

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 244205 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **434122**

(22) Data zgłoszenia: **2020.05.29**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.12.06 BUP 36/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.12.18 WUP 51/2023**

(51) MKP:

**B01J 23/22** (2006.01)

**B01J 23/755** (2006.01)

**B01J 21/04** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT CHEMII FIZYCZNEJ POLSKIEJ  
AKADEMII NAUK, Warszawa, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**IZABELA STEFANOWICZ-PIĘTA, Warszawa, PL**

**PIOTR PIĘTA, Warszawa, PL**

**ROBERT NOWAKOWSKI, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Krystian Żygadło, Wrocław, PL**

(54) Tytuł:

**Katalizator niklowo-wanadowy do waloryzacji dwutlenku węgla, sposób otrzymywania katalizatora niklowo-wanadowego i zastosowanie katalizatora niklowo-wanadowego w procesach waloryzacji dwutlenku węgla**

**PL 244205 B1**

## Opis wynalazku

Pierwszym przedmiotem wynalazku jest katalizator niklowo-wanadowy na nośniku stałym do waloryzacji dwutlenku węgla. Drugim przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania katalizatora niklowo-wanadowego. Innym przedmiotem wynalazku jest zastosowanie katalizatora niklowo-wanadowego na nośniku stałym w procesach waloryzacji dwutlenku węgla, zwłaszcza w procesach uwodornienia dwutlenku węgla albo reformingu dwutlenkiem węgla alkanów.

### Stan techniki

Zapobieganie lub ograniczanie skutków zmian klimatu jest kluczowym priorytetem Unii Europejskiej (UE). UE jest zobowiązana do ograniczenia emisji gazów cieplarnianych o 20% do 2020 r. i o 40% do 2030 r. w porównaniu do poziomów z 1990 r. W związku z tym podejmuje się szereg działań promujących energię odnawialną, efektywność energetyczną i technologie niskoemisyjne, w tym technologie wykorzystania antropogenicznego dwutlenku węgla (CO<sub>2</sub>) (z ang. carbon dioxide utilization technologies CDUt). Spośród technologii CDUt katalityczna konwersja CO<sub>2</sub> do węglowodorów poprzez uwodornienie umożliwia wykorzystanie CO<sub>2</sub> do wytwarzania cennych chemikaliów/nośników energii i równoczesne zmniejszenie emisji CO<sub>2</sub>[1]. Prawie 90% wkładu w badania w ciągu ostatnich pięciu lat jest poświęcone opracowaniu aktywnego, trwałego i stabilnego katalizatora do zastosowania jako katalizator o wysokiej selektywności i trwałości w dalszych procesach przemysłowych [1–3].

Katalityczna konwersja lekkich alkanów poprzez reforming dwutlenkiem węgla, CO<sub>2</sub> (suchy reforming, z angielskiego dry reforming DR) umożliwia wykorzystanie np. gazu ziemnego do wytwarzania gazu syntezowego o stosunku H<sub>2</sub>/CO bliskim jedności. Reakcja ta przebiega według równania (1):



i umożliwia redukcję emisji szkodliwych gazów cieplarnianych, takich jak CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub> [4–5]. Reakcja alkanów z dwutlenkiem węgla jest reakcją endotermiczną, i w porównaniu z reformingiem parowym, którego  $\Delta H = -2405 \text{ kJ/mol}$ , przebiega wolniej i wymaga około 15% większej ilości ciepła. Proces ten jest również narażony na powstawanie depozytów węglowych (koks), natomiast umożliwia waloryzację dwóch szkodliwych gazów cieplarnianych z wytworzeniem cennych produktów, to jest syngazu, do dalszych syntez nieorganicznych (np. amoniaku) oraz organicznych (np. alkohole, etery, aldehydy, paliwa syntetyczne). Obok głównej wysokoendotermicznej reakcji konwersji metanu dwutlenkiem węgla (Równanie 1) w procesie zachodzą następujące reakcje (2)–(5):



Reforming gazu ziemnego dwutlenkiem węgla może być prowadzony w rurowym reformerze, podobnie jak w konwencjonalnym reformingu parowym, z wytworzeniem mieszanki surowego syngazu o składzie CO=48, H<sub>2</sub>=44, CH<sub>4</sub>=4, CO<sub>2</sub>=2, H<sub>2</sub>O=2 (%) [5–7]. Konwersja gazu ziemnego (metanu, CH<sub>4</sub>) dwutlenkiem węgla jest w obliczu zrównoważonego rozwoju bardzo obiecującym procesem, ponieważ zakłada reakcję pomiędzy CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>, które zaliczane są do gazów cieplarnianych i suchy reforming może mieć istotny udział w obniżeniu tego efektu. Poza metanem, w reformingu stosuje się węglowodory takie jak alkohole, aldehydy, ketony, kwasy, które w swej budowie strukturalnej posiadają tlen jako heteroatom. Węglowodory te mogą być pozyskane na drodze przetworzenia chemicznej lub biochemicznej biomasy, w tym biomasy odpadowej, a ich pochodzenie może być uznane za odnawialne [4–9].

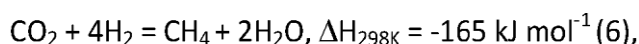
Znane są katalizatory niklowe oraz bazujące na metalach szlachetnych, które stosowane są w procesach reformingu [1–6]. Najczęściej stosowane katalizatory suchego reformingu to katalizatory niklowe (Ni), które wykazują tendencję do dezaktywacji z powodu spiekania metalu i wysokiego tempa tworzenia sadzy (koks) [1–5] [6–9]. Metale szlachetne, takie jak Pt, Rh, Ru i Ir, prezentują stabilną aktywność z niską szybkością formowania sadzy i osadzaniu się jej na katalizatorze podczas reakcji, jednak ich wysoki koszt i ograniczona dostępność sprawiają, że są one nieatrakcyjne w porównaniu

z katalizatorami bazującymi na metalach nieszlachetnych [5, 10–13]. Suchy reforming i efektywna walo-ryzacja CO<sub>2</sub> na drodze reformingu wymaga zatem zastosowania stabilnych i skutecznych katalizatorów odpornych na koksowanie. Dlatego wiele badań prowadzonych obecnie jest skoncentrowane na poszukiwaniu ekonomicznego, trwałego i aktywnego katalizatora, aktywności metalu nieszlachetnego w aktywowaniu wiązania C-O i C-H, odporności na tworzenie koksu oraz na rodzaju nośnika, w celu poprawienia wydajność katalizatora [3, 11].

W procesach reformingu utlenionych węglowodorów znane są również katalizatory miedziowe. Istotną wadą utrudniającą wykorzystanie katalizatorów miedziowych w procesach reformingu węglowodorów zawierających tlen t.j. eterów, alkoholi, kwasów, ketonów np. eteru dimetylowego (DME), dietylowego (DEE) jest ich wysoka podatność na dezaktywację termiczną [10–13]. Z tego względu prace badawcze ukierunkowane są na poszukiwanie układów katalitycznych charakteryzujących się wysoką i jednocześnie stabilną aktywnością w interesującym z technologicznego punktu widzenia zakresie temperatur – obecnie dla katalizatorów platynowych z dodatkiem germanu, irydu bądź renu osadzonych na α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to temperatura z zakresu 480–550°C dla ciśnienia z zakresu 0.35–3 MPa. Proponowane układy spinelowe np. CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, lub materiały katalityczne oparte na niklu osadzonym na prostych np. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> czy też mieszanych układach tlenkowych (CeZrO<sub>2</sub>)+Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, również są badane w aspekcie reformingu eterów, natomiast w układzie suchego reformingu problematyczne jest koksowanie katalizatora [12–14]. Przewaga katalizatorów niklowych nad innymi układami w aspekcie zastosowania w procesach reformingu wynika z ich wysokiej selektywności do H<sub>2</sub>, wysokiej termostabilności oraz stosunkowo prostej preparatyki i niższej ceny w porównaniu z katalizatorami opartymi na metalach szlachetnych. Zalety te są szczególnie wyraźne w przypadku wysokotemperaturowych procesów reformingu alkanów na katalizatorach zawierających metale szlachetne (Garcia-Diéguez, M. Improved Pt-Ni nanocatalysts for dry reforming of methane, *Applied Catalysis A: General Volume 377, Issue 1–2, 2010, Pages 191–199*; Garcia-Diéguez, M. Nanostructured Pt- and Ni-based catalysts for CO<sub>2</sub> – reforming of methane, *Journal of Catalysis Volume 270, Issue 1, 2010, Pages 136–145*) oraz DME, które proponuje się dla procesów skojarzonych z ogniwami paliwowymi (*P. Kowalik et.al Biofuel steam reforming catalyst for fuel cell application; Catalysis Today Volume 254, 1 October 2015, Pages 129–134*). Dodatkowo katalizatory Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzyskane na drodze kilkustopniowej impregnacji są z powodzeniem stosowane w procesach parowego reformingu węglowodorów (*P. Kowalik et.al Biofuel steam reforming catalyst for fuel cell application; Catalysis Today Volume 254, 1 October 2015, Pages 129–134*).

Jednym z problemów związanych z eksploatacją katalizatorów niklowych na nośnikach tlenkowych może być odkładanie się depozytu węglowego. Poszukiwania katalizatorów o wysokiej odporności na zawęglanie należą do jednych z kluczowych problemów perspektywicznych procesów pozyskiwania wodoru z węglowodorów poprzez różne warianty reformingu [5–14]. W świetle doniesień literaturowych dominują dwie drogi modyfikacji katalizatorów: poprzez zwiększenie alkaliczności nośnika (prekursor depozytu tworzy się na centrach kwasowych nośnika) lub poprzez domieszkowanie powierzchni katalizatora związkami bogatymi tlen, których mechanizm działania polega na powierzchniowym utlenianiu zarodków depozytu. Interesujące w tym aspekcie wydają się niektóre tlenki metali, a przede wszystkim V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wykazujący katalityczne właściwości utleniające [7–8]. Dlatego też opracowano katalizator Ni zawierający w swym składzie wanad, w postaci tlenku wanadu (V) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; który jest przedmiotem obecnego zgłoszenia patentowego.

Reakcja uwodornienia CO<sub>2</sub> (metanizacji) przebiega zgodnie z zapisem równania (6):



jest wysoce egzotermiczna. Ponadto ciśnienie i temperatura znacząco wpływają na równowagę reakcji. Zgodnie z termodynamiką, aby osiągnąć wysoką konwersję CO<sub>2</sub>, reakcję należy prowadzić w niskiej temperaturze. Niska temperatura oznacza jednak powolną kinetykę reakcji i niską konwersję CO<sub>2</sub>, zwłaszcza poniżej 523 K. Z drugiej strony obserwuje się spadek wydajności metanu powyżej 723 K, czemu towarzyszy tworzenie się CO jako produktu ubocznego poprzez reakcję odwrotnej konwersji tlenku węgla parą wodną, z ang. *reverse water gas shift reaction* (RWGSR). Wysoka temperatura prowadzi również do pogorszenia właściwości katalizatora przez spiekanie.

W ostatnich latach przeprowadzono liczne badania nad katalizatorami metanizacji CO<sub>2</sub>. Prawie 90% wkładu w badania w ciągu ostatnich pięciu lat poświęcono na opracowanie aktywnego, bardzo trwałego i stabilnego katalizatora odpowiedniego do zastosowania w uwodornieniu CO<sub>2</sub> do metanu. Wśród nich katalizatory na bazie Ni są najczęściej badanym materiałem ze względu na ich stosunkowo

wysoką aktywność i niski koszt. Zazwyczaj jednak w badanych układach uzyskana konwersja, nie przekracza 50 % i katalizatory wykazują tendencję do dezaktywacji w czasie reakcji do 60–120 minut. Natomiast zastosowanie katalizatora w instalacjach przemysłowych wymaga katalizatora, który wykazuje stabilną aktywność.

Obecnie prowadzone badania nad waloryzacją CO<sub>2</sub> i włączeniem ponownym odpadowego dwutlenku węgla w łańcuch cennych produktów dotyczą w głównej mierze opracowaniu stabilnego katalizatora tego procesu. Proces redukcji CO<sub>2</sub> do metanolu jest procesem znanym i stosowanym. W technologii wykorzystywanej przez BASF proces przebiega w fazie ciekłej w temperaturze 80°C, ciśnieniu 4.5 MPa i zastosowaniu NaOCH<sub>3</sub>. Uzyskany metanol otrzymuje się przez reakcje i recyrkulacje mrówczanu metylu, a głównym produktem procesu jest kwas mrówkowy. Konwencjonalne procesy uwodornienia CO<sub>2</sub> do metanolu polegają na katalitycznej konwersji na katalizatorach opartych na tlenkach mieszanych miedziowo-cynkowych (Cu-Zn) w wysokich temperaturach roboczych (230–270°C), gdzie wytwarzanie metanolu jest niekorzystne termodynamicznie ze względu na egzotermiczność reakcji. Poprawa wydajności katalizatora była jednak w tych warunkach ograniczona. Behrens, M., et al. *Science* 2012, 336, 893. Ponadto, redukcja CO<sub>2</sub> do metanolu jest procesem sześcieelektronowym, a zastosowanie pojedynczego katalizatora w celu uzyskania dobrej wydajności jest niewystarczające. Opracowane katalizatory niklowo-wanadowe do odnawialnej syntezy metanu a następnie reformingu metanu na tych samych układach również z wykorzystaniem dwutlenku węgla zakładają konwersję pochodnych CO<sub>2</sub>, takich jak węglany, karbaminiany i mrówczany do metanu.

Znane są katalizatory niklowe stosowane zarówno w procesach reformingu jak i uwodornienia dwutlenku węgla. Badania prowadzone nad aktywnością katalizatora, stabilnością i odpornością na tworzenie węgla, zwykle realizuje się przez dodanie promotorów, osadzenie fazy aktywnej na różnych nośnikach lub zastosowanie różnych metod przygotowania katalizatora.

Wśród promotorów często stosuje się cer (Ce) w celu poprawy dyspersji nanocząstek Ni i zmniejszenia wielkości cząstek Ni. Optymalna zawartość tlenku ceru w katalizatorze prowadzi również do skutecznej aktywacji CO<sub>2</sub> poprzez parę jonów Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>. Inny sposób na zwiększenie wydajności katalitycznej można uzyskać poprzez zaangażowanie plazmy w proces katalityczny. Połączenie plazmy z barierą dielektryczną (DBD) z katalizatorem może inicjować reakcje chemiczne, takie jak jonizacja, wzbudzenie i dysocjacja w niższej temperaturze. Z drugiej strony może również mieć dodatkowy wpływ na właściwości fizykochemiczne katalizatora, takie jak dyspersja miejsca aktywnego, liczba dostępnych miejsc aktywnych itp. W rzeczywistości te właściwości katalizatora są bezpośrednio związane z aktywnością katalizatora, selektywnością i ilością aktywowanego/przekształconego CO<sub>2</sub>, ponieważ w plazmie występuje wiele aktywnych cząstek, takich jak elektrony, jony i rodniki, które mogą niestety sprzyjać koksowaniu się katalizatora. Dodatkowo znany sposób wytworzenia katalizatora Ni-Ce wymaga użycia roztworów Ce, który jest szkodliwy dla zdrowia. Pomimo użycia Ce nadal na katalizatorach obserwuje się wydzielanie sadzy, szczególnie w wysokiej temperaturze, co wpływa niekorzystnie na aktywność otrzymanych warstw katalitycznych i prowadzi do zatrucia katalizatora. Prowadzi to do utraty liczby miejsc aktywnych katalitycznie w danym procesie lub do zmiany pożądanej ścieżki, jaką przebiega reakcja z otrzymaniem pożądanego produktu i obniżeniem wydajności katalizatora.

