



Politechnika Krakowska
Wydział Inżynierii
i Technologii Chemicznej



Szkoła Doktorska
Politechniki Krakowskiej

Zintegrowane katalityczne procesy syntezy olefin

Rozprawa doktorska

Mgr. inż. Mariya Myradova

Pracę wykonano pod opieką dr hab. inż. Piotra Michorczyka, prof. PK

Kraków 2024

Składam serdeczne podziękowania promotorowi Panu dr hab. inż. Piotrowi Michorczykowi, prof. PK za wskazanie tematu, wszechstronną pomoc, wskazówki, poświęcony czas, cierpliwość oraz wsparcie w trakcie realizacji pracy.

Wyrazy podziękowania składam Pani dr Annie Rokicińskiej i Panu prof. dr. hab. Piotrowi Kuśtrowskiemu z Zespołu Technologii Organicznej z Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie za pomoc podczas przeprowadzanych badań.

Dziękuję również Panu dr. Alexeyowi Maksimence, dr. Henningowi Lichtenbergowi oraz mgr Dorze Zalce z Narodowego Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS za pomoc w wykonaniu badań oraz analiz XANES.

Pragnę również podziękować członkom i doktorantom Zespołu Technologii Organicznej i Katalizy Przemysłowej oraz Panu mgr. inż. Przemysławowi Wolińskiemu, Panu mgr. inż. Marcinowi Piotrowskiemu, Panu mgr. inż. Adamowi Węgrzyniakowi oraz Wszystkim za wszelką pomoc, współpracę i okazane wsparcie w czasie studiów doktoranckich.

Praca była częściowo zrealizowana w ramach projektu badawczego nr 2022/45/B/ST8/01798 *”Połączenie odwodornienia z metatezą jako sposób integracji surowcowej oraz efektywna metoda generowania metatetycznych centrów aktywnych”* finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.



NARODOWE CENTRUM NAUKI

*Mojej Mamie,
dziękuję!*

Spis treści

Wykaz oznaczeń.....	7
Streszczenie.....	9
Abstract	10
Wprowadzenie.....	11
Cel i zakres pracy	12
Część literaturowa	13
1. Lekkie olefiny i technologie syntezy olefin	13
1.1. Piroliza olefinowa:	14
1.2. Kraking katalityczny	15
1.3. Odwodornienie alkanów	16
1.3.1. Utleniające odwodornienie alkanów	22
1.4. Metateza olefin	23
1.5. Procesy konwersji metanolu do olefin (MTO/MTP)	25
1.6. Utleniające sprzężanie metanu (Oxidative Coupling of Methane –OCM)	26
2. Metateza olefin	28
2.1. Katalizatory	28
2.1.1. MoO ₃	28
2.1.2. WO ₃	29
2.2. Mechanizm metatezy olefinowej.....	30
2.3. Proponowane mechanizmy powstawania centrów karbenowych	31
2.3.1. Mechanizm 1,2 przeniesienia wodoru.....	31
2.3.2. Mechanizm π -alilowy.....	31
2.3.3. Mechanizm z udziałem wodoru powierzchniowego	32
2.3.4. Mechanizm <i>pseudo</i> -Wittiga, (mechanizm z powstaniem oksymetalocyklobutanu).....	33
2.4. Metody generowania centrów karbenowych.....	33
2.4.1. Fotoredukcja Mo ⁶⁺ /SiO ₂	33
2.4.2. Generowanie centrów karbenowych <i>in-situ</i> z powstaniem tlenku izopropylowego	35
2.4.3. Wysokotemperaturowa aktywacja w przepływie gazu inertnego	35
2.4.4. Wysokotemperaturowa aktywacja katalizatorów w atmosferze węglowodorów	38
3. Część eksperymentalna	42

