pásu může být způsobena přítomností VO_x částic na různých rovinách ZrO_2 krystalitů nebo přítomností povrchových OH skupin nebo defektních míst na katalyzátoru v blízkosti vanadového komplexu³⁵.

Malý pás při 994 cm^{-1} objevující se u katalyzátoru $\text{VO}_x/\text{ZrO}_2 - 7,5$ je tedy dokladem vzniku prvních malých shluků krystalického V_2O_5 . Proto se dá předpokládat, že katalyzátor $\text{VO}_x/\text{ZrO}_2 - 7,5$ má koncentraci vanadu blízkou koncentraci nutné pro vznik monovrstvy. U katalyzátoru $\text{VO}_x/\text{ZrO}_2 - 10$ tento pás chybí, tudíž krystalicity V_2O_5 ve vzorku již nejsou přítomny. Spektrum $\text{VO}_x/\text{ZrO}_2 - 10$ naopak vykazuje široký pás na frekvenci 947 cm^{-1} . Tento pás je připisován vzniku sloučeniny ZrV_2O_7 ^{7, 30}, což je ve shodě s hypotézou, že ZrV_2O_7 se tvoří pouze, když je přítomný oxid vanadičný, nejen dispergované monomerní a polymerní částice vanadu. ZrV_2O_7 se vytváří spíše následkem migrace ZrO_2 do V_2O_5 klastrů než naopak⁴⁷.

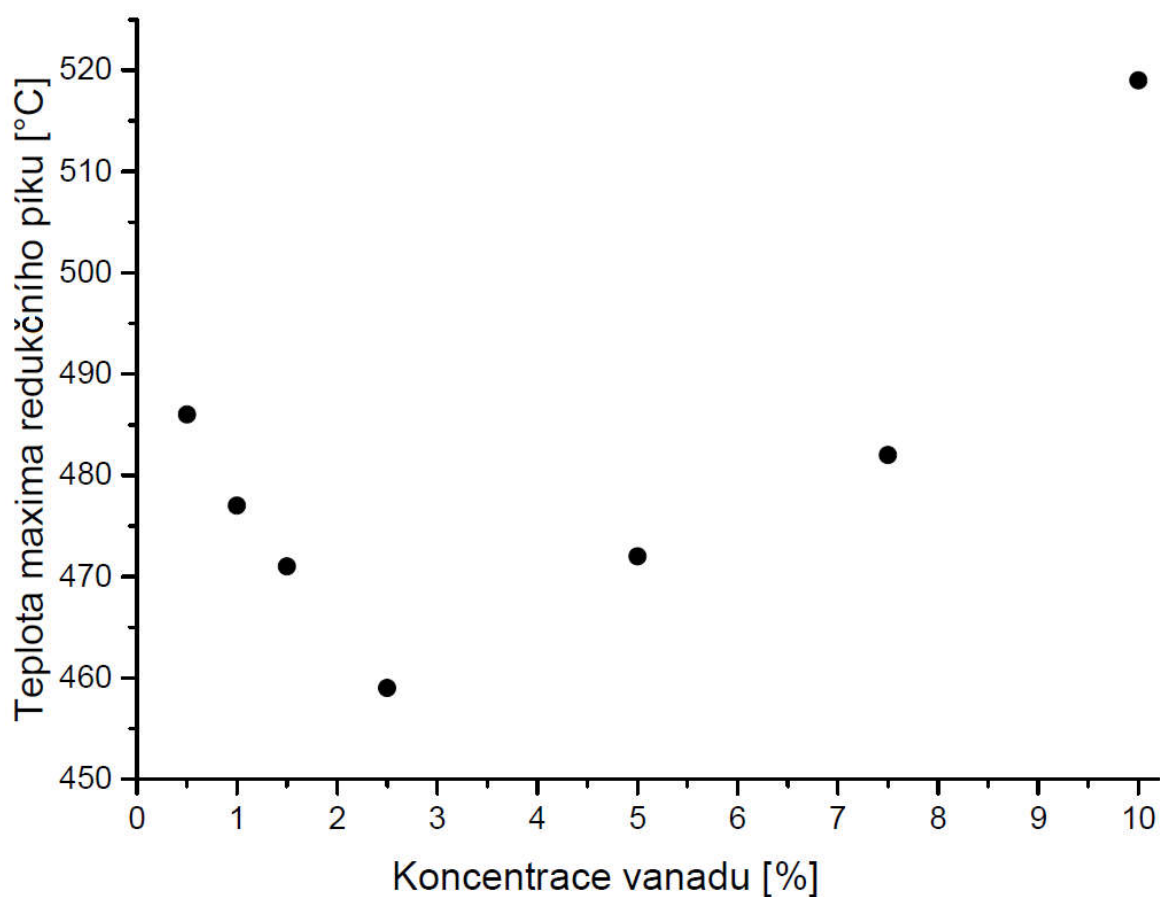
3.2 H₂-TPR

V této bakalářské práci byly zjišťovány redoxní vlastnosti nanesených vanadových částic pomocí teplotně programované redukce vodíkem (H₂-TPR).