Ze stanu techniki znane są katalizatory wanadowe lub niklowo-wanadowe z literatury naukowej. W amerykańskim zgłoszeniu patentowym US3182027A opisano katalizator zawierający V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> rozproszony w szkle potasowym. Znajduje on zastosowanie w reakcji utleniania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, a zwłaszcza utleniania benzyny ciężkiej od toluenu do bezwodnika ftalowego. Według opisanego tam rozwiązania stosuje się roztwór pięciotlenku wanadu i stopionego pirosiarczanu potasu w stosunku molowym wynoszącym K<sub>2</sub>O:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> między 1:1 a 6:1, a najlepiej około 4:1. Roztwór pozostawia się do ostygnięcia i stwardnienia. W innym amerykańskim zgłoszeniu patentowym US3277017A ujawniono katalizator wanadowy na nośniku stałym (porowaty tlenek glinu) zawierający fosforan srebra do utleniania gazowych związków organicznych do dikarboksylowych bezwodników kwasowych, maleinowych i ftalowych. Zgodnie z cytowanym rozwiązaniem udział V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w składzie katalizatora był nie mniejszy niż 20% w celu widocznej poprawy aktywności. W kolejnym amerykańskim zgłoszeniu patentowym US20130244115A1 przedstawiono sposób formowania cienkich warstw w postaci filmu romboedrycznego V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ujawnia on również opis baterii zawierającej ww. filmy jako materiały katodowe. W publikacji naukowej *Dehydrogenation of isobutane over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst* (React.Kinet.Catal.Lett. Vol. 74, No. 1, 103–110) opisano otrzymywanie katalizatora wanadowego poprzez impregnację α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lub SiO<sub>2</sub> roztworem NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>. W tej samej publikacji opisano także zastosowanie tego katalizatora w reakcji odwodornienia izobutanu. Natomiast w publikacji *Effect of additives on properties*

of  $V_2O_5/SiO_2$  and  $V_2O_5/MgO$  catalysts: I. Oxidative dehydrogenation of propane and ethane (Applied Catalysis A: General 309 (2006) 10–16) przedstawiono katalizatory heterogeniczne na zawierające tlenek wanady (V) na krzemionce albo na tlenku magnezu otrzymane przez impregnację nośników roztworem zawierającym  $NH_4VO_3$ . Opisano w niej katalizator badano w reakcji utleniającego odwodornienia etanu i propanu. Z kolei w publikacji *Hydrogen production by steam reforming of DME over Ni-based catalysts modified with vanadium* (International Journal of Hydrogen Energy, Volume 41, Issue 43, 16 November 2016, Pages 19781–19788) Volume 41, Issue 43, 16 November 2016, Pages 19781–19788) opisano zastosowanie katalizatora niklowo-wanadowego na  $Al_2O_3$  do reforming parowego eteru dimetylowego czy metanolu. Katalizator został otrzymany przez wieloetapową impregnację nośnika korundowego, w postaci pierścieni Raschiga, solami niklu i wanadu, przy zawartość wanadu wynosiła od 0.5% do 3% wagowych. Z kolei w publikacji *Biofuel steam reforming catalyst for fuel cell application* (Catalysis Today Volume 254, 1 October 2015, Pages 129–134) opisano ich zastosowanie w ogniwach paliwowych.

Problemem technicznym stawianym przed wynalazkiem jest dostarczenie heterogenicznego katalizatora niklowo-wanadowego do procesów waloryzacji dwutlenku węgla, takich jak suchy reforming czy uwodornienie, który byłby odporny na zwęglanie czy dezaktywację termiczną, miałby stałą aktywność podczas całego procesu oraz charakteryzowałby się niewielkim spadkiem aktywności w jego czasie, nie większym niż 3%. W wyniku zwęglania katalizatora spada stopień konwersji substratów, gdyż zatrufane są miejsca aktywne. Katalizatory stosowane w procesach reformingu i waloryzacji dwutlenku węgla ulegają także dezaktywacji termicznej, która prowadzi do tego, że aktywne krystality tworzą większe aglomeraty, które z kolei tworzą jeszcze większe aglomeraty, co powoduje utratę liczby miejsc aktywnych i spadku wydajności konwersji. Katalizator powinien być, zatem również trwały w warunkach prowadzenia procesu, charakteryzowałby się dużą wydajnością konwersji i byłby prosty do otrzymania, bez konieczności stosowania roztworów odczynników szkodliwych dla zdrowia i środowiska. Niespodziewanie powyższe problemy rozwiązał prezentowany wynalazek.

Pierwszym przedmiotem wynalazku jest katalizator niklowo-wanadowy na nośniku stałym, charakteryzujący się tym, że stosunek wagowy niklu do wanadu w katalizatorze wynosi od 1 do 25, przy czym wanad jest osadzony na nośniku stałym w postaci krystalitów tlenków niklu i/lub krystalitów tlenku wanadu i/lub krystalitów tlenków mieszanych niklu i wanadu, przy czym nośnik został otrzymany z prekursora o strukturze hydrotalcytu.

W korzystnej realizacji wynalazku stosunek wagowy niklu do wanadu wynosi od 1,6 do 25.

W jeszcze innej korzystnej realizacji wynalazku zawartość wagowa wanadu wynosi od 0.5% do 5%, i zawartość niklu 7% wagowych.

W następnej korzystnej realizacji wynalazku nośnik otrzymany z prekursora o strukturze hydrotalcytu i o ogólnym wzorze  $V_iNi_mAl_n(CO_3)_x(OH)_y \cdot zH_2O$  zawiera wanad od 0.2% do 0.5% wagowo.

W jeszcze następnej korzystnej realizacji wynalazku nośnik postać porowatych kulek, których średnica wynosi od 4 mm do 6 mm, przy czym ich powierzchnia właściwa wynosi BET 120–130  $m^2/g$ .

W jeszcze następnej korzystnej realizacji wynalazku objętość porów nośnika wynosi do 0.27  $cm^3/g$  do 0.36  $cm^3/g$ , przy czym ich rozmiar wynosi od 54 Å do 102 Å.

Drugim przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania katalizatora niklowo-wanadowego na nośniku stałym obejmujący:

- a) otrzymanie prekursora katalizatora,
- b) impregnowanie prekursora roztworem soli wanadu,
- c) suszenia i kalcynacji prekursora impregnowanego,

charakteryzujący się tym, że prekursor w etapie a) otrzymuje się w reakcji współstrącania azotanu (V) niklu, wanadanu (V) amonu, glinianu sodu i węglanu sodu, przez kontaktowanie roztworów azotanu (V) niklu, wanadanu (V) amonu, glinianu sodu i węglanu sodu, i współstrącanie prowadzi się w temperaturze 75°C, i pH podczas współstrącania wynosi od 8.2 do 8.5, otrzymaną zawieszynę prekursora się odmywa, suszy, kalcynuje i granuluje, przy czym prekursor zawiera wanad w ilości od 0.2% do 0.5% wagowego, i otrzymany w etapie a) prekursor impregnuje się roztworem wanadanu (V) amonu w etapie b), przy czym stosunek wagowy niklu do wanadu w katalizatorze po impregnacji wynosi od 1 do 25.

W korzystnej realizacji wynalazku stosunek wagowy niklu do wanadu wynosi od 1,6 do 25.

W jeszcze innej korzystnej realizacji wynalazku zawartość wagowa wanadu wynosi od 0.5% do 5%, i zawartość niklu 7% wagowych.

W korzystnej realizacji wynalazku stężenie azotanu (V) niklu odpowiada stężeniu niklu wynoszącemu 120 g Ni/dm<sup>3</sup>.

W następnej korzystnej realizacji wynalazku zawieszinę odmywa się tak, by przewodność odcieku nie była wyższa niż 300  $\mu\text{S}$ .

W jeszcze następnej korzystnej realizacji wynalazku stężenie wanadanu (V) amonu odpowiada stężeniu wanadu wynoszącemu 10 g  $\text{V}/\text{dm}^3$ .

W kolejnej korzystnej realizacji wynalazku prekursor kalcynuje się w czasie 4h i w temperaturze 450°C.

20 W innej korzystnej realizacji wynalazku prekursor zaimpregnowany suszy się w temperaturze 120°C w czasie 12h.

W jeszcze innej korzystnej realizacji wynalazku prekursor zaimpregnowany kalcynuje się w czasie 3h i w temperaturze 500°C.

W kolejnej korzystnej realizacji wynalazku impregnację prowadzi się roztworem wanadanu (V) amonu o stężeniu do  $1.93 \cdot 10^{-4}$  mol/ $\text{dm}^3$  do  $9.63 \cdot 10^{-5}$  mol/ $\text{dm}^3$ .

Innym przedmiotem wynalazku jest zastosowanie katalizatora niklo-wanadowego na nośniku stałym w procesach waloryzacji dwutlenku węgla.

W korzystnej realizacji wynalazku procesy waloryzacji dwutlenku węgla są wybrane z grupy obejmującej: reakcję suchego reformingu albo reakcję uwodornienia.

W następnej korzystnej realizacji wynalazku procesom waloryzacji dwutlenku węgla poddaje się substraty wybrane z grupy obejmującej: węglowodory o długości łańcucha węglowego od 1 do 4 atomów węgla, węglowodory o długości łańcucha węglowego od 1 do 4 atomów węgla zawierające atomy inny niż atom węgla wybrany z grupy obejmującej atomy: O, Cl, S.

W jeszcze następnej korzystnej realizacji wynalazku procesom waloryzacji dwutlenku węgla poddaje się substraty wybrane z grupy obejmującej: etery alifatyczne o długości łańcucha węglowego od 1 do 4 atomów węgla, węglowodory alifatyczne o długości łańcucha węglowego od 1 do 4 atomów węgla.

Katalizatory niklo-wanadowe wg wynalazku, zostały otrzymane na drodze dwustopniowej: to jest (1) współstrącania prekursora o dominującej strukturze hydrotalcytu i ogólnym wzorze:  $\text{V}_i\text{Ni}_m\text{Al}_n(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y\text{zH}_2\text{O}$  o zawartości wanadu zawierającym się w przedziale 0.2–0.5% wynikającym z badań EDX i braku jednorodności próbki i (2) do impregnowania roztworem  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  tak aby otrzymać co najwyżej 5% wanadu w postaci  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Wykazują one wyższą odporność na formowanie się sadzy. Typowo dla hydrotalcytu wzór stechiometrycznie można zapisać  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\text{x}4\text{H}_2\text{O}$ . Natomiast wartość molowego stosunku kationów metali mieści się w zakresie 0.15–0.34. W przypadku rozwiązania wg wynalazku gdy zawartość wanadu wynosi 0.5–5% wzór teoretycznie mógłby wyglądać następująco:  $\text{V}_i\text{Ni}_m\text{Al}_n(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y\text{zH}_2\text{O}$ , gdzie w rzeczywistości otrzymujemy z syntezy maksymalna zawartość wanadu na poziomie 0.5% warunkowaną wartością molowego stosunku kationów metali dla hydrotalcytu naturalnego. Dlaczego konieczne jest wprowadzenie większej ilości wanadu metoda impregnacji. Natomiast nadal stosunek jonów wanadu i niklu (III) do jonów glinu i niklu (II) zawiera się w przedziale 2–3, co gwarantuje wytworzenie struktury warstwy o strukturze brucytu. W porównaniu z katalizatorami opartymi wyłącznie na niklu wykazują ponad dwukrotnie większą aktywność. Nie zawierają one innych aktywnych centrów metalicznych niż nikiel i wanad w składzie, zatem zarówno one jak i sposób otrzymywania jest prostszy, bardziej ekonomiczny i ogranicza użycie roztworów szkodliwych dla zdrowia i środowiska oraz nie wymaga otrzymywania kompleksów z EDTA podczas syntezy katalizatora. Stwierdzono również, że w wyniku oddziaływań poszczególnych komponentów katalizatora, układy Ni-V stanowią aktywny materiał, odporny na zwęglanie i formowanie się sadzy. Pomimo, że zwęglanie następuje, to jednak jest ono eliminowane natychmiast przez wanad, który jest znany jako bardzo dobry katalizator utleniania. Powstająca sadza zostaje utleniona do CO lub  $\text{CO}_2$ , a wanad, w postaci  $\text{V}_2\text{O}_5$  działa jak „magazyn tlenu” (*oxygen storage component*). W tym cyklu  $\text{V}^{+5}$  redukuje się do  $\text{V}^{+3}$ , a tlen oddawany jest do reakcji utleniania sadzy. Ponadto katalizatory otrzymane wg wynalazku nie zawierają magnezu, a eliminacja Mg wpływa na szybkość reakcji polimeryzacji, to jest tworzenia łańcuchów węglowych i powstawanie koksu.

Katalizator ten został uzyskany z prekursora hydrotalcytowego, co zapewnia szereg zalet w finalnego katalizatora, szczególnie (i) duża powierzchnie właściwa, co biorąc pod uwagę objętość i rozmiar porów (odpowiednio 0.27–0.36  $\text{cm}^3/\text{g}$  i 54–102 Å) zapewnia dużą powierzchnię kontaktu z reagentami, szczególnie w fazie gazowej, (ii) bardzo dużym stopniem dyspersji metali przejściowych w finalnym katalizatorze pochodzenia hydrotalcytowego, dzięki czemu zapewniony jest bardzo dobry kontakt pomiędzy poszczególnymi fazami katalizatora, (iii) wysoką stabilność termiczną katalizatora – prekursor podlega kalcynacji zazwyczaj w temperaturze 773–1023K. Jako dodatkowa zaletę katalizatorów pozy-

skanych z prekursorów hydrotalcytowych jest skład chemiczny katalizatora głównie w postaci mieszanych tlenków post-kalcynowanych oraz łatwość syntezy, która daje możliwość syntezy materiałów zawierających różne metale przejściowe w stosunkowo szerokim zakresie ich zawartości. Naturalny hydrotalcyt to mieszany warstwowy wodorotlenek magnezowo-glinowy o sumarycznym wzorze:  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ . [Cavani F., Trifiro F., Vaccari A.: *Hydrotalcite type anionic clays: preparation, properties and applications. Catalysis Today 1991, 11, 2, 173*]. Tak przedstawiona struktura hydrotalcytu jest w naszym przypadku modelem dla syntetycznych materiałów, złożonych z warstw brucytopodobnych o ogólnym wzorze  $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}A^{z-}_{x/2} \cdot nH_2O$ , gdzie  $M^{II}$  i  $M^{III}$  to kationy odpowiednio dwu- i trójwartościowych metali, a A to aniony międzywarstwowe; x to molowy stosunek kationów metali, którego wartość jest z zakresu 0.15–0.34. W naturalnym hydrotalcycie warstwy brucytopodobne składają się z oktaedrycznie skoordynowanych kationów metali  $M^{II}$  i  $M^{III}$  przez grupy hydroksylowe, a część kationów  $Mg^{2+}$  jest zastąpiona przez kationy  $Al^{3+}$ . Ładunek dodatni warstw brucytopodobnych kompensowany jest przez aniony, które wraz z cząsteczkami wody, znajdują się w przestrzeniach międzywarstwowych. W syntetycznych materiałach hydrotalcytowych pewna część jonów  $Mg^{2+}$  lub/i  $Al^{3+}$  jest podstawiona innymi kationami dwu- lub trójwartościowymi o zbliżonych rozmiarach. I odpowiednio najczęściej w pozycjach  $M^{II}$  i  $M^{III}$  spotyka się odpowiednio kationy:  $M^{II}$  –  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  i  $Fe^{2+}$ , i  $M^{III}$   $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ . W wyniku kalcynacji materiałów hydrotalcytowych w temperaturze 773–1023 K uzyskuje się mieszane tlenki metali i fazy spinelowe. Jako tlenek rozumie się tlenek zawierający kationy więcej niż jednego pierwiastka lub kationów z jednego elementu w kilku stanach utlenienia [Kooli K., Rivero V., Uliborri M.A.: *Preparation and Study of Decavanadate-Pillared Hydrotalcite-like Anionic Clays Containing Transition Metal Cations in the Layers. 1. Samples Containing Nickel-Aluminum Prepared by Anionic Exchange and Reconstruction. Inorganic Chemistry 1995, 34, 21, 5114*].