3.1.	Synteza katalizatorów $n\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$	42
3.2.	Synteza katalizatorów $5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	42
3.3.	Synteza $5\text{MoO}_3/\text{SBA-1}$	42
	• Synteza nośnika SBA-1 (SiSBA-1).....	42
	• Synteza nośników AlSBA-1.....	43
3.4.	Badania katalityczne	44
3.4.1.	$n\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$	44
3.4.2.	$5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ w reakcji odwodornienia etanu	50
3.4.3.	Integracja reakcji odwodornienia etanu (EDH) w obecności $5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ i reakcji metatezy w obecności $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$	50
3.4.4.	$5\text{MoO}_3/\text{SiSBA-1}$ i $5\text{MoO}_3/\text{AlSBA-1}(x)$	51
3.4.5.	$5\text{MoO}_3/\text{SiSBA-1}$	52
3.5.	Obliczenia.....	53
3.5.1.	Eksperymentalnych wartości aktywności katalitycznej oraz selektywności do żądanych produktów	53
3.5.2.	Równowagowych stopni konwersji DH i metatezy propylenu.....	54
3.6.	Badania fizykochemiczne.....	59
3.6.1.	$n\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$	59
3.6.2.	$5\text{MoO}_3/\text{SiSBA-1}$ i $5\text{MoO}_3/\text{AlSBA-1}(x)$	63
4.	Wyniki i dyskusja.....	65
4.1.	Analiza termodynamiczna reakcji DH i metatezy propylenu	65
4.1.1.	Reakcja odwodornienia alkanów.....	65
4.1.2.	Metateza propylenu	66
4.2.	$5\text{MoO}_3/\text{SiSBA-1}$ i $5\text{MoO}_3/\text{AlSBA-1}(x)$	70
4.2.1.	Charakterystyka fizykochemiczna mezoporowatych nośników i katalizatorów	70
4.2.2.	Właściwości katalityczne katalizatorów $5\text{MoO}_3/\text{SiSBA-1}$ i $5\text{MoO}_3/\text{AlSBA-1}$ (x)	75
4.2.2.1.	Wpływ modyfikacji nośnika SiSBA-1 na właściwości katalityczne	75
4.2.2.2.	Wpływ wysokotemperaturowej aktywacji przed reakcją metatezy propylenu	78
4.3.	$n\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$	82
4.3.1.	Charakterystyka fizykochemiczna katalizatorów $n\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$	82
4.3.1.1.	Niskotemperaturowa adsorpcja azotu	82
4.3.1.2.	Rentgenowska dyfraktometria proszkowa	83
4.3.1.3.	Spektroskopia UV-Vis DRS.....	84

4.3.1.4. Badania operando UV-vis DRS w trakcie aktywacji.....	86
4.3.1.5. Analiza TPR-H ₂	87
4.3.1.6. TGA-DTA	88
4.3.1.7. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)	89
4.3.1.8. HRTEM.....	91
4.3.1.9. Skład pierwiastkowy	93
4.3.1.10. XPS.....	94
4.3.1.11. Badania lokalnej struktury	95
4.4. Aktywność katalityczna	99
4.4.1. Wpływ temperatury aktywacji w strumieniu argonu na aktywność katalityczną 5MoO ₃ /SiO ₂	99
4.4.2. Wpływ temperatury i czasu aktywacji w strumieniu alkanów.....	100
4.4.3. Stabilność pracy katalizatora i możliwość regeneracji katalizatora.....	110
4.4.4. Wpływ zawartości fazy aktywnej na aktywność metatezy propylenu.....	112
4.4.5. Badanie wpływu zanieczyszczenia surowca	116
4.4.6. Integracja reakcji odwodornienia etanu (EDH) w obecności 5Cr ₂ O ₃ /SiO ₂ i reakcji metatezy w obecności MoO ₃ /SiO ₂	118
5. Wnioski	124
Literatura:	126
Wykaz dorobku naukowego.....	137

Wykaz oznaczeń

BET – pomiar powierzchni właściwej metodą Brunauera–Emmeta–Teller

BJH – dystrybucja porów na podstawie równania Barretta, Joynera i Halendy

BrHDTEA – Bromek heksadecylotrietyloamoniowy

CCR – Continuous Catalyst Regeneration – ciągła regeneracja katalizatora

CHT – 1,3,5–cykloheptatrien

C₂ – etan i etylen

C₃ – propan i propylen

CO_x – tlenki węgla CO i CO₂

DH – Dehydrogenation – odwodornienie alkanów

DME – Dimethyl Ether – Eter Dimetylowy

EDH/PDH – Ethane/Propane dehydrogenation – odwodornienie etanu/propanu

EDS – Energy Dispersive Spectroscopy – Spektroskopia Dyspersji Energii

EPR lub ESR – Electron Paramagnetic Resonance lub Elektron Spin Resonance – Spektroskopia Elektronowego Rezonansu Paramagnetycznego

ETBE – Ethyl Tertiary–Butyl Ether – Eter Etylo–Tert–Butylowy

FBD – Fluidized Bed Dehydrogenation – odwodornienie realizowane w reaktorze ze złożem fluidalnym

HAADF – High Angle Annular Dark Field – Detektor Pierścieniowy Ciemnego Pola

HDPE – High Density Polyethylene – Polietylen Wysokiej Gęstości

HMA – Heptamolibdenian amonu

ICP – Inductively Coupled Plasma Spectroscopy – Spektrometria ze wzbudzeniem plazmowym

IR – Infrared Spectroscopy – spektroskopia w podczerwieni

IWI – Incipient Wetness Impregnation – metoda pierwszej wilgotności

LLDPE – Linear low–density polyethylene – Liniowy Polietylen Niskiej Gęstości

LMCT – Ligand–To–Metal Charge–Transfer – Przejścia z przeniesieniem ładunku od ligandu do metalu