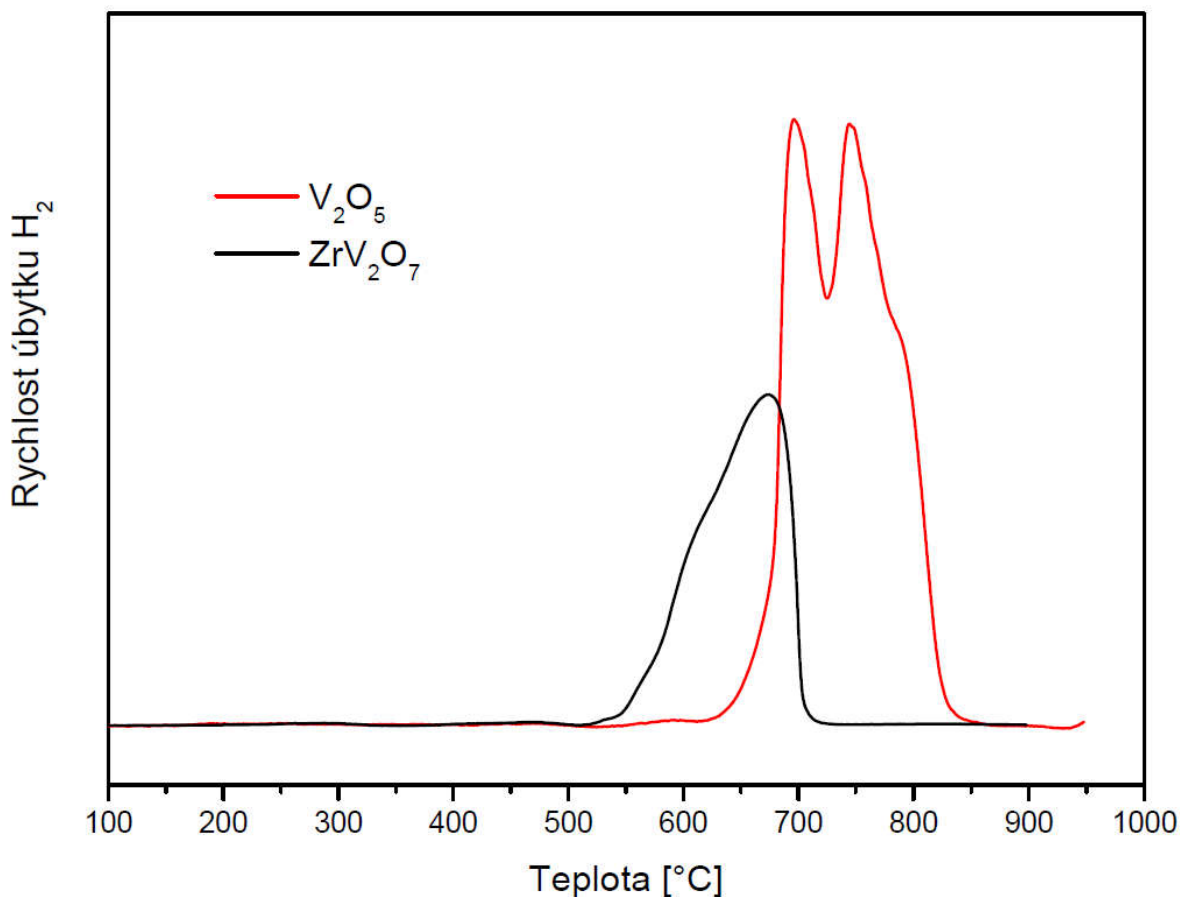
Obrázek 8: H₂-TPR profily katalyzátorů VO_x/ZrO₂. a - VO_x/ZrO₂ - 0,5, b - VO_x/ZrO₂ - 1, c - VO_x/ZrO₂ - 1,5, d - VO_x/ZrO₂ - 2,5, e - VO_x/ZrO₂ - 5, f - VO_x/ZrO₂ - 7,5, g - VO_x/ZrO₂ - 10

Profily teplotně programované redukce jsou zobrazeny na obrázku 8. Všechny katalyzátory vykazovaly pouze jeden asymetrický redukční pík při teplotě od 350 °C do 600 °C. Teploty maxima redukčního píku (T_{MAX}) se mění s množstvím naneseného vanadu (uvedeny v tabulce 2). Teplota redukčního maxima se snižuje se zvyšující koncentrací naneseného vanadu od 486 °C u katalyzátoru VO_x/ZrO₂ - 0,5 do teploty 459 °C pro katalyzátor VO_x/ZrO₂ - 2,5 a poté hodnota T_{MAX} opět roste až do teploty 519 °C pro VO_x/ZrO₂ - 10 (viz obrázek 9). Podobné profily TPR vanado-zirkonových systémů byly popsány v literatuře^{51, 52}. Tyto změny T_{MAX} se připisují změně redukovatelnosti různých vanadových částic na nosiči⁵². Během experimentu nedochází k redukci nosiče ZrO₂³¹.



Obrázek 9: Závislost teploty maxima redukčního píku na koncentraci vanadu naneseného na nosiči

Na obrázku 8 je zobrazena závislost T_{MAX} na koncentraci vanadu. T_{MAX} klesá s rostoucí koncentrací vanadu až k T_{MAX} katalyzátoru $VO_x / ZrO_2 - 2,5$ a následně roste. V literatuře docházelo také nejprve se vzrůstajícím obsahem VO_x na ZrO_2 k poklesu T_{MAX} a poté k nárůstu této teploty s narůstající koncentrací^{51, 52}. Teplota maxima redukčního píku má silnou závislost na vazbě VO_x částic s nosičem (vazba V-O-Zr). Podle literatury T_{MAX} nanesených vanadových katalyzátorů roste v tomto pořadí: $ZrO_2 < TiO_2 < CeO_2 < Al_2O_3 < Nb_2O_5 < SiO_2$ ⁵³.



Obrázek 10: TPR profily sloučenin V₂O₅ a ZrV₂O₇

Ve srovnání se sloučeninami V₂O₅ a ZrV₂O₇, které nebyly nanesené na nosič, probíhá redukce nanesených vanadových katalyzátorů za podstatně nižších teplot (viz porovnání dat na obrázcích 8 - 10). H₂ - TPR křivka pro V₂O₅ obsahuje tři píky při teplotách 696, 745 a 787 °C, což je ve shodě s literaturou^{7,42}. Píky odpovídají redukcí V₂O₅ na V₆O₁₃ následované redukcí na V₂O₄ a nakonec na V₂O₃⁵⁴. Srovnání s nanesenými vanadovými katalyzátory jasně ukazuje zvýšení redukovatelnosti naneseného oxidu vanadičného. Při redukcí sloučeniny ZrV₂O₇ jsou patrné (shoda s literaturou⁵⁵), dva obtížně rozlišitelné píky s maximem při teplotě 610 °C a 670 °C. Redukovatelnost naneseného ZrV₂O₇ je opět zvýšena, lze tedy říci, že přítomnost zirkonu snižuje aktivační bariéru pro redukcí oxidů vanadu, pokud jsou v přímém kontaktu se ZrO₂.