W przedstawionym wynalazku w pozycjach  $M^{II}$  i  $M^{III}$  obsadzone są odpowiednio kationy:  $M^{II}$  –  $Ni^{2+}$ ,  $V^{2+}$  i  $M^{III}$  –  $Al^{3+}$ ,  $V^{3+}$ . W wyniku kalcynacji materiałów hydrotalcytowych w temperaturze 773–1023 K uzyskuje się głównie mieszane tlenki metali, gdyż temperatura kalcynacji jest o ok 773 K niższa niż ta wymagana aby powstała faza spinelowa np.  $NiAl_2O_4$ . Tlenki mieszane obserwowane w XRD, wskazują na możliwe fazy:  $NiO$ ,  $NiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $V_2O_3$ . Biorąc pod uwagę warunki kalcynacji możliwe jest też powstanie tlenków  $V_2O_3$  (JCPDF#85-1411) lub tlenków niestechiometrycznych  $Ni_xV_2O_8$ , lub mieszanych typu  $Ni-V_2O_5$ , gdzie stosunek Ni/V nie przekracza 0.08.

Opracowane katalizatory charakteryzują się trwałością, stabilnością pracy oraz łatwością wykonania. Katalizatory te mogą pracować jako złożo stałe, pojedyncze, lub pracować jako złożo warstwowe typu 'kanapka', składające się z kilku warstw różnych katalizatorów. W porównaniu do tradycyjnych reakcji tak przygotowane katalizatory wykazują 2–3 razy większą aktywność katalityczną w reakcjach reformingu i uwodornienia, co stanowi, że mogą mieć znaczenie dla reformerów ze złożem stałym do konwersji węglowodorów do syngazu lub bezpośredniego uwodornienia dwutlenku węgla do węglowodorów C1-C3.

Przykłady realizacji wynalazku zostaną zobrazowane na rysunku, gdzie na figurach przedstawiono: fig. Zdjęcia z transmisyjnego mikroskopu elektronowego: A)  $Ni/NiO_x-Al_2O_3$ , B)  $Ni-0.5V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ , C)  $Ni-1V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ , D)  $Ni-3V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ , E)  $Ni-5V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ , E)  $3V_2O_5/V_xO_y-Al_2O_3$ ; fig. 2 analizę EDX składu katalizatora niklowego  $Ni/NiO_x-Al_2O_3$ ; fig. 3 analizę EDX składu katalizatora  $Ni-0.5V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ ; fig. 4 fig. 3 analiza EDX składu katalizatora  $Ni-1V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ ; fig. 5 analizę EDX składu katalizatora  $Ni-3V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ ; fig. 6 analizę EDX składu katalizatora  $Ni-5V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ ; fig. 7 analizę EDX składu katalizatora  $3V_2O_5/V_xO_y-Al_2O_3$ ; fig. 8 charakterystyka XRD katalizatorów: A)  $3V_2O_5/V_xO_y-Al_2O_3$ , B)  $Ni/NiO_x-Al_2O_3$ , C)  $Ni-0.5V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ , D)  $Ni-1V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ , E)  $Ni-3V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ , F)  $Ni-5V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ ; Fig. 9 charakterystykę XPS katalizatorów w obszarze Ni2p: a)  $Ni/NiO_x-Al_2O_3$ , b)  $Ni-0.5V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ , c)  $Ni-1V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ , d)  $Ni-3V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ , e)  $Ni-5V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ ; fig. 10 charakterystykę XPS katalizatorów w obszarze O1s i V2p a)  $Ni/NiO_x-Al_2O_3$ , b)  $Ni-0.5V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ , c)  $Ni-1V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ , d)  $Ni-3V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ , e)  $Ni-5V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ ; fig. 11 zmianę stopnia konwersji w czasie dla A)  $Ni/NiO_x-Al_2O_3$ , B)  $3V_2O_5/V_xO_y-Al_2O_3$ , C)  $Ni-0.5V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ , D)  $Ni-1V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ , E)  $Ni-3V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ , F)  $Ni-5V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$  dla reakcji suchego reformingu w 723 K; fig. 12 zmianę stopnia konwersji w czasie dla A)  $Ni/NiO_x-Al_2O_3$ , B)  $3V_2O_5/V_xO_y-Al_2O_3$ , C)  $Ni-0.5V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ , D)  $Ni-1V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ , E)  $Ni-3V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ , F)  $Ni-5V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$  dla reakcji uwodornienia  $CO_2$  w temperaturze 573 K, fig. 13 katalizator  $Ni/NiO_x-Al_2O_3$  stanowiący mieszaninę tlen-

ków niklowo-glinowych z prekursora o dominującej strukturze hydrotalcytu i o ogólnym wzorze prekursora  $Ni_mAl_n(CO_3)_x(OH)_yZH_2O$ ; fig. 14 zmianę selektywności do metanu z temperatura dla reakcji uwodornienia  $CO_2$  na katalizatorze A)  $Ni/NiO_x-Al_2O_3$ , B)  $3V_2O_5/V_xO_y-Al_2O_3$ , C)  $Ni-3V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ ; fig. 15 izotermy BET dla: A)  $Ni/NiO_x-Al_2O_3$ , B)  $Ni-0.5V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ , C)  $Ni-1V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ , D)  $Ni-3V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ , E)  $Ni-5V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ , F)  $3V_2O_5/V_xO_y-Al_2O_3$ .

### Przykład 1 Katalizator niklowo-wanadowy

Charakterystyka fizykochemiczna próbek katalizatorów niklowo-wanadowych (Tabela 1) za pomocą XRD (Figura 4b-4e) ujawniła istnienie dwóch różnych faz dla katalizatorów niklowo wanadowych, to jest: jedna faza odpowiadająca  $\alpha-Al_2O_3$  (JCPDS 42-1468 JCPDS) i śladowych udziałów fazy  $\alpha-Al_2O_3$  (JCPDS 75-0921). Druga faza związana jest z obecnością  $NiAl_2O_4$  (JCPDS 01-1299). Nikiel został zidentyfikowany, jako  $NiO_2$  (JCPDS 03-065-6920) oraz  $NiO_2$  (JCPDS 98-007-8698). Sygnały pochodzące od niklu metalicznego oraz wanadu nie zostały zidentyfikowane za pomocą XRD, co jest najprawdopodobniej związane z ich raczej małą ilością i/lub sygnały od innych składników katalizatora nałożyły się na sygnały pochodzące od ww. struktur.

Wyniki pomiarów XPS (Figura 9 i Figura 10) wskazały na obecność wszystkich składników, to jest niklu i wanadu w katalizatorze modyfikowanym. Figura 8 przedstawia dekonwolucję pików dla regionów  $Ni\ 2p_{3/2}$  oraz  $V\ 2p$ . Analiza wyników pomiarowych XPS wykazała obecność sygnałów dla powierzchniowych miejsc  $Ni^{2+}$  pochodzących od  $NiO$  (położenie 855.1-855.6 eV) oraz  $Ni^{2+}$  pochodzących od  $NiAl_2O_4$  (położenie 856.0-856.9 eV) dla wszystkich katalizatorów niklowo-wanadowych. W przypadku próbek zawierających wanad ilość miejsc powierzchniowych typu tlenek/spinel zmienia się w zależności od składu chemicznego próbki. Dla otrzymanych katalizatorów, bez względu na zawartość wanadu, bardziej wyrazisty jest pik ok. 856.9 eV. W miarę wzrostu stężenia wanadu w próbce pik ten poszerza się i jest przesunięty w kierunku wyższych energii wiązań (BE), o ok. 0.2 eV i bardziej dominującym jest pik pochodzących od  $NiO$ .

Dla katalizatorów zawierających wanad dodatkowo sygnał jest obserwowany  $\sim 852.9$  eV, który jest najprawdopodobniej związany z obecnością powierzchniowych miejsc  $NiO$ . Sygnał ten jest bardziej wyraźny w miarę wzrostu zawartości wanadu w próbce. Efekt ten może być powiązany z interakcją wanad-nikiel i wzrostem redukowalności próbki katalizatora.

W katalizatorze niklowo-wanadowym, tlenek wanadu znajduje się nie w postaci filmu, ale w postaci rozproszonych nanocząstek lub nanocząstek mieszanych niklowo-wanadowych na powierzchni nośnika tlenkowego. Wynika ze stechiometrii składu katalizatora, co daje średnio 0.5 do 4.9 atomów wanadu na  $m^2$  (z pomiarów BET).

Pomiary BET (fig. 15) prowadzono w aparaturze ASAP2020 V4.03(V4.03 H) (adsorpcję i desorpcję azotu zgodnie z procedurą wg. Silica-Alumina iso w temperaturze 77–78K). Wyniki wykazały, że powierzchnia właściwa wynosi BET 120–130  $m^2/g$ , a objętość porów i rozmiar wynoszą odpowiednio 0.27–0.36  $cm^3/g$  i 54–102 Å. Zarówno katalizator niklowy ( $Ni/NiO_x-Al_2O_3$ ) jak i katalizatory niklowo-wanadowe ( $Ni-xV_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$   $x=0-5\%$ ) mają postać kulek o średnicy od 4 mm do 6 mm. Dobrze rozwinięta powierzchnia właściwa oraz objętość i rozmiar porów odpowiednio 0.27–0.36  $cm^3/g$  i 54–102 Å zapewnia dużą powierzchnię kontaktu z reagentami, szczególnie w fazie gazowej, oraz bardzo duży stopień dyspersji metali przejściowych w finalnym katalizatorze pochodzenia hydrotalcytowego, dzięki czemu zapewniony jest bardzo dobry kontakt pomiędzy poszczególnymi fazami katalizatora.

Drobne krystality widoczne są jedynie na XRD przy stężeniach, powyżej 3% jako faza  $V_2O_5$ . Z pomiarów XPS wynika, że wanad ma wpływ na stopień utlenienia niklu, tzn. im więcej wanadu tym więcej niklu w formie  $NiO$ . Dlatego, na podstawie pomiarów XPS, można wnioskować, że nanocząstki/nanokrystality wanadu muszą znajdować się stosunkowo blisko/w kontakcie z nanocząstkami niklu. Świadczy o tym również fakt, iż aktywność nawet przy niewielkiej ilości wanadu wzrasta i wanad pełni funkcję ochronną dla podtrzymania aktywności niklu przez jak najdłuższy czas. Ponadto badania XPS wykazały, że dla katalizatorów niklowo-wanadowych wanad występuje na +3, +4 oraz +5 stopniu utlenienia. Zatem możliwe są tlenki  $V_2O_3$  oraz  $V_2O_5$  (Fig. 10). W badaniach XRD zidentyfikowano głównie  $V_2O_5$ , ponieważ pasma charakterystyczne dla  $V_2O_3$ ,  $V_2O_5$  oraz pochodzące od tlenków niklu nakładają się w tym samym obszarze  $2\theta$ .

Zdjęcia TEM (Figura 1A)  $Ni/NiO_x-Al_2O_3$ , B)  $Ni-0.5V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ , C)  $Ni-1V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ , D)  $Ni-3V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ , E)  $Ni-5V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$ , F)  $3V_2O_5/V_xO_y-Al_2O_3$ ) pokazują istnienie nanocząstek, natomiast trudno odróżnić nanocząstki  $Ni-NiO-NiO_2$  oraz tlenku wanadu oraz faz

tlenków mieszanych. Analiza EDX z danego obszaru pokazuje obecność zarówno niklu jak i wanadu, więc mamy prawo przypuszczać, że nanocząstki te pozostają ze sobą, co najmniej w bliskim kontakcie. Zdjęcia transmisyjnego mikroskopu elektronowego) uzyskano używając transmisyjnego mikroskopu elektronowego model Philips CM200 (200 kV) wyposażonego w detektor EDX (z *angielskiego Energy Dispersive X-ray*), tabela 3. Próbka w formie proszku została naniesiona na siatkę miedzianą pokrytą następnie warstwą węgla. Nie było możliwe dokonanie pomiaru rozmiarów krystalitów  $V_2O_5$  za pomocą powyższych metod ze względu na zbyt małą ich zawartość i zbyt słabe pasma w porównaniu do niklu (pomiar XRD) oraz zbyt mały kontrast (pomiar TEM). Obecność i postać wanadu określono na podstawie pomiarów) XPS.

Tabela 1 Otrzymane katalizatory wg wynalazku oraz katalizatory porównawcze.

Nazwa	Ni (% wt)	V (% wt)
Ni/NiO <sub>x</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (przykład porównawczy)	7	0
Ni-0.5V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /V <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -NiO <sub>x</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	0.5
Ni-1V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /V <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -NiO <sub>x</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	1
Ni-3V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /V <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -NiO <sub>x</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	3
Ni-5V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /V <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -NiO <sub>x</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	5
3V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /V <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (przykład porównawczy)	0	3

Tabela 2 Rozmiary krystalitów katalizatorów niklowo-wanadowych wyznaczone na podstawie pomiarów XRD i TEM.

Rozmiar krystalitu	Ni/NiO <sub>x</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni-0.5V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /V <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -NiO <sub>x</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni-1V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /V <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -NiO <sub>x</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni-3V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /V <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -NiO <sub>x</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni-5V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /V <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -NiO <sub>x</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
D <sub>p</sub> Ni (nm) <sup>TEM</sup>	<18	<17	<14	<15	<10
D <sub>p</sub> Ni (nm) <sup>XRD</sup>	<13	<13	<13	<11	<7

Tabela 3 Zawartość wagowa Wt (w procentach) oraz atomowa A (w procentach) dla poszczególnych pierwiastków oznaczone metodą EDX

	Wt %						At %					
	O K	Al K	Ca K	V K	Ni K	SUMA	O K	Al K	Ca K	V K	Ni K	SUMA
Ni/NiO <sub>x</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (przykład porównawczy)	61.52	37.28	0.78	0.00	0.42	100	72.62	26.62	0.37	0.00	0.39	100
Ni-0.5V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /V <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -NiO <sub>x</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59.5	38.67	0.86	0.08	0.89	100	71.65	27.61	0.41	0.03	0.29	100
Ni-1V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /V <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -NiO <sub>x</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62.85	36.50	0.31	0.04	0.29	100	74.19	25.55	0.15	0.02	0.09	100
Ni-3V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /V <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -NiO <sub>x</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	57.15	41.46	1.02	0.08	0.30	100	69.48	29.89	0.49	0.03	0.10	100
Ni-5V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /V <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -NiO <sub>x</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52.28	46.89	0.18	0.07	0.58	100	65.08	34.61	0.09	0.03	0.20	100
3V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /V <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (przykład porównawczy)	56.17	43.54	0.19	0.08	0.02	100	68.29	31.58	0.09	0.03	0.01	100

**Przykład 2 Sposób otrzymywania katalizatorów niklowego i niklowo-wanadowych.**

Odczynniki i materiały

Uwodniony azotan (V) niklu (II)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , wodorotlenek sodu (NaOH), glinianu sodu ( $\text{NaAlO}_2$ ), węglanu sodu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i wanadan (V) amonu ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ).