MTBE – Methyl Tert–Butyl Ether – Eter Metylo–Tert–Butylowy

MTO – Methanol To Olefin – Otrzymywanie Olefin Z Metanolu

MTP – Methanol To Propylene – Otrzymywanie Propylenu Z Metanolu

OCT – Olefin Conversion Technology – Technologia Konwersji Olefin

ODH – Oxidative Dehydrogenation – Utleniające Odwodornienie

RWGS – Reverse Water Gas Shift – Konwersja Tlenku Węgla Z Parą Wodną

SEM–Scanning Electron Microscope–Skaningowy Mikroskop Elektronowy
SHOP – Shell Higher Olefin Process
STAR –STeam Active Reforming
STEM –Scanning Transmission Electron Microscopy–Skaningowa Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa
TCD–Thermal Conductivity Detector –Detektor ciepłno – przewodnościowy
TEOS –Tetraetoksyilan
TGA– Thermogravimetric Analysis–analiza termogravimetryczna
TOF – Turnover Frequency – szybkość reakcji odniesiona do liczby centrów aktywnych
TON –Turnover Number –aktywność molekularna
TPD – Temperature Programmed Desorption – Termicznie Programowana Desorpcja
TPR – Temperature Programmed Reduction – Termicznie Programowana Redukcja
TPRS –Temperature–Programmed Reaction Spectroscopy –Spektroskopia Temperaturowo Programowanej Reakcji Powierzchniowej
USM/OCM (Oxidative Coupling Of Methane) – Utleniające Sprzęganie Metanu
USY–Ultra stabilny zeolit typu Y
UV–Vis DRS — Ultraviolet–Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy – Spektroskopia Uv–Vis odbicia rozproszonego
XANES – X–Ray Absorption Near Edge Structure – Rentgenowska Absorpcyjna Struktura Przykrawędziowa
XPS – X–ray Photoelectron Spectroscopy – Spektroskopia Fotoelektronów Wzbudzonych Promieniowaniem Rentgenowskim
XRD – X–ray Diffraction – Dyfraktometria Rentgenowska
XRF–X–ray Fluorescence– Fluorescencyjna Analiza Rentgenowska

Streszczenie

Praca dotyczy dwóch aspektów: możliwości integracji surowcowej dwóch selektywnych reakcji syntezy lekkich olefin (reakcji odwodornienia alkanów do alkenów z reakcją metatezy propylenu) oraz wpływu warunków wysokotemperaturowej aktywacji w strumieniu alkanów na aktywność w reakcji metatezy propylenu. W części literaturowej omówiono aktualny stan wiedzy dotyczący głównych i selektywnych technologii syntezy lekkich olefin oraz sposobów generowania centrów alkilidenowych na powierzchni heterogenicznych katalizatorów molibdenowych metatezy propylenu.

Zsyntezowano molibdenowe katalizatory konwencjonalną metodą impregnacji „pierwszej wilgotności” osadzonych na dwóch seriach nośników: na mezoporowatej krzemionce SBA-1 oraz na komercyjnie dostępnej krzemionce. Serię katalizatorów osadzonych na SBA-1 zbadano pod względem wpływu modyfikacji nośnika za pomocą amonowej soli heksafluoroglinu oraz wpływu wysokotemperaturowej aktywacji w strumieniu różnych gazów aktywujących. Wzrost kwasowości nośnika poprawia aktywność katalityczną metatezy i konwersję propylenu jednak również negatywnie wpływa na izomeryzację produktów metatezy propylenu. Molibdenowe katalizatory osadzone na niemodyfikowanym nośniku poddano wysokotemperaturowej aktywacji w strumieniu różnych gazów Ar, CO, C₂H₆ oraz C₃H₈ w temperaturze 650°C. Krótka aktywacja w strumieniu CO oraz węglowodorów poprawia aktywność katalityczną katalizatorów w porównaniu z aktywacją w strumieniu gazu inertnego. Na komercyjnie dostępnej krzemionce zsyntezowano serię katalizatorów o zawartości fazy aktywnej 3, 5, 10 i 20% mas. MoO₃. Katalizatory aktywowano w strumieniu propanu w 600°C przez 30 min, po czym aktywność sprawdzono w reakcji metatezy propylenu w 50°C. Badania katalityczne wykazały, że wzrost fazy aktywnej, aż do powstania fazy krystalicznej pozytywnie wpływa na aktywność katalityczną w reakcji metatezy propylenu.

Katalizator 5MoO₃/SiO₂ aktywowano w strumieniu etanu i propanu w temperaturach 500-700°C przez 1, 2, 5, 10, 15, 30, 60 i 120 min. W trakcie aktywacji katalizatora, sprawdzono zdolność katalizatora molibdenowego do nieutleniającego odwodornienia alkanów. Katalizator wykazał się umiarkowaną zdolnością do odwodornienia alkanów. Wykazano, aby uzyskać najwyższą aktywność i stabilną pracę katalizatora w reakcji metatezy propylenu, istnieje odpowiedni czas i temperatura w zależności od alkanu w strumieniu którego prowadzi się aktywacja.

Dowiedziano możliwości zintegrowania procesu odwodornienia z metateza oraz możliwość pracy katalizatora molibdenowego w cyklach odwodornieni-metateza-regeneracja.