Data získaná z TPR techniky, především pozice redukčního píku na teplotní stupnici, jsou značně ovlivněny experimentálními podmínkami. Především průtokem plynů, rychlostí ohřevu, koncentrací vodíku v redukčním plynu, obsahem nečistot, stopami vodní páry, hmotnosti vzorku a kontaktním časem redukčního plynu a další⁵⁶, což znesnadňuje přímé

porovnání získaných dat s daty uveřejněnými v literatuře. Přestože tato data neumožňují přímé srovnání, je tato technika důležitá pro charakterizaci katalyzátorů, hlavně ke zjištění redukovatelnosti aktivních center katalyzátoru vzhledem ke vhodně zvolenému standardu. Proto jsou obvykle data získaná na studovaných katalyzátorech doplněna o TPR křivky objemových oxidů či jiných definovaných sloučenin

Na základě profilů TPR a znalosti druhu vanadových částic získaných pomocí spektroskopických technik se dospělo k závěru, že malé polymerní (oligomerní) vanadové částice jsou redukovány rychleji a při nižší teplotě než monomerní a velké polymerní částice⁵⁵. Deo a Wachs⁵⁷ navrhli následující pořadí redukovatelnosti vazeb vanadu: V-O-V > V-O-(V)₂ > V=O. Je možné usuzovat, že se malé polymerní (oligomerní) vanadové částice generované při koncentraci nižší než je nutné pro získání monovrstvy redukují při nejnižší teplotě a tudíž jsou tyto vanadové částice nejsnáze redukovatelné.

Tabulka 2: Charakterizace katalyzátorů (frekvence charakteristické V=O vibrace ($\nu_{V=O}$), teplota maxima redukčního píku (T_{MAX}), molární poměr spotřebovaného vodíku a vanadu (H_2 / V) a změna oxidačního stavu vanadu z V^{5+}

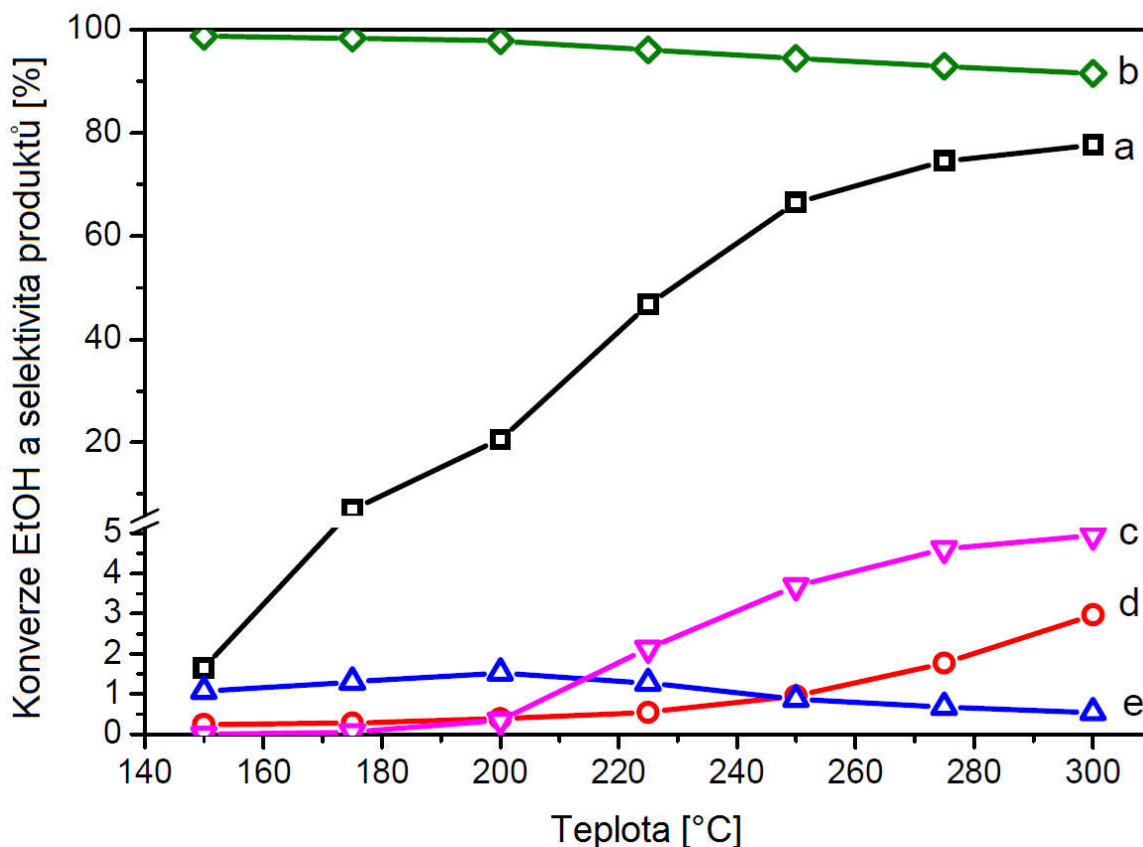
Název vzorku	$\nu_{V=O}$ [cm^{-1}]	T_{MAX} [$^{\circ}C$]	H_2 / V	Změna ox. stavu
VO _x / ZrO ₂ - 0,5	1 019, 1 031	486	0,86	1,72
VO _x / ZrO ₂ - 1	1 020, 1 032	477	0,69	1,38
VO _x / ZrO ₂ - 1,5	1 022, 1 036	471	0,73	1,46
VO _x / ZrO ₂ - 2,5	1 024, 1 040	459	0,57	1,14
VO _x / ZrO ₂ - 5	1 026, 1 041	472	0,83	1,66
VO _x / ZrO ₂ - 7,5	1 032, 1 046	482	0,81	1,62
VO _x / ZrO ₂ - 10	1 033, 1 047	519	0,94	1,88

Množství spotřebovaného vodíku na redukcii vanadových komplexů v katalyzátorech je nižší, než je teoretická hodnota pro redukcii vanadu z oxidačního stavu +V na +III (viz tabulka 2). Statisticky přechází každý vanad o 1,14 až 1,88 elektronu (teoretická hodnota je 2). Hodnota se systematicky snižuje až do koncentrace 2,5 hm. % (vzorek VO_x / ZrO₂ - 2,5), poté se opět zvyšuje s rostoucí koncentrací vanadu. Nižší spotřeby vodíku oproti teoretickým jsou pravděpodobně způsobeny těmito faktory:

- některé vanadové atomy nejsou redukovány až na oxidační stav +III během experimentu a zůstávají v oxidačním stavu +IV
- některé vanadové atomy se nenacházely na počátku experimentu v oxidačním stavu +V, jsou tedy velmi snadno redukovatelné i za nízkých teplot
- část vanadových atomů je nepřístupná pro redukcii plynným vodíkem

3.3 Katalytické testy

Typické závislosti konverze a selektivity na teplotě při ODH etanolu jsou zobrazeny na obrázku 11 (data pro 100 mg vzorku $\text{VO}_x / \text{ZrO}_2 - 5$).