**2a) Układ Ni/NiO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Układ Ni/NiO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, będący mieszaniną zasadowych węglanów niklowo-glinowych o dominującej strukturze hydrotalcytu o ogólnym wzorze:  $\text{Ni}_m\text{Al}_n(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y\text{zH}_2\text{O}$ , otrzymano metodą współstrącenia. Współstrącanie przeprowadzono poprzez równoczesne dozowanie roztworu azotanu niklu o stężeniu 120 g Ni/dm<sup>3</sup> oraz alkalicznego roztworu glinianu sodu i węglanu sodu do termostатовanego ( $75 \pm 5^\circ\text{C}$ ) reaktora firmy HWS o pojemności 5 dm<sup>3</sup> utrzymując pH powstającej zawiesiny w zakresie 8.2–8.5. Otrzymany prekursor odmyto od niepożądanych substancji (przewodność odcieku poniżej 300  $\mu\text{S}$ ) przy użyciu jednostki filtracyjnej firmy HWS. Następnie materiał suszono w temperaturze 110°C przez 12 h i kalcynowano w 450°C przez 4 h.

Po kalcynacji masę granulowano na talerzu granulacyjnym przy użyciu wody zdeminielizowanej w kulki o średnicy 4–6 mm. Układ Ni/NiO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, następnie suszono w 120°C przez 12 h i kalcynowano w temperaturze 500°C przez 3 h.

Układ Ni/NiO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stanowi jednocześnie nośnik katalizatora niklowo-wanadowego oraz może być stosowany jako katalizator w reakcjach waloryzacji dwutlenku węgla. Nośnik ten zawiera w sobie Ni. Po kalcynacji prekursor rozkłada się i tworzą się tlenki mieszane niklowo-glinowe.

Układ Ni/NiO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; jako katalizator referencyjny, zawiera 7% wagowych niklu w postaci tlenku mieszanego NiO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Jest to ogromna przewaga, gdyż wbudowanie niklu w strukturę hydrotalcytu a później otrzymanie z niej struktury tlenku mieszanego zapobiega powstawaniu struktury spinelu niklowo-glinowego, która powoduje spadek aktywności katalitycznej w przypadku katalizatorów otrzymanych metodą impregnacji jak w przypadku rozwiązań opisanych w stanie techniki.

**2b) Układ Ni-0.5V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-NiO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Katalizatory niklowo wanadowe otrzymywano na drodze dwuetapowej. W pierwszej kolejności metodą współstrącenia otrzymano prekursor będący mieszaniną zasadowych węglanów wanadowo-niklowo-glinowych o dominującej strukturze hydrotalcytu o ogólnym wzorze:  $\text{V}_i\text{Ni}_m\text{Al}_n(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y\text{zH}_2\text{O}$ , gdzie ilość wanadu nie przekraczała wartości określonej stosunkiem molowym jonów 0.15–0.34. Współstrącanie przeprowadzono poprzez równoczesne dozowanie roztworu alkalicznego roztworu glinianu sodu i węglanu sodu oraz roztworu azotanu niklu o stężeniu 120 g Ni/dm<sup>3</sup> do termostатовanego ( $75 \pm 5^\circ\text{C}$ ) reaktora firmy HWS o pojemności 5 dm<sup>3</sup> utrzymując pH powstającej zawiesiny w zakresie 8.2–8.5. Równocześnie dodawano roztwór wanadanu (V) amonu o stężeniu 10 g V/dm<sup>3</sup>. Otrzymany prekursor odmyto od niepożądanych substancji (przewodność odcieku poniżej 300  $\mu\text{S}$ ) przy użyciu jednostki filtracyjnej firmy HWS. Następnie materiał suszono w temperaturze 110°C przez 12 h i kalcynowano w 450 C przez 4 h.

Po kalcynacji masę granulowano na talerzu granulacyjnym przy użyciu wody zdeminielizowanej w kulki o średnicy 4–6 mm. Układ Ni-0.5V/V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-NiO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, następnie suszono w 120°C przez 12 h i kalcynowano w temperaturze 500°C przez 3 h.

Uformowane kulki nośnika impregnowano roztworem  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  o stężeniu odpowiednio  $1.93 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>, aby w finalnym katalizatorze otrzymać 0.5% wag. wanadu. Następnie suszono go w temperaturze 120°C przez 12 h i kalcynowano w temperaturze 500°C przez 3 h.

**2c) Układ Ni-1V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-NiO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Układ Ni-1V/V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-NiO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> otrzymywano podobnie jak w z prekursora jak w punkcie 2b), który następnie impregnowano roztworem  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  o stężeniu odpowiednio  $6.10 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>, aby w finalnym katalizatorze otrzymać 1% wag. wanadu. Suszono go w temperaturze 120°C przez 12 h i kalcynowano w temperaturze 500°C przez 3 h.

**2d) Układ Ni-3V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-NiO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Układ Ni-3V/V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-NiO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> otrzymywano podobnie jak w z prekursora jak w punkcie 2b), który następnie impregnowano roztworem  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  o stężeniu odpowiednio  $9.63 \cdot 10^{-4}$  mol/, aby w finalnym katalizatorze otrzymać 3% wag. wanadu. Suszono go w temperaturze 120°C przez 12 h i kalcynowano w temperaturze 500°C przez 3 h.

### 2e) Układ Ni-5V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-NiO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Układ Ni-5V/NiO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> otrzymywano podobnie jak w z prekursora jak w punkcie 2b), który następnie impregnowano roztworem NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> o stężeniu odpowiednio 9.63\*10<sup>-5</sup> mol/dm<sup>3</sup>mol/, aby w finalnym katalizatorze otrzymać 5% wag. wanadu. Suszono go w temperaturze 120°C przez 12 h i kalcynowano w temperaturze 500°C przez 3 h.

Charakterystyka fizykochemiczna próbek katalizatorów za pomocą XRD ( Fig. 8, linie A-F) ujawniła istnienie dwóch różnych faz stałych dla katalizatorów niklowych (Fig. 8 linia B), nie zawierających wanadu oraz stanowiących katalizatory odniesienia względem katalizatora niklo-wanadowego, to jest: jedna faza odpowiadająca α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 42-1468 JCPDS) i śladowe ilości fazy γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 75-0921). Druga faza związana jest z obecnością NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS 01-1299). Nikiel został zidentyfikowany, jako NiO (JCPDS 03-065-6920) oraz NiO<sub>2</sub> (JCPDS 98-007-8698). Sygnały pochodzące od niklu metalicznego oraz wanadu nie zostały zidentyfikowane za pomocą XRD, co jest najprawdopodobniej związane z ich raczej małą ilością i/lub sygnały od innych składników katalizatora nałożyły się na sygnały pochodzące od ww. struktur.

O częściowym tworzeniu się tlenków mieszanych lub ich krystalitów pozostających ze sobą w bardzo ścisłym kontakcie można wnioskować na podstawie przesunięć chemicznych z pomiarów XPS, z tego że są widoczne inne profile spektralne podczas wprowadzania coraz większych ilości wanadu. Świadczy to o tym, że obecność wanadu wpływa na nikiel i proporcja pików 856,9 /855.2 maleje wraz ze wzrostem ilości wanadu (pik z maksimum 855.2 rośnie w miarę wzrostu ilości wanadu, fig. 9).

Wyniki pomiarów XPS wskazały na obecność wszystkich składników, to jest niklu i wanadu w katalizatorze modyfikowanym. Figura 2 przedstawia dekonwolucję pików dla regionu Ni2p<sub>3/2</sub>. Analiza wyników pomiarowych XPS wykazała obecność sygnałów dla powierzchniowych miejsc Ni<sup>2+</sup> pochodzących od NiO (położenie 855.1-855.6 eV) oraz Ni<sup>2+</sup> pochodzących od NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (położenie 856.0–856.9 eV). Dekonwolucja pików dla regionu V 2p oraz O1s zgodnie z figurą 10, wskazała na obecność sygnałów dla powierzchniowych miejsc V<sup>3+</sup>, V<sup>4+</sup> i V<sup>5+</sup> pochodzących od V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (położenie 515.1–516.6 eV) i V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (położenie 516.3–517.5 eV), fig. 10.

### Przykład 3 Sposób otrzymywania katalizatora wanadowo-glinowego (układ 3V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> przykład porównawczy).

Odczynniki i materiały

Wodorotlenek sodu (NaOH), glinianu sodu (NaAlO<sub>2</sub>) i węglanu sodu Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, wanadan (V) amonu NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>.

W pierwszej kolejności metodą współstrącenia otrzymano prekursor będący mieszaniną zasadowych węglanów wanadowo-glinowych o dominującej strukturze hydrotalcytu o ogólnym wzorze: V<sub>m</sub>Al<sub>n</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>zH<sub>2</sub>O, gdzie ilość wanadu nie przekraczała wartości określonej stosunkiem molowym jonów 0.15–0.34. Współstrącenie przeprowadzono poprzez równoczesne dozowanie roztworu alkalicznego roztworu glinianu sodu i węglanu sodu do termostатовanego (75±5°C) reaktora firmy HWS o pojemności 5 dm<sup>3</sup> utrzymując pH powstającej zawiesiny w zakresie 8.2-8.5. Otrzymany prekursor odmyto od niepożądanych substancji (przewodność odcieku poniżej 300 μS) przy użyciu jednostki filtracyjnej firmy HWS. Następnie materiał suszono w temperaturze 110°C przez 12 h i kalcynowano w 450°C przez 4 h. Po kalcynacji masę granulowano na talerzu granulacyjnym przy użyciu wody zdemineralizowanej w kulki o średnicy 4–6 mm. Uformowane kulki impregnowano roztworem NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> o stężeniu 6\*10<sup>-4</sup> mol V/dm<sup>3</sup> dobranym tak, aby w finalnym katalizatorze otrzymać 3% wag. wanadu. Układy V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> następnie suszono w 120°C przez 12 h i kalcynowano w temperaturze 500°C przez 3 h.

### Przykład 4 Zastosowanie katalizatora niklo-wanadowego (Ni-zV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-NiO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, gdzie zawartość wanadu z=0–5% wagowo) w procesach waloryzacji dwutlenku węgla

Przeprowadzono badanie aktywności i selektywności katalitycznej dla procesu reformingu CO<sub>2</sub> oraz uwodornienia CO<sub>2</sub> dla katalizatorów niklo-wanadowych wg wynalazku przedstawionych w Tabeli 1.

Aby określić optymalne warunki dla katalitycznego procesu reformingu badano wpływ temperatury reakcji (25–500°C) oraz uwzględniono stosunek reagentów równy 1 dla gazów wlotowych (reakcja reformingu) oraz 10–30% stężenie wodoru dla procesu uwodornienia.

Katalizatory wg wynalazku znajdują zastosowanie w reakcjach waloryzacji substratów, które mogą stanowić węglowodory alifatyczne, alkohole alifatyczne, estry alifatyczne czy kwasy alifatyczne. Również możliwe jest stosowanie do substratów zawierających heteroatomy takie jak chlor czy siarka. Zwłaszcza korzystne jest ich stosowanie w reakcjach gdzie reagentami są estry alifatyczne o długości łańcucha od 1 do 4 atomów węgla czy węglowodory alifatyczne o długości łańcucha od 1 do 4 atomów

węgla. Katalizatory wg wynalazku znajdują zastosowanie do substratów o łańcuchu prostym jak i rozgałęzionym. Nie wyklucza to jednak stosowania do reagentów jak np. kwasy alifatyczne zawierające od 1 do 4 atomów węgla, typu kwas octowy czy kwas mrówkowy, czy alkohole alifatyczne o długości łańcucha od 1 do 4 atomów węgla.

**a) w reakcji reformingu, na przykładzie reakcji suchego reformingu eteru dimetylowego (DME)**

Jak podaje Antoninho Valentini i inni (Applied Catalysis A: General 255 (2003) 211–220) wyniki uzyskane dla podobnych układów zsyntetyzowanych z użyciem odczynników organicznych takich jak glikol etylenowy, etanol, kwas cytrynowy, wykazały, że ilość osadzonej sadzy (*Coke deposition*  $g_c/g_{cat}$ ) nie zależała od ilości wprowadzonego wanadu (0.8–3.7) dla katalizatorów zawierających 10% Ni (wt) i wyraźnie wzrosła (o 6000%) dla układu najbardziej stabilnego, to jest 22 Ni oraz 8.5 V wt%, wg cytowanej powyżej publikacji.

Otrzymany wg wynalazku katalizator  $Ni-3V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$  wykazywał: ilość zgromadzonej sadzy na poziomie 0.003–0.005  $g_c/g_{cat}$  (gram węgla na gram katalizatora) i stabilną aktywność na poziomie 75% dla całego trwania testu, to jest minimum 27 godzin. W tym czasie stosunek  $H_2/CO$  wynosił 0.93 dla reakcji opisanej równaniem  $CH_3-O-CH_3+CO_2=3CO+3H_2$ . W całym czasie trwania eksperymentu reakcja na katalizatorze niklowo-wanadowym przebiega wręcz stechiometrycznie. Dla warunków idealnych, biorąc pod uwagę reakcje konwersji tlenku węgla z parą wodną, konwersja CO (*Reverse Water Gas Shift reaction RWGS*) stosunek powstałych produktów  $H_2/CO$  powinien wynosić 1 wg równania  $CH_4+CO_2=2CO+2H_2$ .

Badanie suchego reformingu przeprowadzono w różnych temperaturach, od 25 do 500°C, w kwarcowym reaktorze rurowym (średnica zewnętrzna = 10 mm). 50 mg próbki załadowano do reaktora i poddano przepływowi He podczas ogrzewania do 500°C. Następnie reaktory ochłodzono i do reaktora wprowadzono eter dimetylowy. Następnie reaktor ogrzano do 500°C z narostem temperaturowym 10°C  $min^{-1}$ . Mieszaniny gazów przygotowano z gazów w butlach i kontrolowano za pomocą kontrolerów przepływu masy (Bronkhorst). Reakcje suchego reformingu prowadzono dla mieszaniny gazowej DME/ $CO_2$  o stosunku (3-1):1, korzystnie 1:1. Spektrometr mas Hiden QGA (MS) zastosowano do kontroli dystrybucji produktu na wylocie reaktora. Całkowite natężenie przepływu gazu wynosiło 50–100  $ml\ min^{-1}$  ( $GHSV = 2,1-4,5\ 10^3\ h^{-1}$ , przy 1 atm i 293 K). Reakcje temperaturowo programowane (i) desorpcja (TPD, w He), (ii) utlenianie (TPO, w 5%  $O_2$  w He) oraz (iii) redukcja (TPR, w 5%  $H_2$  w He) przeprowadzono w celu 1) wyznaczenia redukowalności katalizatora oraz 2) obliczenia bilansu węglowego, który dla katalizatora niklowego  $Ni/NiO-Al_2O_3$  wynosił 5% a dla katalizatorów niklowo-wanadowych poniżej 3%, odpowiednio  $Ni-0.5V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$  2.7%,  $Ni-1V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$  2.6%,  $Ni-3V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$  2.1%  $Ni-5V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$  2,1%. Badania temperaturowo programowanej redukcji wykazały, że dodatek wanadu powoduje przesunięcie utleniania niklu w kierunku wyższych temperatur o ok 30°C, w porównaniu do katalizatora bez wanadu.