Abstract

The thesis focuses on two aspects: the possibility of raw material-effective integration of two selective light olefin synthesis reactions (the dehydrogenation reaction of alkanes to alkenes with the propylene metathesis reaction) and the effect of high-temperature activation conditions in the alkane flow on the activity of the propylene metathesis reaction. The literature section reviews the state of the art of the main and on-purpose technologies of light olefins synthesis and how to generate alkylidene centres on the surface of heterogeneous molybdenum catalysts for propylene metathesis.

Molybdenum catalysts were synthesised by the conventional 'incipient wetness' impregnation method deposited on two series of supports: on mesoporous silica SBA-1 and commercially available silica. A series of catalysts deposited on SBA-1 were investigated for the effect of modification of the support with an ammonium hexafluoro-aluminate and the effect of high-temperature activation in the atmosphere of different activation gases. An increase in the acidity of the support improves the catalytic activity performance and propylene conversion, although also negatively affects the isomerisation of metathesis products. The influence of high-temperature activation in an atmosphere of different gases Ar, CO, C₂H₆ and C₃H₈ at 650°C was submitted to molybdenum catalysts deposited on unmodified support. Short activation in a CO and hydrocarbon atmosphere improves the catalytic activity of the catalysts compared to activation in an inert gas atmosphere.

A series of catalysts containing 3, 5, 10 and 20 wt.% MoO₃ were synthesised on commercially available silica. Catalysts were activated in a propane atmosphere at 600°C for 30 min, and subsequently, catalytic performance was investigated in propylene metathesis reaction at 50°C. Catalytic tests showed that the growth of the active phase up to the formation of the crystalline phase positively influenced the catalytic activity of the propylene metathesis reaction.

5MoO₃/SiO₂ catalyst was activated in ethane and propane atmosphere at temperatures of 500-700°C for 1, 2, 5, 10, 15, 30, 60 and 120 min. It was shown that to obtain the highest activity and stable catalyst operation in the propylene metathesis reaction, there is an appropriate time and temperature for each activation atmosphere.

The possibility of integrating the dehydrogenation process with metathesis and the possibility of working the molybdenum catalyst in dehydrogenation-metathesis-regeneration cycles were demonstrated.

Wprowadzenie

Etylen, propylen i buteny są rzadko wykorzystywane w przemyśle chemicznym jako produkty końcowe gdyż są one podstawowymi półproduktami w syntezie szerokiej gamy produktów, np., tworzyw sztucznych (polietylen, polipropylen, poliestry itd.), organicznych związków tlenowych (glikol etylenowy, aceton, tlenek propylenu), związków powierzchniowo-czynnych itd.

Obecnie istnieje szereg technologii otrzymywania lekkich olefin, które można podzielić na selektywne i nieselektywne. Dwa najważniejsze procesy otrzymywania olefin to piroliza olefinowa oraz kraking katalityczny, będące procesami nieselektywnymi, ponieważ na wyjściu uzyskuje się złożoną mieszaninę produktów, między innymi lekkie olefiny oraz inne chemikalia. Na przestrzeni ostatnich kilku dekad powstały selektywne technologie syntezy olefin (ang. on-purpose) w odpowiedzi na rosnące zapotrzebowanie rynkowe na lekkie olefiny. Zaletą tych technologii jest ich ukierunkowanie na wytwarzanie konkretnej olefiny bez jednoczesnego tworzenia produktów ubocznych. Odwodornienie propanu jest wydajną i selektywną technologią syntezy propylenu, która odnotowała wzrost zainteresowania w ostatniej dekadzie ze względu na istniejącą „lukę propylenową” (ang. propylene gap). Technologia metatezy olefin była wdrożona przez koncern Phillips Petroleum w latach 60. ubiegłego wieku i polega na konwersji olefin pomiędzy sobą. W nadchodzących latach wahania na rynku lekkich olefin będą wymagały elastyczności instalacji produkcyjnych co do zwiększenia deficytowych olefin (np. propylenu). Można to osiągnąć przez połączenie dwóch selektywnych technologii syntezy olefin, np. odwodornienia propanu z metatezą olefin, co pozwoli na produkcję mieszaniny propylenu, etylenu i butenów.

Integracja dwóch selektywnych technologii może zwiększyć atrakcyjność tych procesów, co pozwoli wykorzystać ich synergię, zminimalizować zużycie energii i surowców, jednocześnie zmniejszając produkcję odpadów, a także niekorzystnego wpływu na środowisko. Integracja surowcowa pozwoli tworzyć jednostki, w których możliwa będzie tandemowa realizacja procesów w jednym ciągu instalacyjnym. Dla przykładu badane była integracja procesu utleniającego sprzęgania metanu z innymi procesami, takimi jak parowa i sucha konwersja metanu, aromatyzacja metanu, utleniające odwodornienie etanu lub synteza Fischera-Tropscha. Prowadzenie odwodornienia alkanów i metatezy alkenów w jednym reaktorze może pozwolić poprawić wydajność alkenów, a odwodornienie propanu dostarczy surowców do reakcji metatezy propylenu.