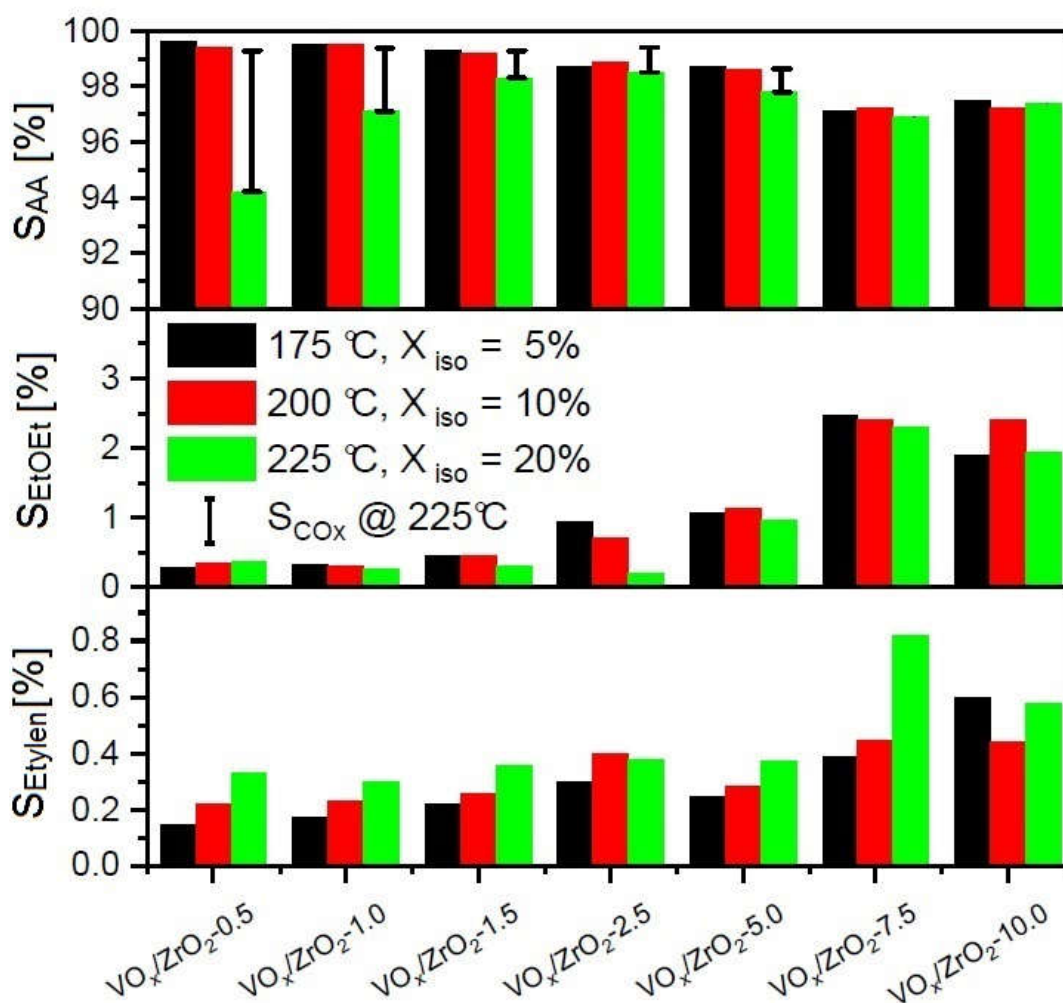


Obrázek 11: Závislosti konverze etanolu a selektivity produktů na teplotě pro katalyzátor $\text{VO}_x / \text{ZrO}_2 - 5$ o navážce 100 mg. a - konverze etanolu, b - selektivita na acetaldehyd, c - selektivita na CO a CO_2 , d - selektivita na etylen, e - selektivita na dietylexer

Z obrázku 11 je zřejmé, že konverze etanolu se značně zvyšuje (od 10 % při 175 °C po 78 % při 300 °C) se zvyšující se teplotou, zatímco selektivita na acetaldehyd, jakožto hlavní reakční produkt se mírně snižuje z 99% při 175 °C na 92 % při 300 °C. Pokles selektivity při vyšších teplotách je často popisován i v literatuře^{9, 23}. Ostatními produkty reakce detekovanými pomocí plynového chromatografu jsou: etylen, dietylexer a při teplotě nad 200 °C vzniká oxid uhelnatý a oxid uhličitý. Selektivita na etylen roste s rostoucí teplotou. Selektivita na dietylexer má ploché maximum a při vyšších teplotách klesá. Tyto změny v selektivitě jsou spíše způsobeny nárůstem konverze než jako přímý následek změn teplot. S rostoucí konverzí etanolu se stává intermolekulární dehydratace na dietylexer méně pravděpodobná než intramolekulární dehydratace na etylen. Obě sloučeniny vznikají pomocí acidobazického katalytického mechanismu⁵⁸, vznikající vodní pára v reakci silně ovlivňuje koncentraci

povrchových kyselých center. Nutno poznamenat, že nebyl pozorován vznik kyseliny octové u žádného z testovaných katalyzátorů na rozdíl od výsledků prezentovaných v literatuře⁹.