**b) w reakcji uwodornienia  $CO_2$**

W naszym przypadku opracowany katalizator  $Ni-3V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$  wykazuje aktywność na poziomie 96% w temperaturze 280°C. W tej temperaturze dla katalizatorów opartych o metale szlachetne uzyskiwano konwersje dwutlenku węgla na poziomie 20%. Katalizatory o mniejszej zawartości wanadu wykazują stabilną jednak niższą o około 5–15% aktywność w porównaniu z układem katalitycznym zawierającym 3% wg. wanadu (fig. 12). Wyższa zawartość wanadu nie poprawia znacząco aktywności lub selektywności katalizatora.

Jest to obszar termodynamiczny reakcji, zatem wydajność do metanu i selektywność jest 98%.

Badanie uwodornienia przeprowadzono w zakresie temperatur od 25°C do 500°C, w kwarcowym reaktorze rurowym (średnica zewnętrzna = 10 mm). 50 mg próbki katalizatora  $Ni-3V_2O_5/V_xO_y-NiO_x-Al_2O_3$  załadowano do reaktora i poddano przepływowi He podczas ogrzewania do 500°C. Następnie reaktor ogrzano do 500°C z narostem temperaturowym 10°C  $min^{-1}$ . Mieszaniny gazów przygotowano z gazów w butlach i kontrolowano za pomocą kontrolerów przepływu masy (Bronkhorst). Uwodornienie prowadzono dla mieszaniny gazowej  $H_2/CO_2$  o stosunku (30–15):1, korzystnie 30:1. Spektrometr mas Hiden QGA (MS) zastosowano do kontroli dystrybucji produktu na wylocie reaktora. Całkowite natężenie przepływu gazu wynosiło 50–100  $ml\ min^{-1}$  ( $GHSV = 2,1-4,5\ 10^3\ h^{-1}$ ). Reakcje temperaturowo programowane (i) desorpcja (TPD, w He), (ii) utlenianie (TPO, w 5%  $O_2$  w He) oraz (iii) redukcja (TPR, w 5%  $H_2$  w He) przeprowadzono dla próbek katalizatorów po reakcji w celu obliczenia bilansu węglowego, który dla katalizatora niklowego wynosił 5% a dla katalizatorów niklowo-wanadowych poniżej 2%,

tj. odpowiednio  $\text{Ni-0.5V}_2\text{O}_5/\text{V}_x\text{O}_y\text{-NiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  1,9%;  $\text{Ni-1V}_2\text{O}_5/\text{V}_x\text{O}_y\text{-NiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  1,7%,  $\text{Ni-3V}_2\text{O}_5/\text{V}_x\text{O}_y\text{-NiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  1,4%  $\text{Ni-5V}_2\text{O}_5/\text{V}_x\text{O}_y\text{-NiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  1,3%.

Opracowane katalizatory charakteryzują się trwałością, stabilnością pracy oraz łatwością wykonania. Katalizatory te mogą pracować jako złoże stałe, pojedyncze, lub pracować jako złoże warstwowe typu 'kanapka', składające się z kilku warstw różnych katalizatorów. Złoże tego typu można stosować w reformerach, przeznaczonych do reformingu również biopaliw drugiej generacji tzn. alkoholi, eterów (uzyskiwane przez dehydratację alkoholi, lecz posiadających zanieczyszczenie np. chlor lub siarkę, która należałoby najpierw utlenić. Wówczas pierwsza warstwa katalityczna takiego kanapkowego układu stanowiłaby warstwę najbogatszą w wanad, natomiast kolejne odpowiednio mniej wanadu. Do reformingu bardziej wymagających węglowodorów, gdzie energia aktywacji wiązania C-H jest wysoka np. metan, pierwsza warstwę mógłby stanowić układ zawierający metal szlachetny, natomiast pozostałe warstwy odpowiednio przez nas układy niklowo-wanadowe wg wynalazku, co obniżyłoby znacznie koszt reformera.

W porównaniu do tradycyjnych reakcji katalizatory otrzymane wg wynalazku wykazują 2–3 razy większą aktywność katalityczną w reakcji reformingu i uwodornienia (Fig. 11 oraz 12), co stanowi że mogą mieć znaczenie dla reformerów ze złożem stałym do konwersji węglowodorów do syngazu lub bezpośredniego uwodornienia dwutlenku węgla do węglowodorów C1-C4. Stwierdzono również, że w wyniku oddziaływań poszczególnych komponentów katalizatora, układy Ni-V stanowią aktywny materiał, odporny na zwęglanie i formowanie się sadzy, o czym świadczy stabilna aktywność w czasie prowadzenia reakcji uwodornienia (Fig. 12) oraz suchego reformingu (Fig. 11), gdzie spadek aktywności w czasie 27 h jest na poziomie 1–1.7%.

Katalizatory, uzyskane na drodze współstrącania wg wynalazku, wykazują, niewielki spadek aktywności w pierwszych 5 godzinach testu o ok. 3% i stabilna aktywność w całym okresie prowadzenia testów powyżej 25 h. Wartość spadku poniżej ok. 3% jest charakterystyczna dla katalizatorów niklowo-wanadowych zastosowanych do obu procesów, to jest procesu uwodornienia (Fig. 12), oraz suchego reformingu (Fig. 11), gdzie stabilna konwersja jest obserwowana w czasie ponad 27 h. Na tych samych figurach można obserwować bardzo podobny przebieg krzywych dla katalizatorów o zawartości wanadu 0.5% i 1%.

#### **Przykład 5 Zastosowanie katalizatora niklowo-glinowego ( $\text{Ni/NiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) i w procesach waloryzacji dwutlenku węgla (przykład porównawczy)**

Przeprowadzono badanie aktywności i selektywności katalitycznej dla procesu reformingu  $\text{CO}_2$  oraz uwodornienia  $\text{CO}_2$  dla katalizatorów niklowych, tj. nie zawierających wanadu. Aby określić optymalne warunki dla katalitycznego procesu reformingu badano wpływ temperatury reakcji (25–500°C) oraz uwzględniono stosunek reagentów równy 1 dla gazów wlotowych (reakcja reformingu) oraz 10–30% stężenie wodoru dla procesu uwodornienia.

Z literatury wiadomo, iż zawęglanie na katalizatorach niklowych powoduje oddzielenie się niklu od masy katalizatora i taki klaster/nanocząstka niklu przestaje być aktywna (np. *Garcia-Diéguez, M. Improved Pt-Ni nanocatalysts for dry reforming of methane, Applied Catalysis A: General Volume 377, Issue 1-2, 2010, Pages 191-199; Garcia-Diéguez, M. Nanostructured Pt-and Ni-based catalysts for  $\text{CO}_2$  – reforming of methane, Journal of Catalysis Volume 270, Issue 1, 2010, Pages 136–145*). W naszym układzie również taka dezaktywacja jest widoczna dla próbki katalizatora  $\text{Ni/NiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Fig. 11, linia A). Na początku reakcji aktywność mierzona stopniem konwersji wynosi ponad 60%, jednakże już w pierwszych 5 godzinach spada o ponad 20% i po 25 godzinach trwania reakcji jest ona o 50% niższa niż dla katalizatora  $\text{Ni-3V/V}_x\text{O}_y\text{-NiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Nawet niewielki dodatek wanadu w ilości 0.5% powoduje, że aktywność ta jest stabilna w całym okresie reakcji i po 25 godzinach konwersja nadal jest mierzona na poziomie 60% (Fig. 11, linia C). Wzrost ilości wanadu w próbce o 3 do 5% (linie E i F, fig. 11) korzystnie wpływa na stopień konwersji i powoduje jego wzrost o 40–50% w stosunku do próbki  $\text{Ni/NiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

#### **Przykład 6 Zastosowanie katalizatora wanadowo-glinowego ( $3\text{V}_2\text{O}_5/\text{V}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) i w procesach waloryzacji dwutlenku węgla (przykład porównawczy)**

Na figurze 12 linia A przedstawiono zmianę stopnia konwersji w czasie dla próbki katalizatora  $\text{Ni/NiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Na początku reakcji aktywność mierzona stopniem konwersji mieści się w zakresie 37–40%, jednakże już w pierwszych 5 godzinach spada o ponad 45% i po 25 godzinach trwania reakcji jest ona o 50% niższa niż mierzona na początku reakcji. Katalizator wanadowy  $3\text{V}_2\text{O}_5/\text{V}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$  wykazuje aktywność niemalże 100%, która jest stabilna w całym okresie reakcji (Fig. 12 12 linia B). Po 25

godzinach konwersja nadal jest mierzona na poziomie 90% (Fig. 12 linia B). Natomiast pomimo 100% konwersji selektywność do metanu jest poniżej 17% w zakresie temperatur 300–400 K (Fig. 14 linia B) i spada do poniżej 1% wraz ze wzrostem temperatury, co jest spowodowane silnymi właściwościami utleniającymi wanadu. Powyżej 400 K głównymi produktami reakcji są dwutlenek węgla i tlenek węgla.

Dla katalizatorów niklowo-wanadowych obserwuje się wzrost aktywności mierzonej stopniem konwersji (Fig. 12, linie C, D, E i F). Wzrost ilości wanadu w próbce o 3 do 5% (linie E i F, fig. 11) korzystnie wpływa na stopień konwersji i powoduje jego wzrost o 95–97% w stosunku do próbki Ni/NiO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Korzystny wpływ połączenia wanadu wykazano również pomiarem selektywności, gdzie dla katalizatora Ni-3V/V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-NiO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w temperaturze 300–400 K selektywność do metanu była o 60% wyższa w stosunku do próbki Ni/NiO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig. 14 linia C) i wyniosła 98% w temperaturze 550–600 K.

### Literatura

- [1] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, *Applied Catalysis A* 42 (1996) 73–96.
- [2] J. Sehested, J.A.P. Gelten, I.N. Remediakis, H. Bengaard, J.K. Nprskov, *Journal of Catalysis* 223 (2004) 432–443.
- [3] B. Pawelec, S. Damyanova, K. Arishtirova, J.L. Fierro, L. Petrov, *Applied Catalysis A* 323(2007)188–201.
- [4] N. Sahli, C. Petit, A.C. Roger, A. Kiennemann, S. Libs, M.M. Vetar, *Catalysis Today* 113 (2006)187–193.
- [5] M. Garcia-Diéguez, I.S. Pieta, M.C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany, *Journal of Catalysis* 270 (2010) 136–145.
- [6] J. Zhang, H. Wang, A.K. Dalai, *Journal of Catalysis* 249 (2007) 300–310.
- [7] Chang-jun Liu, Jingyun Ye, Jiaojun Jiang and Dr. Yunxiang Pan, *Progresses in the Preparation of Coke Resistant Ni-based Catalyst for Steam and CO<sub>2</sub> Reforming of Methane*, *ChemCatChem* 3 (2011) 529–541.
- [8] Taejin Kim, Israel E. Wachs, CH<sub>3</sub>OH oxidation over well-defined supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Influence of vanadium oxide loading and surface vanadium-oxygen functionalities, *J. Catal.* 255 (2008) 197–205.
- [9] M. Rezaei, S.M. Alavi, S. Sahebdelfar, Z.-F. Yan, *Journal of Natural Gas Chemistry* 15 (2006)327–334.
- [10] A.T. Ashcroft, A.K. Cheethan, M.L.H. Green, P.D.F. Vernom, *Nature* 352 (1991) 225–226.
- [11] J.H. Bitter, K. Seshan, J.A. Lercher, *J. Catal.* 171 (1997) 279–286.
- [12] K. Faungnawakij, K. Eguchi, *Catal. Surv. Asia* 15 (2011) 12–24.
- [13] N. Shimoda, H. Muroyama, T. Matsui, K. Faungnawakij, R. Kikuchi, K. Eguchi, Dimethyl ether steam reforming under daily start-up and shut-down (DSS)-like operation over CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel and alumina composite catalysts, *Appl. Catal. A*: 409–410 (2011) 91–98.
- [14] K. Faungnawakij, R. Kikuchi, K. Eguchi, Thermodynamic analysis of carbon formation boundary and reforming performance for steam reforming of dimethyl ether, *J. of Power Sources*, 164 (2007) 73–79.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Katalizator niklowo-wanadowy na nośniku stałym, **znamienny tym**, że stosunek wagowy niklu do wanadu w katalizatorze wynosi od 1 do 25, przy czym wanad jest osadzony na nośniku stałym w postaci krystalitów tlenków niklu i/lub krystalitów tlenku wanadu i/lub krystalitów tlenków mieszanych niklu i wanadu, przy czym nośnik został otrzymany z prekursora o strukturze hydrotalcytu, i zawartość wagowa wanadu wynosi od 0.5% do 5%, i zawartość niklu 7% wagowych, przy czym katalizator nie posiada struktury spinelowej.
2. Katalizator wg. zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek wagowy niklu do wanadu wynosi od 1.6 do 25.
3. Katalizator wg. zastrz. 1, **znamienny tym**, że nośnik otrzymany z prekursora o strukturze hydrotalcytu i o ogólnym wzorze V<sub>i</sub>Ni<sub>m</sub>Al<sub>n</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>zH<sub>2</sub>O zawiera wanad od 0.2% do 0.5% wagowo.