Cel i zakres pracy

Celem pracy były zbadania możliwości wygenerowania aktywnych centrów molibdenowych w metatezie olefin poprzez modyfikację właściwości nośnika oraz integrację surowcową procesu metatezy olefin z odwodornieniem alkanów (etan, propan) w jednym reaktorze. Jako hipotezę badawczą przyjęto, że modyfikacja nośnika krzemionkowego poprzez wprowadzenie glinu do nośnika krzemionkowego metodą posyntezyową, jak i wysokotemperaturowa obróbka katalizatora molibdenowego na nośniku krzemionkowym w strumieniu alkanów wygeneruje dodatkowe centra metatetyczne. Ponadto, integracja surowcowa metatezy z wysokotemperaturowym odwodornieniem alkanów może stanowić alternatywną metodą łączącą dwa celowane procesy syntezy olefin.

Zakres wykonanych badań obejmował:

- Wpływ modyfikacji mezoporowatego nośnika na właściwości katalityczne molibdenowego katalizatora w reakcji metatezy propylenu
- Możliwość integracji surowcowej dwóch selektywnych reakcji syntezy olefin (odwodornienie alkanów, metateza olefin) w jednym reaktorze na jednym katalizatorze
- Wpływ zastosowania złoża odwodornienia alkanów na zwiększenie aktywności w reakcji odwodornienia alkanów i metatezy propylenu

Zakres pracy obejmował:

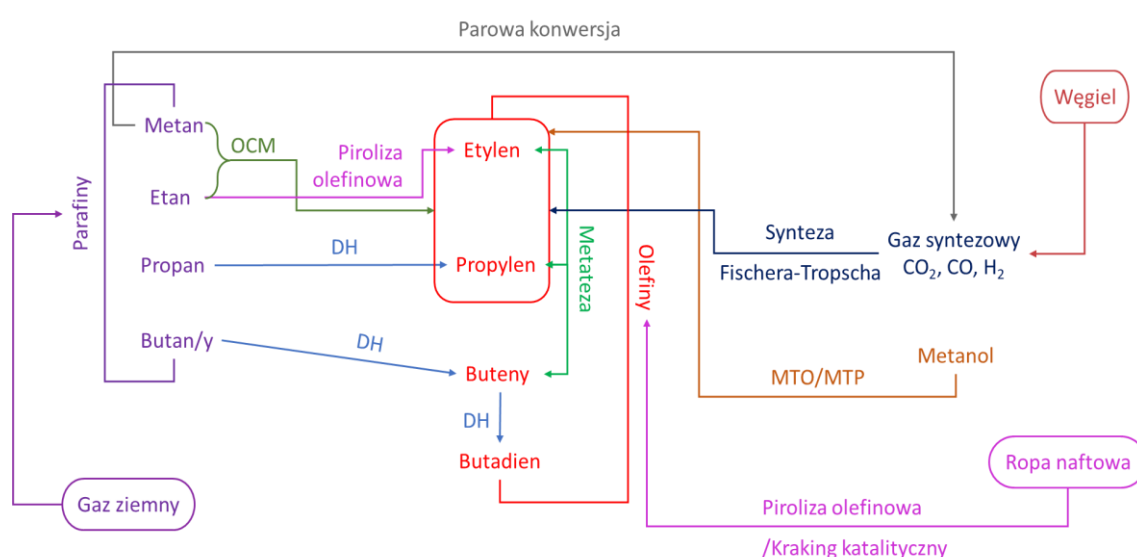
- Wstępną selekcję procesów syntezy małowymiarowych olefin
- Na podstawie analizy literaturowej wytypowanie katalizatorów odwodornienia alkanów oraz metatezy olefin i ich synteza
- Dobór warunków odwodornienia alkanów i metatezy olefin
- Badania właściwości katalitycznych materiałów w dobranych warunkach reakcji
- Charakterystykę fizykochemiczną świeżych katalizatorów oraz katalizatorów po procesie (UV-Vis DRS, mikrobrazowanie SEM, H₂-TPR, XRD, niskotemperaturowa sorpcja azotu oraz inne).