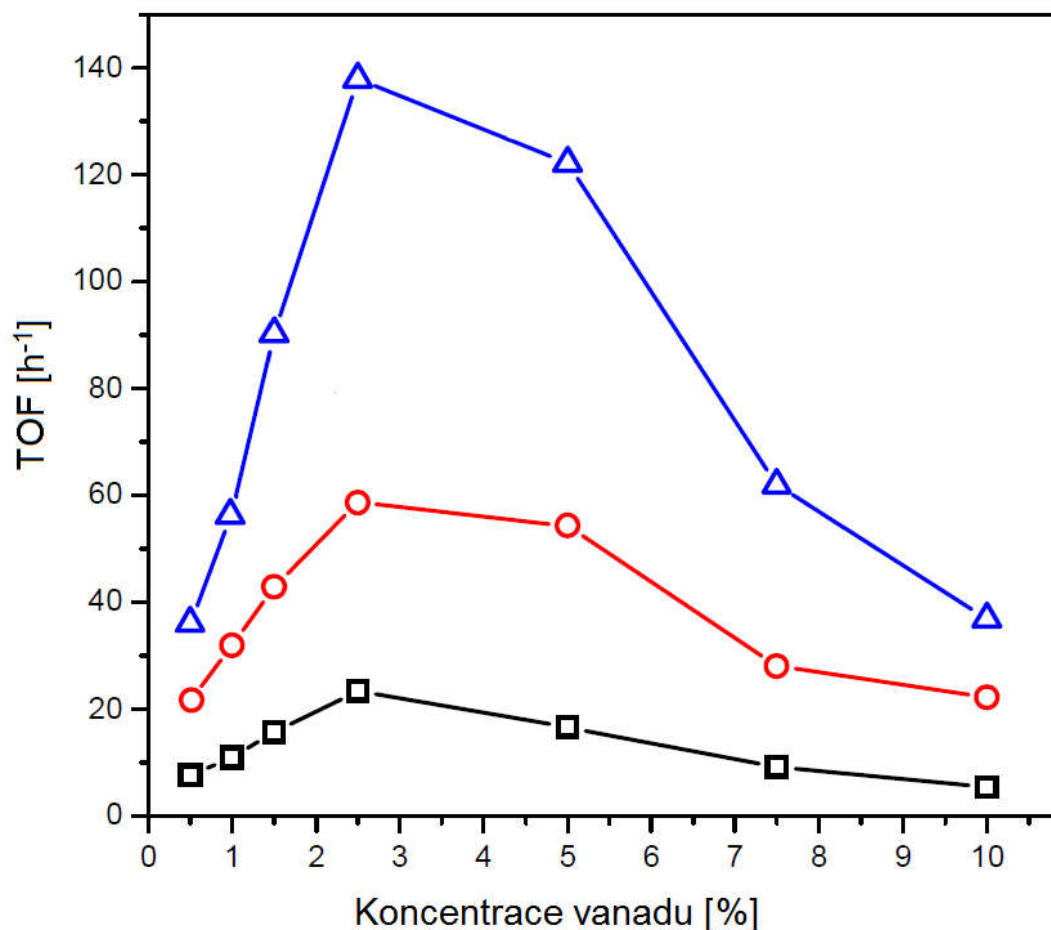
Pro další zkoumání nanesených vanadových částic byly měřeny katalytické testy při teplotách 175, 200 a 225 °C a různých kontaktních časech, tj. navážkách od 25 mg do 600 mg katalyzátoru za konstantního průtoku reakční směsi 100 cm³/min. Pro jednotlivé katalyzátory byla zjištěna jejich aktivita (vyjádřena pomocí TOF) a izokonverzní selektivity na jednotlivé produkty při různých teplotách. Izokonverzní selektivity jsou zobrazeny na obrázku 12.



Obrázek 12: Selektivity katalyzátorů na vznikající produkty za izokonverzních podmínek

Na obrázku 12 jsou zobrazeny selektivity na jednotlivé produkty reakce při stejných konverzích etanolu (5, 10 a 20 %) a různých teplotách (175, 200 a 225 °C). Je patrné, že selektivita na acetaldehyd se s rostoucím obsahem vanadu při teplotě reakce 175 a 200 °C snižuje a selektivita na etylen a dietylexer roste. Při teplotě 225 °C selektivita na acetaldehyd

dosahuje maxima u vzorku $\text{VO}_x/\text{ZrO}_2 - 2,5$. Nižší selektivita na acetaldehyd u vzorků s nižším obsahem vanadu je způsobena přeoxidováním etanolu na oxid uhelnatý a oxid uhličitý. Důvod vysoké selektivity na oxidy uhlíku u vzorků s vyšší koncentrací monomerních částic je zatím neznámý.



Obrázek 13: Závislost aktivity vyjádřená pomocí TOF na koncentraci naneseného vanadu

U hodnoty aktivit vyjádřené pomocí TOF se vychází z předpokladu, že veškeré vanadové atomy jsou přístupné pro reakci a tudíž v reakci aktivní.

Aktivita vanadových katalyzátorů je závislá na koncentraci vanadu a distribuci jednotlivých druhů VO_x částic. Nejvyšší hodnoty TOF je dosaženo katalyzátory mezi 2,5 % a 5 % vanadu (viz obrázek 13), což odpovídá hustotě o něco nižší než je nutné pro monovrstvu. Charakterizace povrchových vanadových částic pomocí Ramanovy spektroskopie (obrázek 7) a H_2 -TPR (obrázek 8) jasně ukazují, že charakter a vlastnosti tetraedricky koordinovaných VO_x částic se u katalyzátorů značně liší. Vzorky s nízkou hodnotou TOF a nízkým obsahem vanadu (0,5-1,5 %) dokazují, že monomerní vanadové částice jsou nevhodné pro parciální

oxidaci etanolu. Jejich nízká aktivita by mohla být připsána jejich redoxním vlastnostem. Vzorky s nízkou koncentrací vanadu (vysoká koncentrace monomerních částic) mají posunutá maxima profilů TPR do vyšších teplot ve srovnání s katalyzátory, které mají nejvyšší hodnotou TOF. To naznačuje, že důležitou roli pro vysokou aktivitu hraje míra obtížnosti reoxidace katalyzátoru. Stejně tak přítomnost objemových shluků V_2O_5 a ZrV_2O_7 dokázaná Ramanovými spektry u vzorků s koncentrací vanadu vyšší než 5 % je nežádoucí pro tuto reakci. Snížená hodnota TOF může být způsobena nepřístupností vanadu v těchto shlucích.