4. Katalizator wg. zastrz. 3, **znamienny tym**, że nośnik porowatych postaci kulek, których średnica wynosi od 4 mm do 6 mm, przy czym ich powierzchnia właściwa wynosi BET 120–130 m<sup>2</sup>/g.
5. Katalizator wg. zastrz. 4, **znamienny tym**, że objętość porów nośnika wynosi do 0.27 cm<sup>3</sup>/g do 0.36 cm<sup>3</sup>/g, przy czym ich rozmiar wynosi od 54 Å do 102 Å.
6. Sposób otrzymywania katalizatora niklowo-wanadowego na nośniku stałym obejmujący:
  - a) otrzymanie prekursora katalizatora,
  - b) impregnowanie prekursora roztworem soli wanadu,
  - c) suszenia i kalcynacji prekursora impregnowanego,**znamienny tym**, że prekursor w etapie a) otrzymuje się w reakcji współstrącania azotanu (V) niklu, wanadanu (V) amonu, glinianu sodu i węgla sodu, przez kontaktowanie roztworów azotanu (V) niklu, wanadanu (V) amonu, glinianu sodu i węgla sodu, i współstrącanie prowadzi się w temperaturze 75°C, i pH podczas współstrącania wynosi od 8.2 do 8.5, otrzymaną zawiesinę prekursora się odmywa, suszy, kalcynuje i granuluje, przy czym prekursor zawiera wanad w ilości od 0.2% do 0.5% wagowego, i otrzymany w etapie a) prekursor impregnuje się roztworem wanadanu (V) amonu w etapie b), przy czym stosunek wagowy niklu do wanadu w katalizatorze po impregnacji wynosi od 1 do 25 i proces kalcynacji prowadzi się w temperaturze od 773°C do 1023°C, przy czym zawartość wagowa wanadu wynosi od 0.5% do 5%, i zawartość niklu 7% wagowych katalizatora.
7. Sposób wg. zastrz. 6, **znamienny tym**, że wagowy niklu do wanadu wynosi od 1.6 do 25.
8. Sposób wg. zastrz. 6, **znamienny tym**, że stężenie azotanu (V) niklu odpowiada stężeniu niklu wynoszącemu 120 g Ni/dm<sup>3</sup>.
9. Sposób wg. zastrz. 6, **znamienny tym**, że zawiesinę odmywa się tak, by przewodność odcieku nie była wyższa niż 300 μS.
10. Sposób wg. zastrz. 6, **znamienny tym**, że stężenie wanadanu (V) amonu odpowiada stężeniu wanadu wynoszącemu 10 g V/dm<sup>3</sup>.
11. Sposób wg. zastrz. 6, **znamienny tym**, że prekursor kalcynuje się w czasie 4 h i w temperaturze 450°C.
12. Sposób wg. zastrz. 7, **znamienny tym**, że prekursor zaimpregnowany suszy się w temperaturze 120°C w czasie 12 h.
13. Sposób wg. zastrz. od 7 do 14, **znamienny tym**, że prekursor zaimpregnowany kalcynuje się w czasie 3 h i w temperaturze 500°C.
14. Sposób wg. zastrz. 7, **znamienny tym**, że impregnację prowadzi się roztworem wanadanu (V) amonu o stężeniu do 1.93\*10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup> do 9.63\*10<sup>-5</sup> mol/dm<sup>3</sup>.
15. Zastosowanie katalizatora niklowo-wanadowego na nośniku stałym, jak określono w zastrz. 1 lub otrzymanego według zastrz. 6, w procesach waloryzacji dwutlenku węgla.
16. Zastosowanie wg. zastrz. 15, **znamiennie tym**, że procesy waloryzacji dwutlenku węgla są wybrane z grupy obejmującej: reakcję suchego reformingu albo reakcję uwodornienia.
17. Zastosowanie wg. zastrz. od 15 do 16, **znamiennie tym**, że procesom waloryzacji dwutlenku węgla poddaje się substraty wybrane z grupy obejmującej: węglowodory o długości łańcucha węglowego od 1 do 4 atomów węgla, węglowodory o długości łańcucha węglowego od 1 do 4 atomów węgla zawierające atomy inny niż atom węgla wybrany z grupy obejmującej atomy: O, Cl, S.
18. Zastosowanie wg. zastrz. od 15 do 17, **znamiennie tym**, że procesom waloryzacji dwutlenku węgla poddaje się substraty wybrane z grupy obejmującej: etery alifatyczne o długości łańcucha węglowego od 1 do 4 atomów węgla, węglowodory alifatyczne o długości łańcucha węglowego od 1 do 4 atomów węgla.