Część literaturowa

1. Lekkie olefiny i technologie syntezy olefin

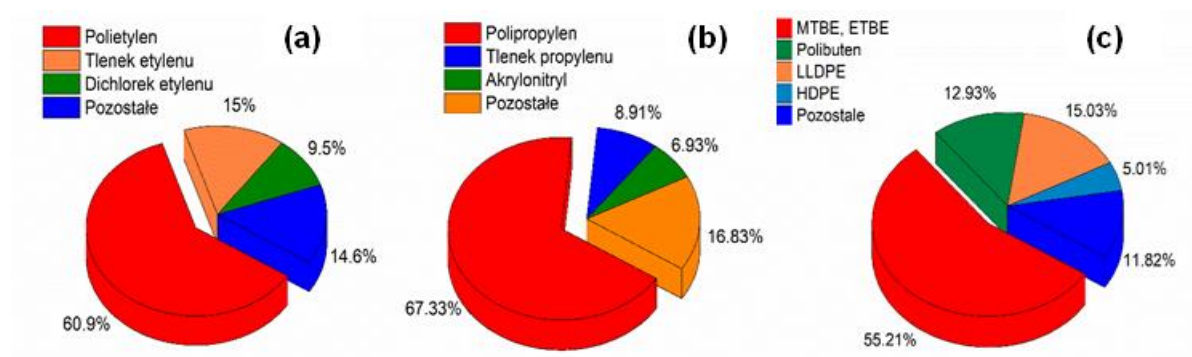
Lekkie olefiny (etylen, propylen i buteny) są kluczowymi surowcami w organicznej syntezie chemicznej. Na przestrzeni ostatnich lat, światowy rynek olefin doświadcza znaczny wzrost, który przeważnie jest napędzany przez zapotrzebowanie na polimery, kauczuków syntetycznych i włókien do zastosowań w różnych branżach, takich jak, opakowania, budownictwo, elektronika i motoryzacja. Szacuje się, że obecnie łączna skala produkcji małowcząstkowych olefin wynosi blisko 400 mln ton/rok. Według najnowszych analiz rynkowych, globalny rynek olefin był oszacowany na 240,1 miliardy dolarów. Oczekuje się, że do roku 2030 wartość rynku olefinowego przekroczy 348 miliardów dolarów, co odpowiada 4,76% wzrostowi zapotrzebowania w prognozowanym okresie 2023-2030 [1].

Produkcja olefin opiera się na takich technologiach jak piroliza olefinowa i kraking katalitycznych. Od 2016 roku 81% produkowanego propylenu pochodzi z tych technologii (50%-piroliza olefinowa, 31%-kraking katalityczny), a 19% pochodzi z innych technologii tzw. celowych (ang. on-purpose), np., odwodornienie propanu, metatezy, konwersji metanolu (procesy MTO -Methanol to Olefins i MTP-Methanol to Propylene) [2]. Rysunek 1 podsumowuje aktualne źródła olefin z uwzględnieniem powiązań procesów z bazowymi nieodnawialnymi surowcami (gaz ziemny, ropa naftowa i węgiel). Wśród wymienionych technologii umieszczono również proces utleniającego sprzęgania metanu (OCM), który w ostatnim czasie został skomercjalizowany przez firmę Siluria [3].



Rysunek 1 Podstawowe procesy pozyskiwania olefin. Na podstawie [4,5]

Dominujące znaczenie lekkich olefin wynika z ich szerokiego wachlarza zastosowań. Na rysunku 2 w formie wykresów kołowych przedstawiono najważniejsze półprodukty i produkty syntezowane z etylenu, propylenu i butenu.



Rysunek 2 Globalne zapotrzebowanie na etylen (a), propylen (b) i buteny (c) według zastosowań, stan na 2019 rok. Na podstawie [4,6]

Do niedawna, z grupy wymienionych olefin, etylen był najważniejszą olefiną pod względem skali produkcji i wachlarza zastosowań. Jest stosowany między innymi w produkcji polietylenu, tlenku etylenu, glikolu etylenowego, etanolu, etylobenzenu. Do 2015 roku, propylen był drugim pod względem skali produkcji węglowodorem nienasyconym po etylenie, jednak ze względu na szeroką gamę zastosowań którą oferuje (jest surowcem do produkcji polipropylenu, akrylonitrylu, kwasu akrylowego, akroleiny, tlenku i glikolu propylenowego, alkoholu izopropylowego, kumenu oraz acetonu), ten surowiec zyskał większą popularność na przestrzeni ostatniej dekady. Światowe zużycie propylenu przekracza 100 milionów ton na rok i ma rocznie wzrastać o 4%, do 2025 roku przekroczy wartość 135 ton [7,8]. Przemysł chemiczny doświadcza „lukę propylenową”- lukę między popytem a produkcją propylenu oraz różnicę w cenie parafiny i olefiny (średnio 600-800\$ za tonę propylen/propan w latach 2010-2019 [9]). Technologie selektywnego pozyskiwania olefin, takie jak odwodornienie alkanów stają się bardziej opłacalne. Znaczenia również nabierają inne technologii selektywnej syntezy olefin, takie jak procesy bazujące się na metanolu (MTO lub MTP) lub metateza olefin.