Tabulka 3: Hodnoty selektivit produktů za izokonverzních podmínek a aktivita vyjádřená pomocí TOF

Název vzorku	Teplota [°C]	X_{EtOH} [%]	S_{CO} [%]	S_{CO_2} [%]	S_{Etylen} [%]	S_{EtOEt} [%]	S_{AA} [%]	TOF [h ⁻¹]
VO _x / ZrO ₂ - 0,5	175	5	0,0	0,0	0,1	0,3	99,6	8
	200	10	0,0	0,0	0,2	0,4	99,4	22
	225	20	0,3	4,8	0,3	0,4	94,2	36
VO _x / ZrO ₂ - 1	175	5	0,0	0,0	0,2	0,3	99,5	11
	200	10	0,0	0,0	0,2	0,3	99,5	32
	225	20	0,3	2,0	0,3	0,3	97,1	57
VO _x / ZrO ₂ - 1,5	175	5	0,0	0,0	0,2	0,5	99,3	16
	200	10	0,0	0,0	0,3	0,5	99,2	43
	225	20	0,0	1,0	0,4	0,3	98,3	90
VO _x / ZrO ₂ - 2,5	175	5	0,0	0,0	0,3	1,0	98,7	23
	200	10	0,0	0,0	0,4	0,7	98,9	59
	225	20	0,0	0,9	0,4	0,2	98,5	138
VO _x / ZrO ₂ - 5	175	5	0,0	0,0	0,2	1,1	98,7	17
	200	10	0,0	0,0	0,3	1,1	98,6	54
	225	20	0,1	0,7	0,4	1,0	97,8	122
VO _x / ZrO ₂ - 7,5	175	5	0,0	0,0	0,4	2,5	97,1	9
	200	10	0,0	0,0	0,4	2,4	97,2	28
	225	20	0,0	0,0	0,8	2,3	96,9	62
VO _x / ZrO ₂ - 10	175	5	0,0	0,0	0,6	1,9	97,5	6
	200	10	0,0	0,0	0,4	2,4	97,2	22
	225	20	0,0	0,0	0,6	2,0	97,4	37

V tabulce 3 jsou zobrazeny hodnoty selektivit při izokonverzních podmínkách a hodnoty TOF.

4 ZÁVĚR

Zkoumáním fyzikálně-chemických vlastností $\text{VO}_x / \text{ZrO}_2$ katalyzátorů a jejich katalytických vlastností v oxidativní dehydrogenaci etanolu na acetaldehyd se dospělo k těmto závěrům.

Katalytická aktivita $\text{VO}_x / \text{ZrO}_2$ katalyzátorů silně závisí na druhu VO_x částic koordinovaných na nosiči a jejich množství. Nejaktivnější byl $\text{VO}_x / \text{ZrO}_2 - 2,5$ katalyzátor, který má vysokou koncentraci oligomerních vanadových částic. Malé polymerní (oligomerní) vanadové částice jsou tím pádem nejvhodnější pro ODH etanolu na acetaldehyd. Monomerní vanadové částice mají nízkou katalytickou aktivitu pravděpodobně kvůli pomalé reoxidaci aktivních center. Katalyzátory, které mají vysokou koncentraci vanadu blížící se, nebo přesahující monovrstvu trpí vznikem shluků V_2O_5 , případně ZrV_2O_7 , které mají nízkou katalytickou aktivitu. Nízká aktivita je pravděpodobně způsobena snížením množství přístupných aktivních center na povrchu katalyzátoru vlivem uzavření vanadových atomů do spodních vrstev shluků.

Katalyzátor s nejvyšší katalytickou aktivitou měl i nejnižší teplotu redukce VO_x částic vodíkem, což naznačuje vysokou redukovatelnost katalyzátoru. Tento katalyzátor s převládající populací oligomerních vanadových částic neměl na svém povrchu přítomny shluky V_2O_5 , ani ZrV_2O_7 .

Všechny $\text{VO}_x / \text{ZrO}_2$ katalyzátory měly velmi vysokou selektivitu na acetaldehyd přesahující 90 % ve všech případech. Dalšími produkty reakce byly etylen, dietylexer a při teplotách vyšších než 200 °C vznikal oxid uhelnatý a oxid uhličitý. Nevznikala kyselina octová ani jiné další produkty oxidace.

Nejvhodnější katalyzátor pro tuto reakci by měl koncentraci vanadu mezi 2,5 hm. % a 5 hm. % vanadu.

5 SEZNAM LITERATURY

- [1] Junming SUN a Yong WANG. Recent advances in catalytic conversion of ethanol to chemicals. *ACS Catalysis*. 2014, **4**(4), 1078–1090. ISSN 21555435.
- [2] J. M. HIDALGO, Z. TIŠLER, D. KUBIČKA, K. RAABOVA a R. BULANEK. (V)/Hydrotalcite, (V)/Al₂O₃, (V)/TiO₂ and (V)/SBA-15 catalysts for the partial oxidation of ethanol to acetaldehyde. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2016, **420**, 178–189. ISSN 13811169.
- [3] EVROPSKÁ UNIE, 2015/1513 SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY. (*Text s významem pro EHP*). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:32015L1513&from=en>. 2015
- [4] EVROPSKÁ UNIE, Rada a Stanovisko EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY. *Úřední věstník evropských společenství*. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=CELEX:31998L0070>. 1998
- [5] Mingxin GUO, Weiping SONG a Jeremy BUHAIN. Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015, **42**, 712–725. ISSN 13640321.
- [6] Fernando HITT. Acetaldehyde. *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2003, **8**(1938), 255–271. ISSN 1560-7917.
- [7] Ishtvan BOLDOG, Pavel ČIČMANEC, Yadolah GANJKHANLOU a Roman BULÁNEK. Surfactant templated synthesis of porous VO_x-ZrO₂ catalysts for ethanol conversion to acetaldehyde. *Catalysis Today*. 2018, **304**(July 2017), 64–71. ISSN 09205861.
- [8] A. A. KELKAR, Carbonylations and Hydroformylations for Fine Chemicals. *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*. 2016, 663–692.
- [9] T. V. ANDRUSHKEVICH, V. V. KAICHEV, Yu A. CHESALOV, A. A. SARAEV a V. I. BUKTIYAROV. Selective oxidation of ethanol over vanadia-based catalysts: The influence of support material and reaction mechanism. *Catalysis Today*. 2017, **279**, 95–106. ISSN 09205861.
- [10] Acetaldehyde - Chemical Economics Handbook (CEH) | IHS Markit. *IHS Markit*. 2016. <https://ihsmarkit.com/products/acetaldehyde-chemical-economics-handbook.html>
- [11] George W. PARSHALL Oxidation of olefins and dienes. In: *Homogeneous Catalysis:*