Rysunki

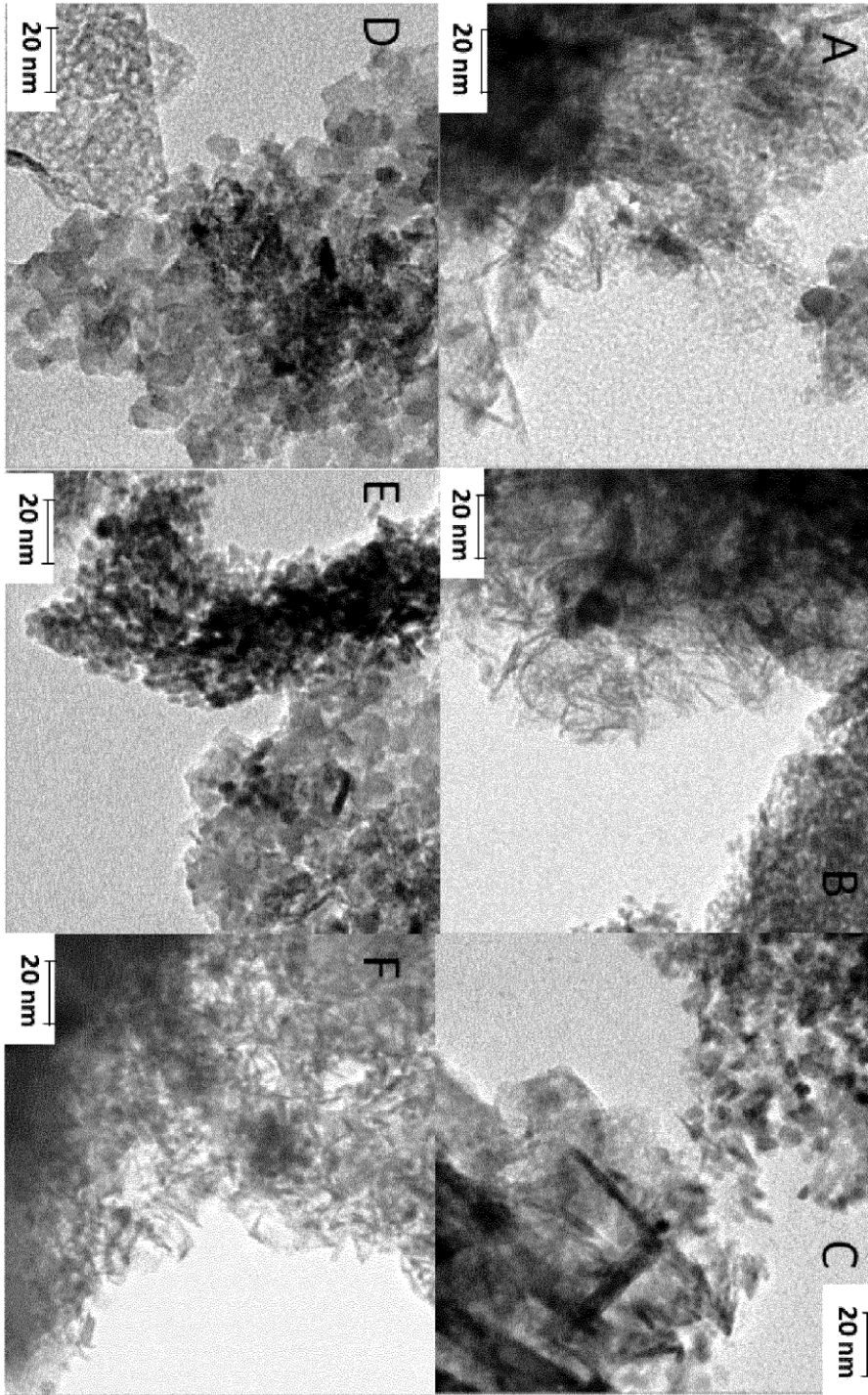


Fig. 1

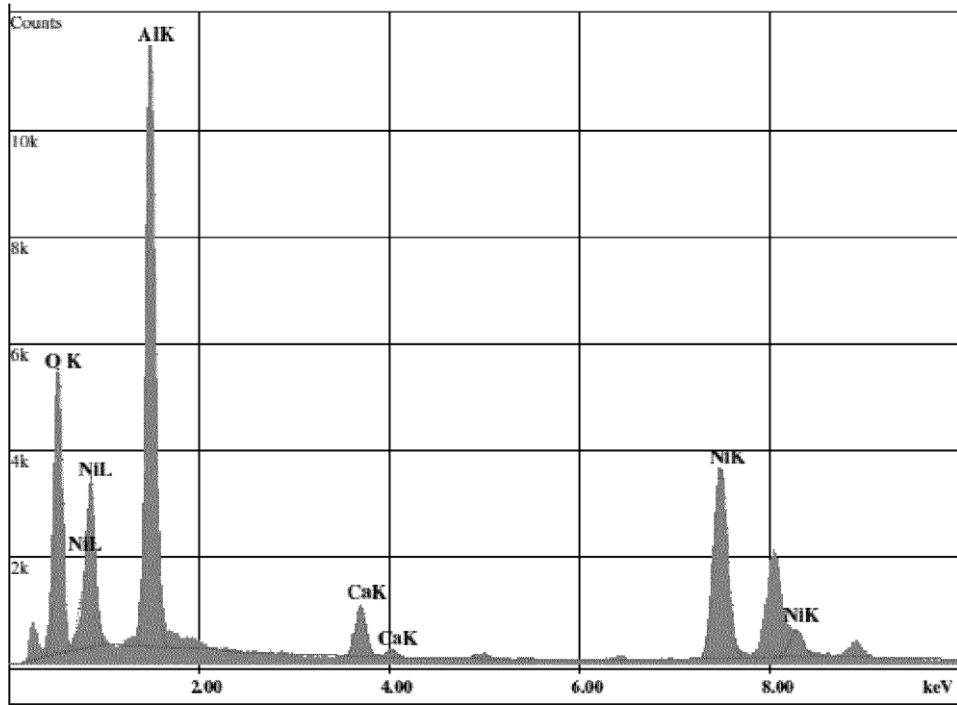


Fig. 2

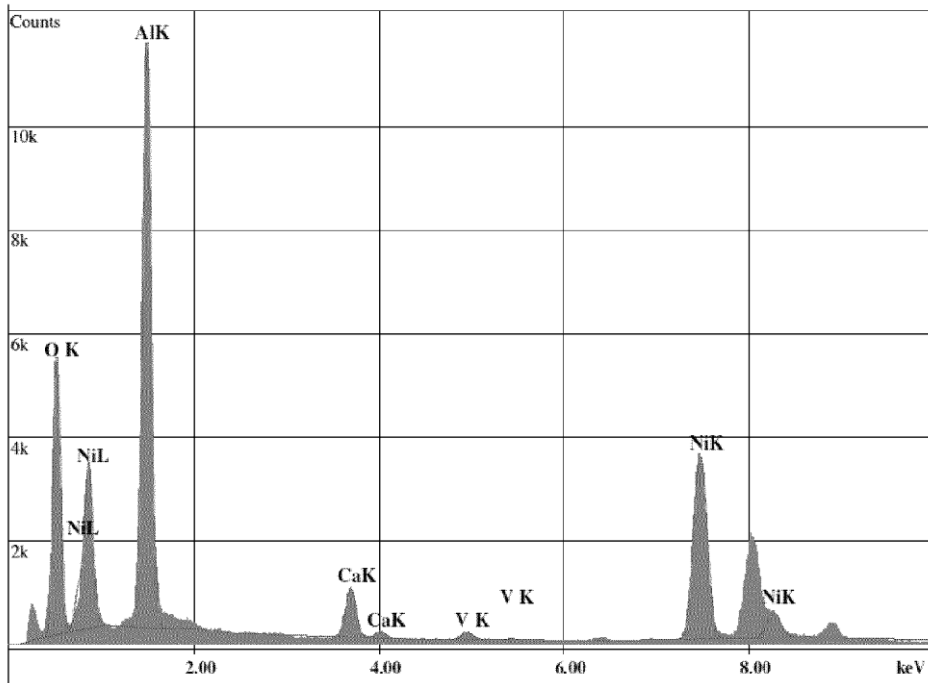


Fig. 3

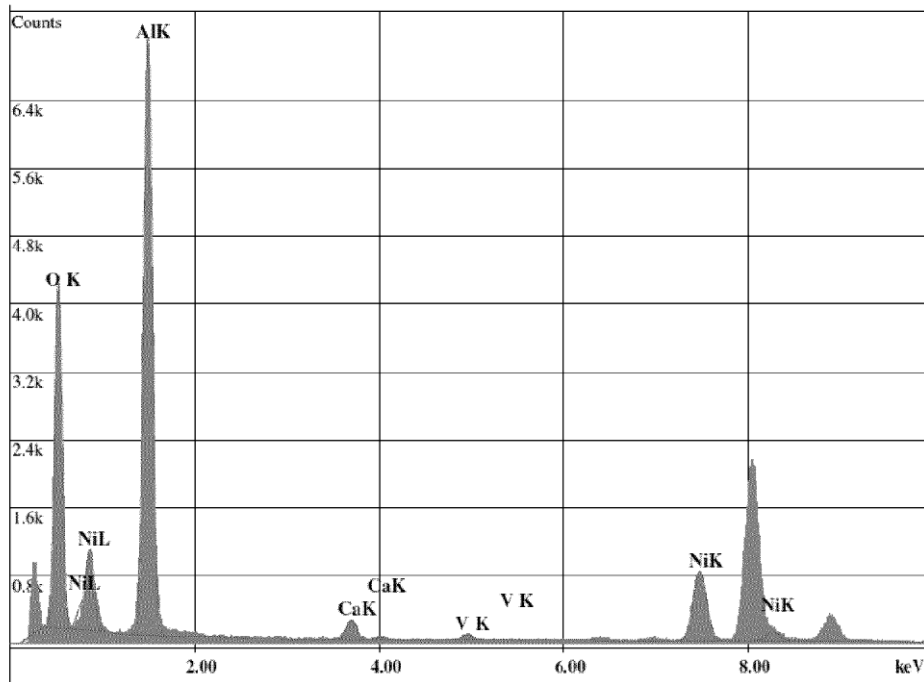


Fig. 4

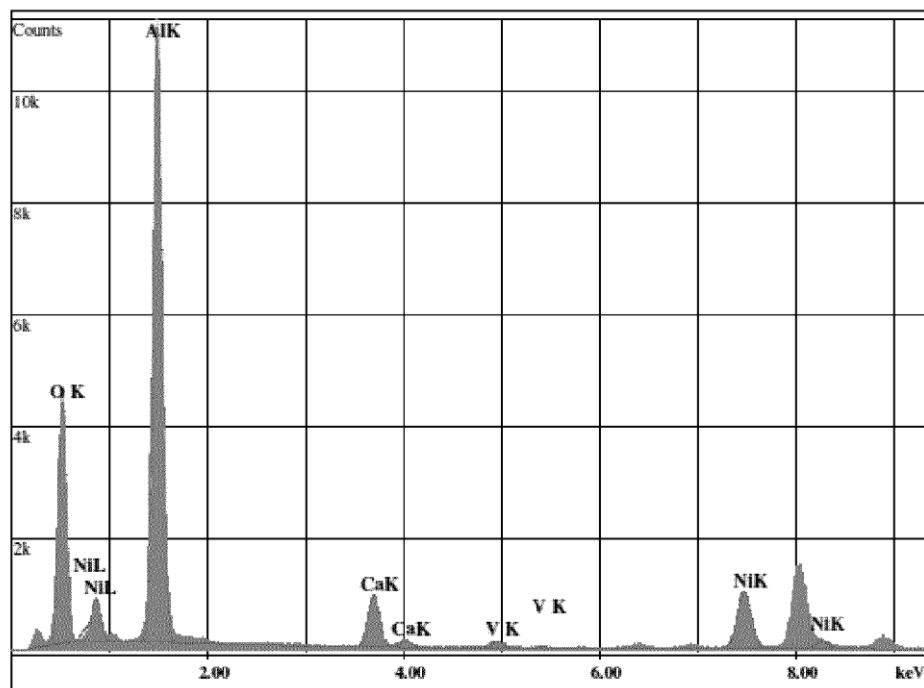


Fig. 5

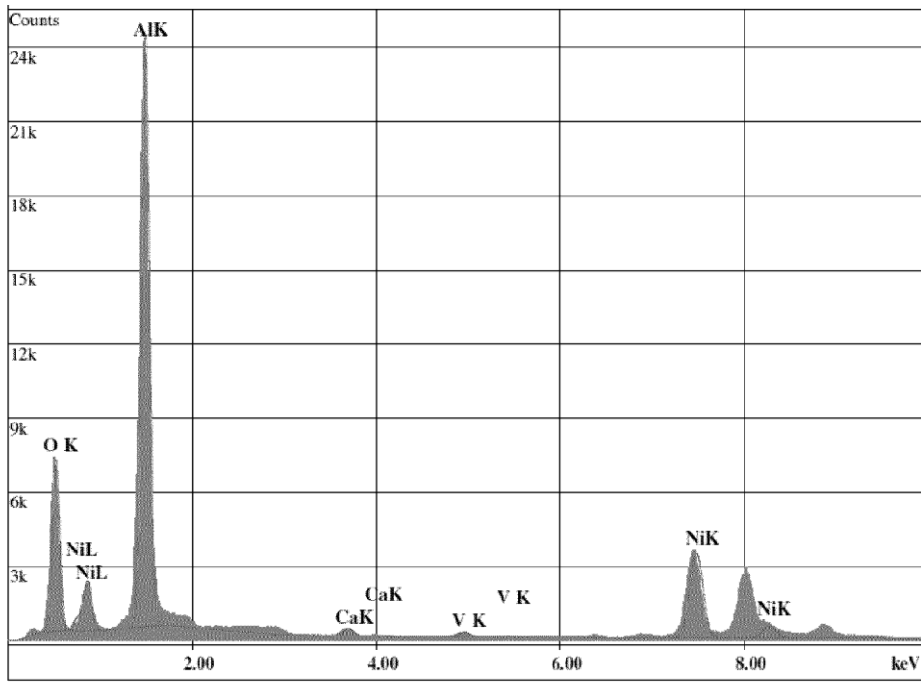


Fig. 6

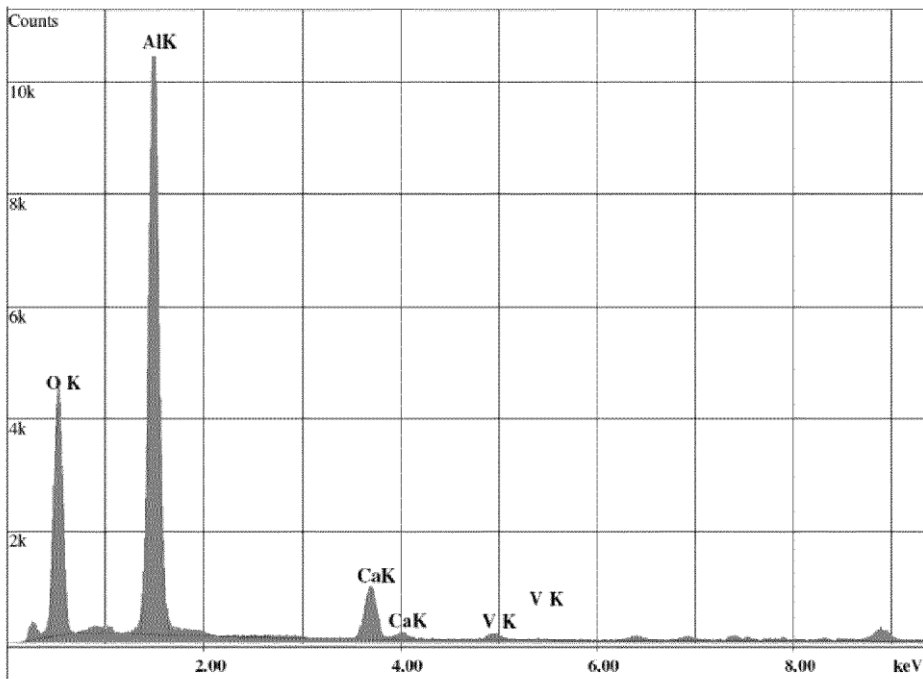


Fig. 7

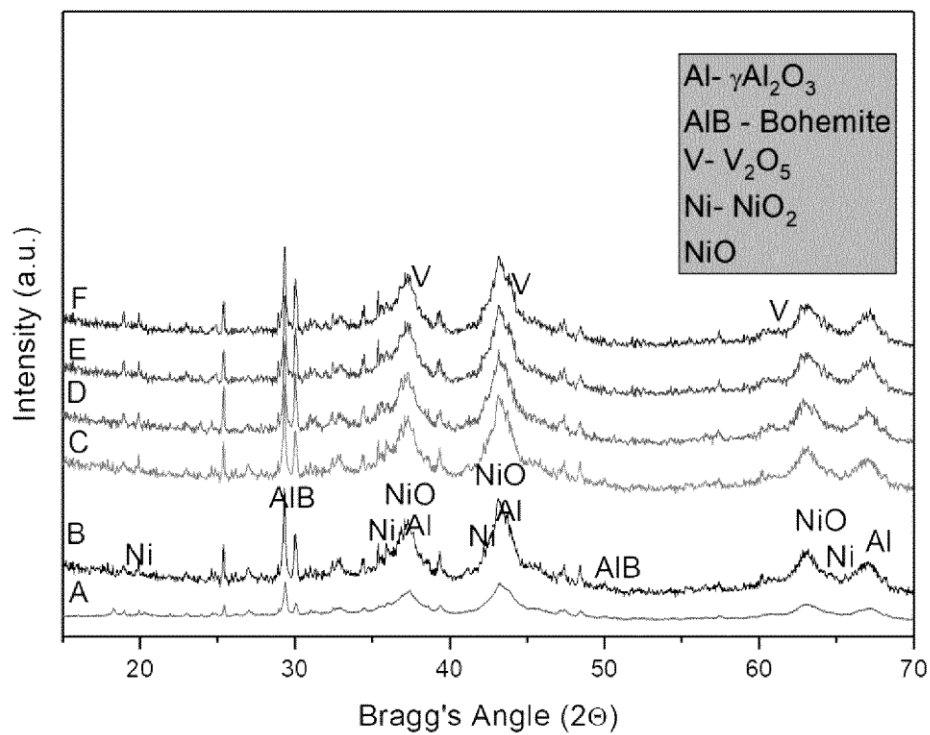


Fig. 8

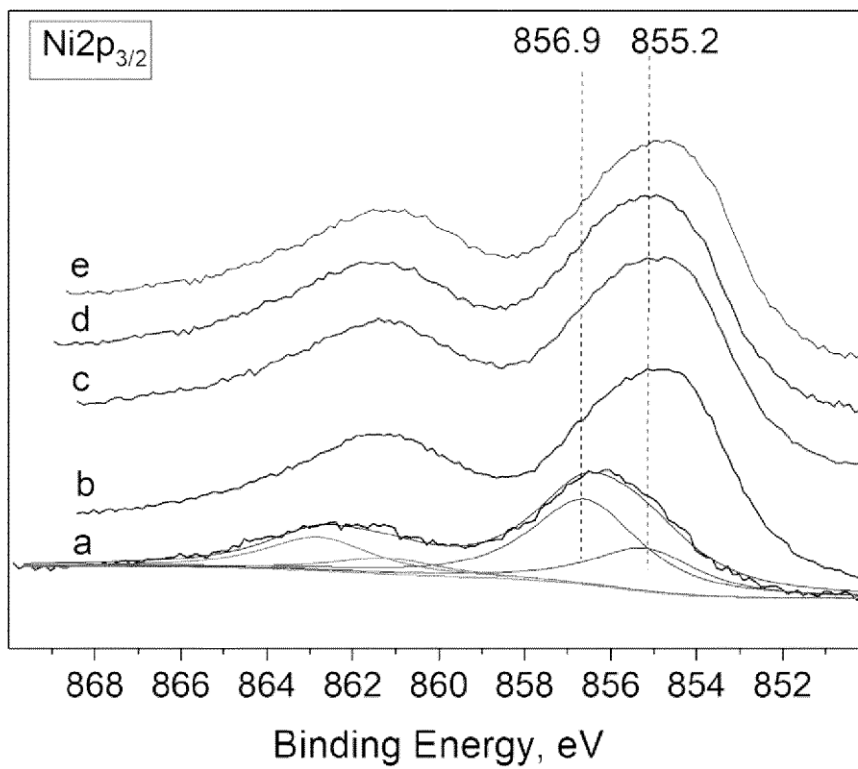


Fig. 9

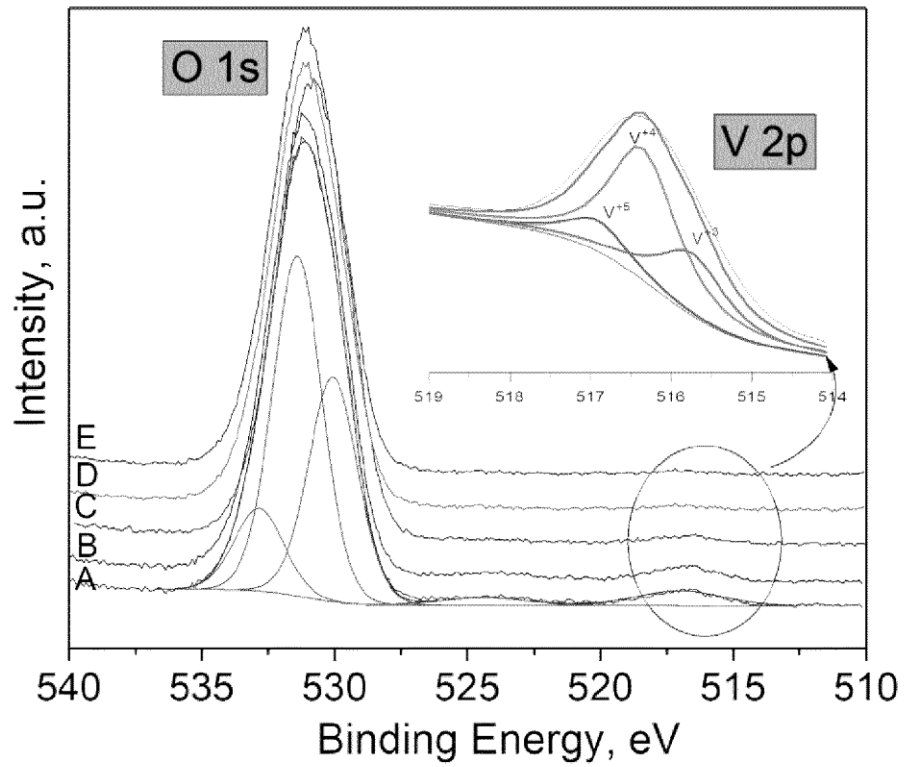