1.1. Piroliza olefinowa:

Piroliza olefinowa jest podstawowym procesem pozyskiwania lekkich olefin, szczególnie etylenu i propylenu. Proces pirolizy jest prowadzony bez udziału tlenu. Najważniejsze reakcje prowadzące do otrzymywania niższych nienasyconych węglowodorów są reakcje rozszczepienia wiązań C-C w węglowodorach o wyższej liczbie węgla. Reakcje te są wysoko endotermiczne, którym sprzyjają wysokie temperatury i niskie ciśnienia. Wydajność etylenu w procesie pirolizy olefinowej jest zależna od warunków pracy instalacji oraz surowca. Obok

etylenu, drugim produktem rozkładu surowca jest propylen. Jego wydajność jest również zależna od zastosowanego surowca i warunków pracy instalacji. Na przykład, przy zastosowaniu etanu jako surowca i temperatury z zakresu 850-900°C wydajność propylenu wynosi tylko 0,019 tony na każdą tonę powstałego etylenu. Zastosowanie wysokich temperatur ma również znaczący wpływ na stosunek szybkości reakcji pierwotnych i wtórych, dlatego w tym przypadku czas przebywania surowca w piecu pirolitycznym jest w zakresie 0,2-0,5 sekund. Jeżeli jako surowca zastosować propan, butan, lekkie frakcje naftowe i temperatury do 780°C, to wydajność propylenu może być zwiększona do 18%. Ze względu na zastosowanie wysokich temperatur, w celu zmniejszenia cząstkowych ciśnień, a co za tym idzie powstawania cięższych frakcji węglowodorów surowiec miesza się z przegrzaną parą wodną. Aby uniknąć polimeryzacji produktów na wyjściu z pieca pirolitycznego, są one błyskawicznie schładzane do temperatury 350°C [5,10,11]. Przed rozdzieleniem, gaz pirolityczny musi być osuszony i odsiarczony. Wydzielanie poszczególnych frakcji prowadzi się metodą niskotemperaturowej rektyfikacji pod ciśnieniem. Rozdzielanie frakcji C₂ na etan i etylen jest prostsze, ze względu na dużą różnicę w temperaturach wrzenia etanu i etylenu (15,1°C). Rozdział propanu i propylenu wymaga zastosowania kolumny rektyfikacyjnej z dużą ilością półek ze względu na małą różnicę temperatur wrzenia tych węglowodorów (5,5°C). Natomiast rozdział frakcji C₄ poprzez rektyfikację uniemożliwia zbliżona temperatura wrzenia butenów i butadienu. Butadien jest wydzielany z mieszaniny frakcji C₄ poprzez destylację ekstrakcyjną z wykorzystaniem rozpuszczalników polarnych (acetonityl, alkohol furfurylowy itd.). Do wyodrębniania izobutenu stosuje się jedną z 3 metod: selektywna hydratacja wobec katalizatorów kwasowych, eterifikacja metanolem do MTBE (eter metylo-tert-butyłowy) lub poprzez chemiczną absorpcję w roztworach 50-60% H₂SO₄ do siarczanu izobutylu. Po wydzieleniu butadienu i izobutenu prowadzi się kolejną destylację ekstrakcyjną (wobec tych samych rozpuszczalników), która umożliwia odbiór n-butenów [12].

1.2. Kraming katalityczny

Kraming katalityczny cechuje się niższą temperaturą pracy w porównaniu z pirolizą olefinową (600-700°C) i prowadzony jest w obecności katalizatora kwasowego. Kraming katalityczny przebiega zgodnie z mechanizmem jonowym. W wyniku oddziaływania cząsteczki węglowodoru z centrum kwasowym powstają nietrwałe jony karboniowe. Istotnym elementem odpowiedzialnym za zmniejszenie masy cząsteczkowej alkanów w surowcu jest β-eliminacja. Mały jon karboniowy reaguje z alkanem z utworzeniem jonu karboniowego o większej masie molowej. Rozerwanie wiązań C-C następuje w pozycji β z utworzeniem

olefiny i najbardziej stabilnego pierwszorzędowego jonu karboniowego, który następnie przekształca się do jonu drugorzędowego[12,13]. Proces prowadzi się na katalizatorach kwasowych zawierających w sobie jako główny składnik aktywny ultra-stabilny zeolit Y (USY). Dodatek zeolitu ZSM-5 zwiększa wydajność propylenu i zmniejsza selektywność do olefin długołańcuchowych. Udział ZSM-5 może się wahać od 5 do 20% masowych w stosunku do zeolitu USY, w zależności od źródła użytego do krakingu[14]. Taki układ katalizatorów posiada dwa rodzaje centrów kwasowych: ciężkie frakcje olejowe są krakowane na dużych porach zeolitu USY, po czym powstałe długołańcuchowe olefiny dyfundują na zeolit ZSM-5 i na nim krakowane na olefiny frakcji C₂-C₄. Dzięki dodatku ZSM-5 wydajność propylenu wyrasta z 5% do 17% [15]. Produktami są węglowodory ciekłe i gazowe. Ciekłe węglowodory charakteryzują się niższą temperaturą wrzenia i są surowcami do produkcji olejów napędowych. Około 60% propylenu otrzymanego z krakingu katalitycznego jest stosowany w dalszych syntezach organicznych a pozostała część do alkilowania butanów w celu otrzymania wysokooktanowej benzyny. Specyficzną cechą krakingu katalitycznego jest szybkie zakoksovanie katalizatora, które prowadzi do szybszej jego dezaktywacji, więc regeneracja katalizatora jest nieunikniona. Jednym z rozwiązań spowalniającym zakoksovania katalizatora jest mieszanie surowca z przegrzaną parą wodną w stosunku masowym 3% masowych pary do masy surowca. W celu regeneracji katalizator jest transportowany do regeneratora, gdzie zachodzi usuwanie koksu z powierzchni katalizatora, np. przez wypalanie powietrzem lub utlenianie czynnikami utleniającymi. Egzotermiczne reakcje usuwania koksu mogą być również źródłem ciepła w endotermicznych reakcjach krakowania. Ciągła regeneracja katalizatora prowadzi do dealuminowania zeolitu i zmniejszenia liczby kwasowych miejsc Brønsteda.