- The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*. 1980, s. 101–119. ISBN 0 471 04552-7.
- [12] Dmitry Yu MURZIN. 9.2.2.5 Synthesis of Phenol and Acetone by Isopropylbenzene Oxidation. In: *Chemical Reaction Technology*. De Gruyter, s. 246–249. ISBN 978-3-11-033643-6.
- [13] Ethylene - Chemical Economics Handbook (CEH) | IHS Markit. *IHS Markit*. 2017. <https://ihsmarkit.com/products/ethylene-chemical-economics-handbook.html>
- [14] R. TESSER, V. MARADEI, M. DI SERIO a E. SANTACESARIA. Kinetics of the Oxidative Dehydrogenation of Ethanol to Acetaldehyde on $V_2O_5 / TiO_2 - SiO_2$ Catalysts Prepared by Grafting. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2004, **43**(7), 1623–1633. ISSN 0888-5885.
- [15] Benjamin BECK, Manuel HARTH, Neil G. HAMILTON, Carlos CARRERO, John J. UHLRICH, Annette TRUNSCHKE, Shamil SHAIKHUTDINOV, Helmut SCHUBERT, Hans Joachim FREUND, Robert SCHLÖGL, Joachim SAUER a Reinhard SCHOMÄCKER. Partial oxidation of ethanol on vanadia catalysts on supporting oxides with different redox properties compared to propane. *Journal of Catalysis*. 2012, **296**, 120–131. ISSN 00219517.
- [16] Junjun SHAN, Nare JANVELYAN, Hang LI, Jilei LIU, Tobias M. EGGLE, Jianchao YE, Monika M. BIENER, Juergen BIENER, Cynthia M. FRIEND a Maria FLYTZANI-STEPHANOPOULOS. Selective non-oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde and hydrogen on highly dilute NiCu alloys. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017, **205**, 541–550. ISSN 09263373.
- [17] Yejun GUAN a E. J M HENSEN. Ethanol dehydrogenation by gold catalysts: The effect of the gold particle size and the presence of oxygen. *Applied Catalysis A: General*. 2009, **361**(1–2), 49–56. ISSN 0926860X.
- [18] LOOKCHEM. *Production of Acetaldehyde from Ethanol - Chempedia - LookChem*. 2008. <http://www.lookchem.com/Chempedia/Chemical-Technology/Organic-Chemical-Technology/7535.html>
- [19] Pavel ČIČMANEC, Martin HÁJEK, Helena DROBNÁ a Karel FROLICH. *Fyzikální chemie pro bakalářské studium*. Univerzita Pardubice, 2016. ISBN 978-80-7560-006-6.
- [20] Libor ČAPEK. *Heterogenní katalýza*. první. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2015.
- [21] Ichigaku TAKIGAWA, Ken-ichi SHIMIZU, Koji TSUDA a Satoru TAKAKUSAGI. Machine Learning Predictions of Factors Affecting the Activity of Heterogeneous

- Metal Catalysts. *Nanoinformatics*. 2018, 45–64.
- [22] Roman BULÁNEK, Libor ČAPEK, Michal SETNIČKA a Pavel ČIČMANEC. DR UV-vis study of the supported vanadium oxide catalysts. *Journal of Physical Chemistry C*. 2011, **115**(25), 12430–12438. ISSN 19327447.
- [23] Jhansi L. LAKSHMI, Nancy J. IHASZ a Jack M. MILLER. Synthesis, characterization and ethanol partial oxidation studies of V₂O₅ catalysts supported on TiO₂-SiO₂ and TiO₂-ZrO₂ sol-gel mixed oxides. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2001, **165**(1–2), 199–209. ISSN 13811169.
- [24] Beata KILOS, Alexis T BELL a Enrique IGLESIA. Mechanism and Site Requirements for Ethanol Oxidation on Vanadium Oxide Domains Mechanism and Site Requirements for Ethanol Oxidation on Vanadium Oxide Domains. 2009, 2830–2836.
- [25] P. ČIČMANEC, K. RAABOVÁ, J. M. HIDALGO, David KUBIČKA a R. BULÁNEK. Conversion of ethanol to acetaldehyde over VOX-SiO₂ catalysts: the effects of support texture and vanadium speciation. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2017, **121**(1), 353–369. ISSN 18785204
- [26] Sankaran SUGUNAN a Neeroli Kizhakayil RENUKA. Catalysis of ethanol decomposition over rare earth oxide supported vanadia. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 2002, **76**(1), 171–178. ISSN 01331736.
- [27] F. FOLCO, J. VELASQUEZ OCHOA, F. CAVANI, L. OTT a M. JANSSEN. Ethanol gas-phase ammoxidation to acetonitrile: the reactivity of supported vanadium oxide catalysts. *Catal. Sci. Technol.* 2017, **7**(1), 200–212. ISSN 2044-4753.
- [28] Christian HESS a Robert SCHLOGL. *Nanostructured catalysts: Selective oxidations*. 2011. ISBN 9780854041862.
- [29] Bert M. WECKHUYSEN a Daphne E. KELLER. Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*. 2003, **78**(1–4 SPEC.), 25–46. ISSN 09205861.
- [30] Kerstin SCHEURELL, Elke HOPPE, Klaus-Werner BRZEZINKA a Erhard KEMNITZ. Bulk and surface properties of highly dispersed VO_x/ZrO₂, VO_x/SiO₂ and VO_x/TiO₂/SiO₂ systems and their relevance for propane oxidation. *Journal of Materials Chemistry*. 2004, **14**(16), 2560. ISSN 0959-9428.
- [31] Israel E. WACHS a Bert M. WECKHUYSEN. Structure and reactivity of surface vanadium oxide species on oxide supports. *Applied Catalysis A: General* [online]. 1997, **157**(1–2), 67–90. ISSN 0926860X.