Fig. 10

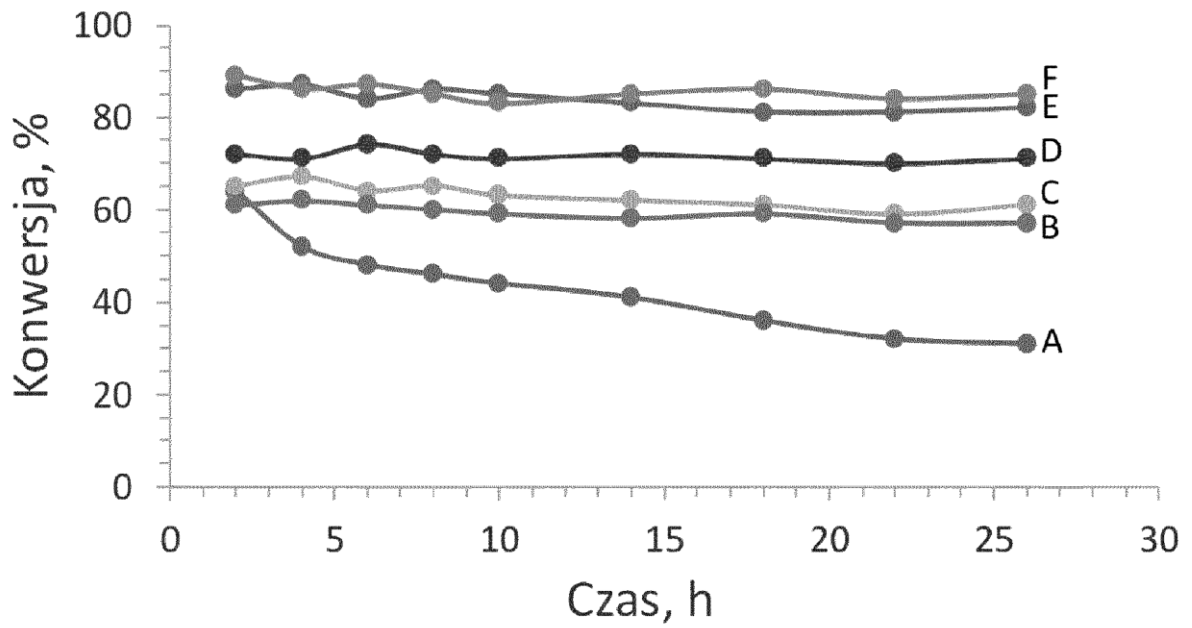


Fig. 11

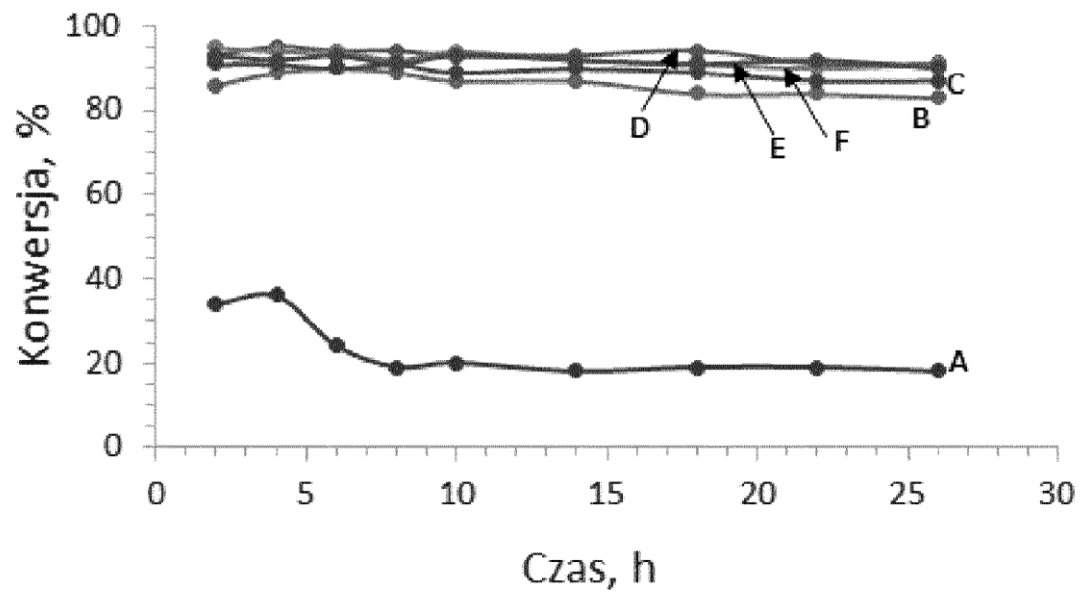


Fig. 12



Fig. 13

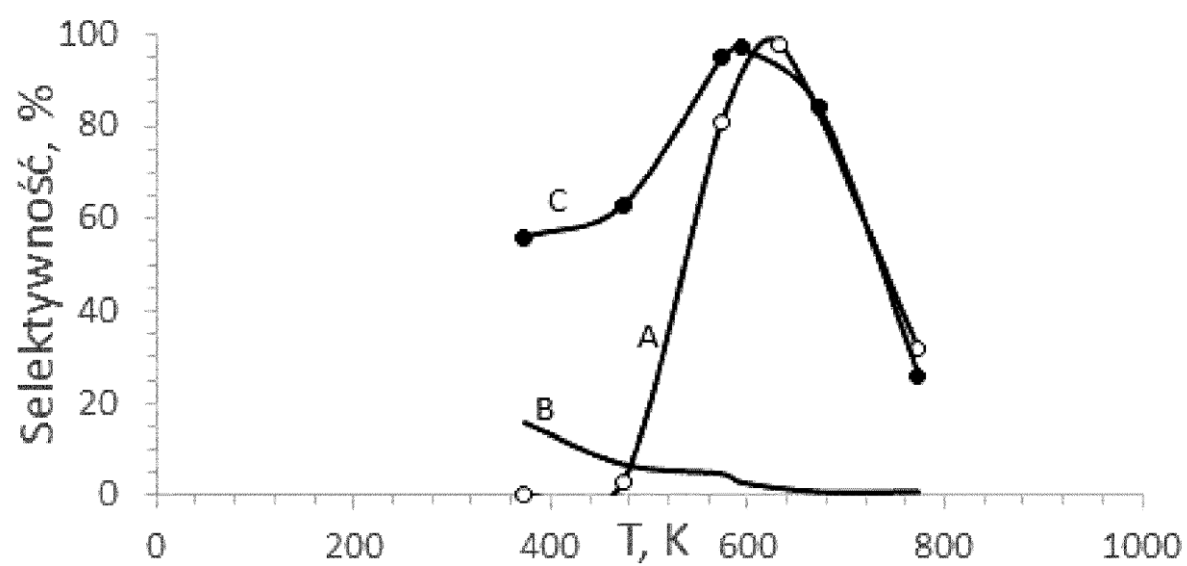


Fig. 14

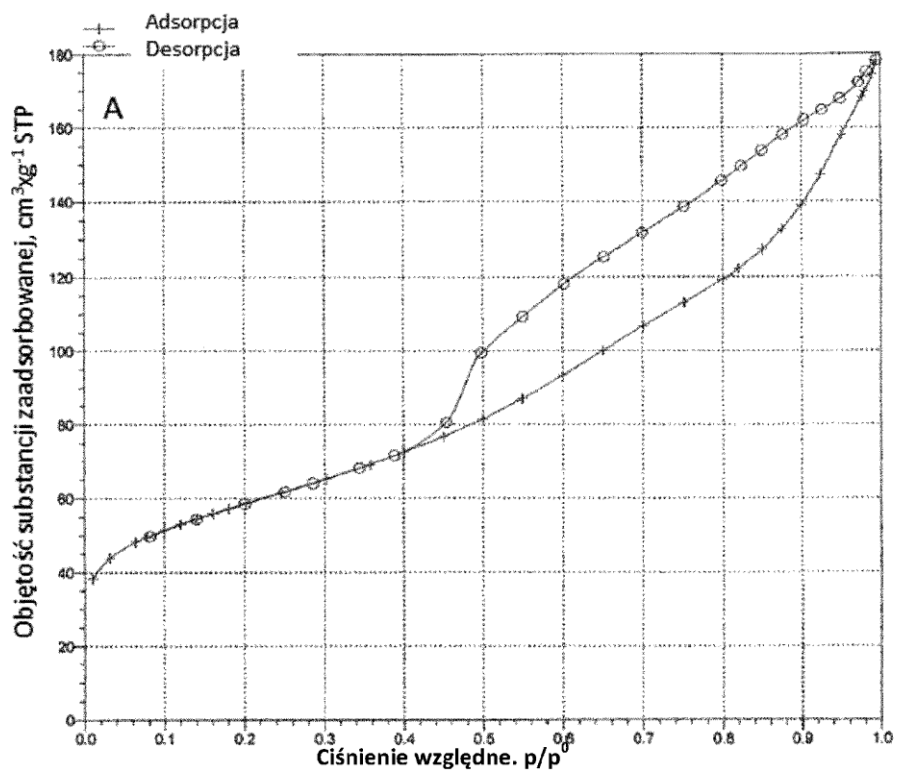


Fig. 15A

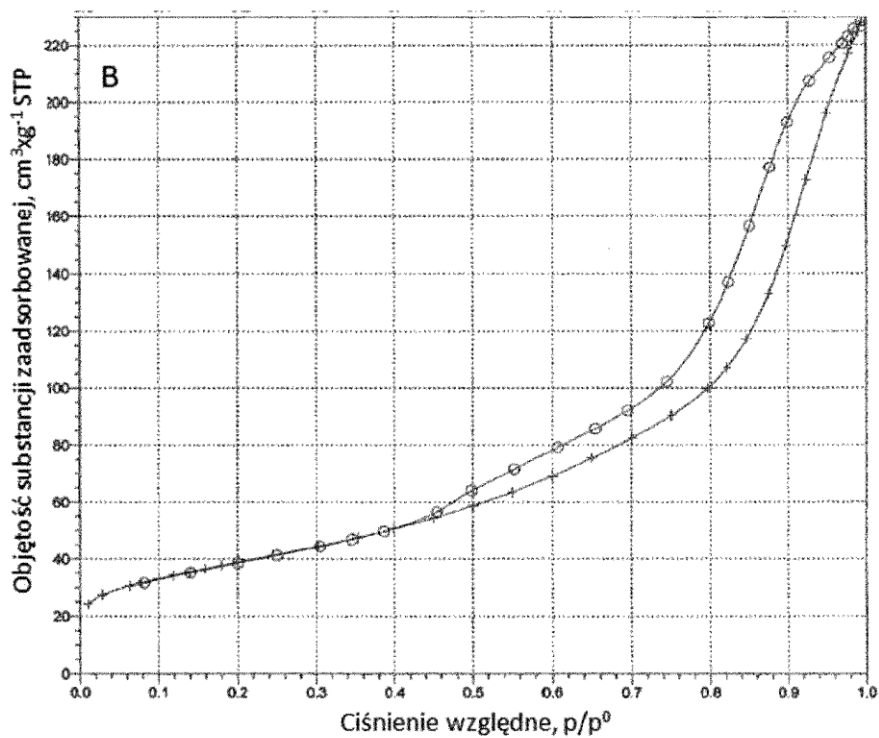


Fig. 15B

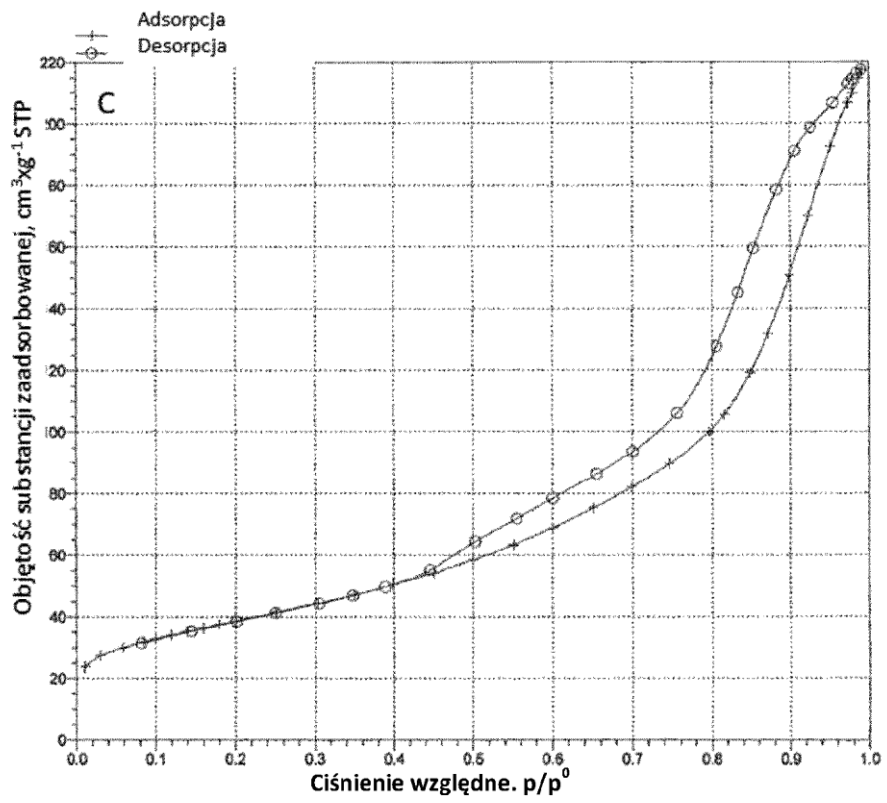


Fig. 15C

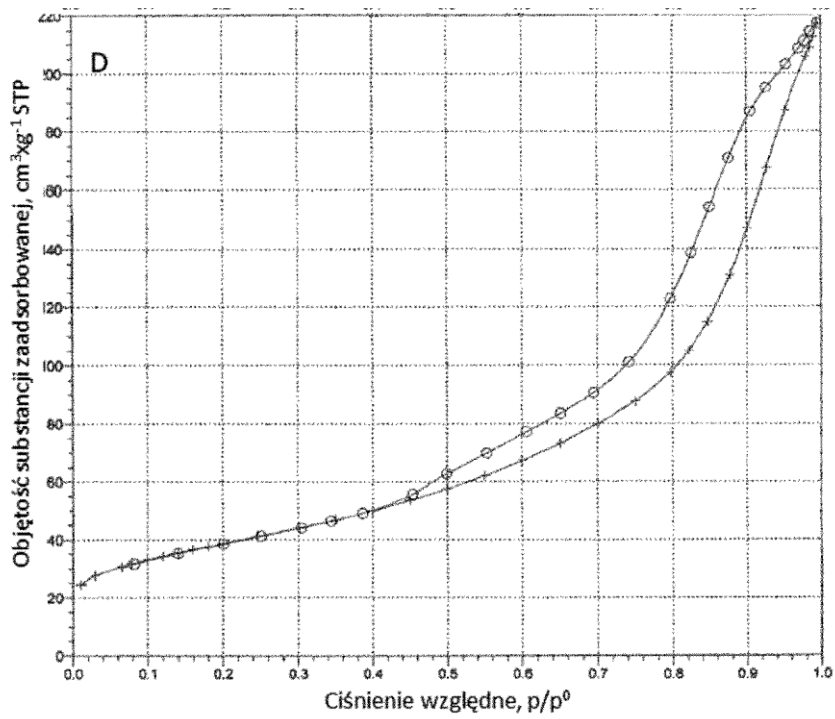


Fig. 15D

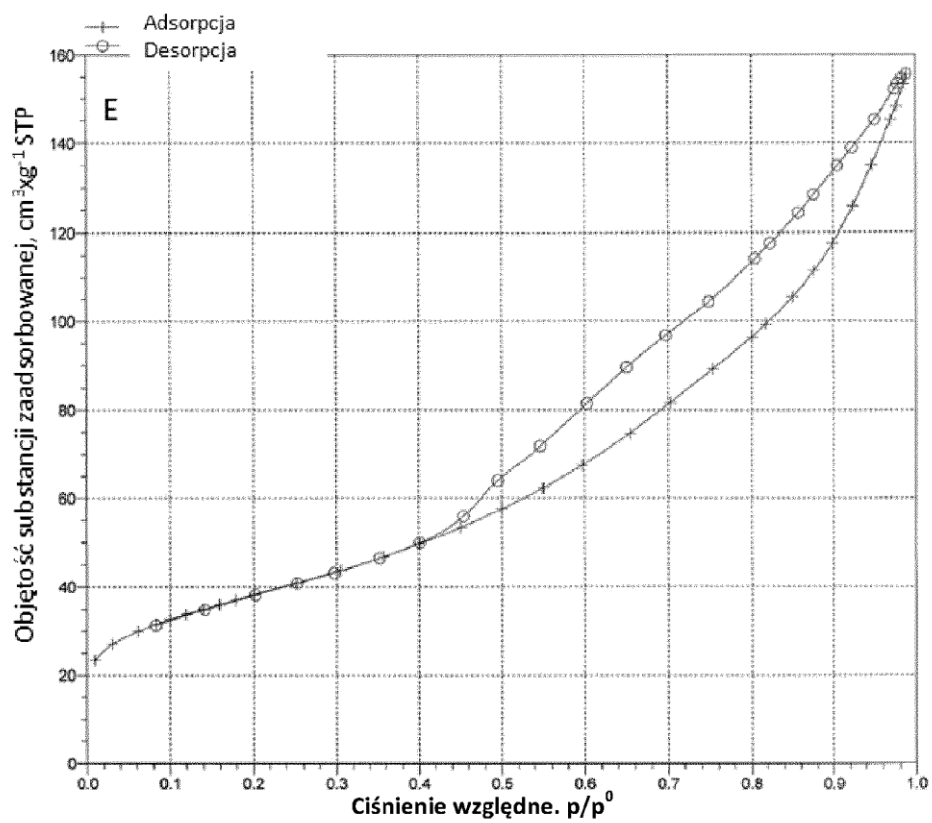


Fig. 15E

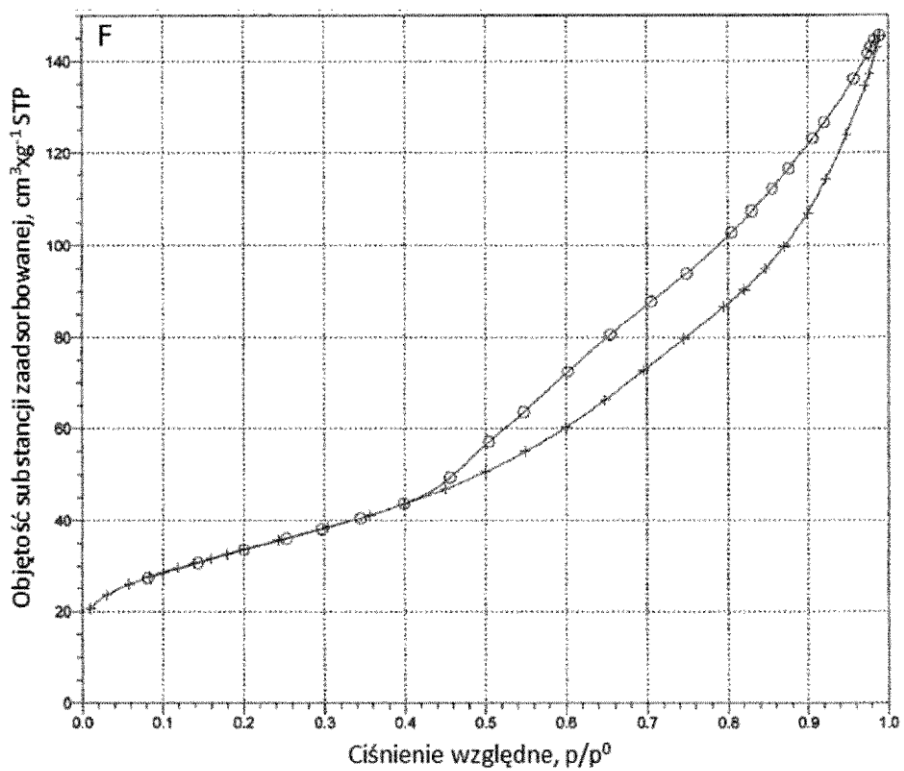


Fig. 15F