- [32] G.C. BOND a J.C. VÉDRINE. Chapter 11 General conclusions. *Catalysis Today*. 1994, **20**(1), 171–178. ISSN 09205861.
- [33] B. GRZYBOWSKA-ŚWIERKOSZ. Vanadia-titania catalysts for oxidation of o-xylene and other hydrocarbons. *Applied Catalysis A: General*. 1997, **157**(1–2), 263–310. ISSN 0926860X.
- [34] Bjoern SCHIMMOELLER, Sotiris E. PRATSINIS a Alfons BAIKER. Flame Aerosol Synthesis of Metal Oxide Catalysts with Unprecedented Structural and Catalytic Properties. *ChemCatChem*. 2011, **3**(8), 1234–1256. ISSN 18673880.
- [35] Pavel ČIČMANEC, Yadolah GANJKHANLOU, Jiří KOTERA, José M. HIDALGO, Zdeněk TIŠLER a Roman BULÁNEK. Effect of vanadium content and speciation on activity of VO_x/ZrO₂ catalysts in conversion of ethanol to acetaldehyde. *Applied Catalysis A: General*. 2018.
- [36] M. Olga GUERRERO-PÉREZ. Supported, bulk and bulk-supported vanadium oxide catalysts: A short review with an historical perspective. *Catalysis Today*. 2017, **285**, 226–233. ISSN 09205861.
- [37] Goutam DEO a Israel E. WACHS. *Supported Vanadium Oxide Catalysts: Molecular Structural Characterization and Reactivity Properties*. 1994. ISSN 1522-2667.
- [38] Geoffrey C. BOND a S. Flamerz TAHIR. Vanadium oxide monolayer catalysts Preparation, characterization and catalytic activity. *Applied Catalysis*. 1991, **71**(1), 1–31. ISSN 01669834.
- [39] Jong Rack SOHN, Sung Guk CHO, Young Il PAE a Shigenobu HAYASHI. Characterization of vanadium oxide-zirconia catalyst. *Journal of Catalysis*. 1996, **159**(1), 170–177. ISSN 00219517.
- [40] Pavel KLOUDA. *Moderní analytické metody*. 3. vyd. Nakladatelství Pavko, 2003. ISBN 80-902155-0-5.
- [41] Mahmoud M. KHADER. Surface acidity of V₂O₅/Al₂O₃ catalysts: IR and TPD studies. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1995, **104**(1), 87–94. ISSN 13811169.
- [42] J.W. NIEAMANTSVERDIET, *Spectroscopy in Catalysis*. Second. Viley-VCH Verlag GmbH., 2000. ISBN 3-527-30200-X.
- [43] Loyd J. BURCHAM, Goutam DEO, Xingtao GAO a Israel E. WACHS. In situ IR , Raman , and UV-Vis DRS spectroscopy of supported vanadium oxide catalysts during methanol oxidation. *Topics in Catalysis*. 2000, **11–12**, 85–100. ISSN 1572-9028.
- [44] Kateřina NOVOVESKÁ. *Oxidativní dehydrogenace a amoxidace C2 a C3 uhlovodíků*

na Co-zeolitech. 2001. Univerzita Pardubice.

- [45] Zili WU, Hack Sung KIM, Peter C. STAIR, Sreekala RUGMINI a S. David JACKSON. On the structure of vanadium oxide supported on aluminas: UV and visible Raman spectroscopy, UV-visible diffuse reflectance spectroscopy, and temperature-programmed reduction studies. *Journal of Physical Chemistry B*. 2005, **109**(7), 2793–2800. ISSN 15206106.
- [46] Israel E. WACHS. Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts. *Catalysis Today*. 1996, **27**(3–4), 437–455. ISSN 09205861.
- [47] Stephen C. SU a Alexis T. BELL. A Study of the Structure of Vanadium Oxide Dispersed on Zirconia. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1998, **102**(36), 7000–7007. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/jp9810365
- [48] Andrei KHODAKOV, Jun YANG, Stephen SU, Enrique IGLESIA a Alexis T BELL. Structure and Properties of Vanadium Oxide – Zirconia Catalysts for Propane Oxidative Dehydrogenation. 1998, **351**, 343–351.
- [49] Luca LIETTI, Pio FORZATTI, Gianguido RAMIS, Guido BUSCA a Fiorenzo BREGANI. Potassium doping of vanadia/titania de-NOxing catalysts: Surface characterisation and reactivity study. *Applied Catalysis B, Environmental*. 1993, **3**(1), 13–35. ISSN 09263373.
- [50] Zili WU, Adam J. RONDINONE, Ilia N. IVANOV a Steven H. OVERBURY. Structure of vanadium oxide supported on ceria by multiwavelength Raman spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*. 2011, **115**(51), 25368–25378. ISSN 19327447.
- [51] Thirupathi BONINGARI, Rajesh KOIRALA a Panagiotis G. SMIRNIOTIS. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over V/ZrO₂ prepared by flame-assisted spray pyrolysis: Structural and catalytic properties. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012, **127**, 255–264. ISSN 09263373.
- [52] A. ADAMSKI, Z. SOJKA, K. DYREK, M. CHE, G. WENDT a S. ALBRECHT. Surface heterogeneity of zirconia-supported V₂O₅ catalysts. The link between structure and catalytic properties in oxidative dehydrogenation of propane. *Langmuir*. 1999, **15**(18), 5733–5741. ISSN 07437463.
- [53] M. A. BAÑARES, M. V. MARTÍNEZ-HUERTA, X. GAO, J. L.G. FIERRO a I. E. WACHS. Dynamic behavior of supported vanadia catalysts in the selective oxidation

- of ethane. In situ Raman, UV-Vis DRS and reactivity studies. *Catalysis Today*. 2000, **61**(1), 295–301. ISSN 09205861.
- [54] Francesco ARENA, Nicola GIORDANO a Adolfo PARMALIANA. Working Mechanism of Oxide Catalysts in the Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde. *Journal of Catalysis*. 1997, **167**, 66–76.
- [55] Delia GAZZOLI, Sergio DE ROSSI, Giovanni FERRARIS, Giorgio MATTEI, Roberto SPINICCI a Mario VALIGI. Bulk and surface structures of V₂O₅/ZrO₂ catalysts for n-butane oxidative dehydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2009, **310**(1–2), 17–23. ISSN 13811169.
- [56] Hans BOSCH, Bert J. KIP, Jan G. VAN OMMEN a Paul J. GELLINGS. Factors influencing the temperature-programmed reduction profiles of vanadium pentoxide. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*. 1984, **80**(9), 2479. ISSN 0300-9599.
- [57] Goutam DEO a Israel E. WACHS. Surface oxide-support interaction (SOSI) for surface redox sites. *Journal of Catalysis*. 1991, **129**(1), 307–312. ISSN 10902694.
- [58] Hari NAIR, Joseph E. GATT, Jeffrey T. MILLER a Chelsey D. BAERTSCH. Mechanistic insights into the formation of acetaldehyde and diethyl ether from ethanol over supported VO_x, MoO_x, and WO_x catalysts. *Journal of Catalysis*. 2011, **279**(1), 144–154. ISSN 00219517.