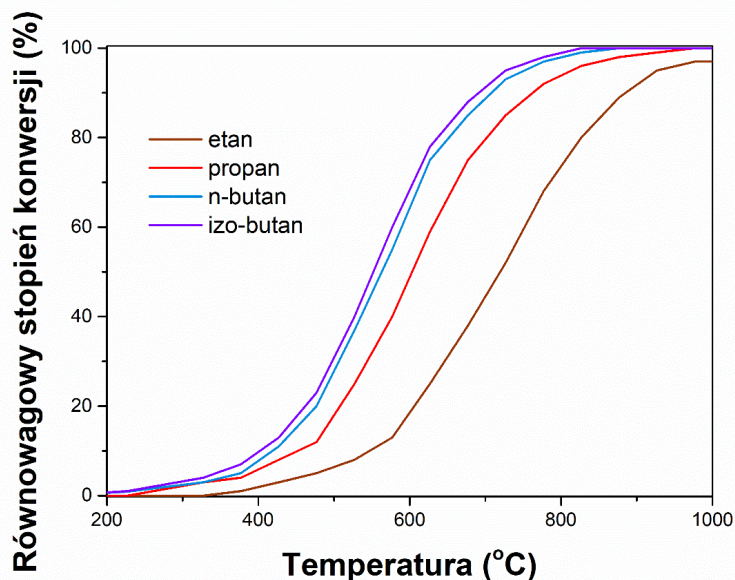
Reakcje zachodzące podczas pirolizy olefinowej i krakingu katalitycznego są endotermiczne, więc wymagają wysokich temperatur, co niesie za sobą dużego zużycia energii. W krakingu używa się katalizatora, który szybko ulega zakoksovaniu i dezaktywacji, a co za tym idzie-ciągłej regeneracji katalizatora, która również wymaga dodatkowych nakładów energetycznych.

1.3. Odwodornienie alkanów

Odwodornienie alkanów (DH) jest reakcją endotermiczną, konwersja substratu jest ograniczona termodynamicznie, sprzyjają jej wysokie temperatury i niskie ciśnienia. Komercjalizacja odwodornienia etanu do etylenu nie ma istoty ekonomicznej z kilku powodów: wydajności etylenu w pirolizie olefinowej zadawalają potrzeby rynkowe na etylen

a także efekt cieplny reakcji EDH ($\Delta H_{298}^0=137$ kJ/mol) jest większy niż PDH ($\Delta H_{298}^0=124$ kJ/mol).

W przypadku odwodornienia propanu zadowalająca konwersja substratu przy ciśnieniu atmosferycznym jest osiągana w zakresach temperatur 600-650°C. Dobry katalizator powinien faworyzować rozerwanie wiązań C-H, a nie C-C.



Rysunek 3 Zmiana równowagowego stopnia konwersji alkanów C₂-C₄ do olefin w funkcji temperatury przy ciśnieniu 1 bar. Na podstawie [13,16].

Rozerwanie wiązania C-H w cząsteczce propanu jest etapem determinującym aktywność katalityczną układu zastosowanego do reakcji odwodornienia (1):



Jednak propylen jest znacznie aktywniejszą cząsteczką niż propan i łatwiej ulega dalszym reakcjom ubocznym, takim jak kraking (2), w wysokich temperaturach propan ulega głębszemu odwodornieniu, powstały wodór reagując z propanem prowadzi do hydrokrakingu (3, 4), co wszystko prowadzi do tworzenia koksu (5) [16–18]. W konsekwencji, katalizator stopniowo ulega dezaktywacji, co powoduje konieczność jego regeneracji w celu przewrócenia aktywności.

Zgodnie z zasadą Le Chatelier'a reakcję odwodornienia można przesunąć w kierunku produktów obniżając ciśnienie cząstkowe alkanu, lub usuwając powstający wodór ze strefy

reakcyjnej. Obniżenie ciśnienia cząstkowego alkanów jest również sposobem na spowolnienie zakoksowania katalizatora. Ciśnienia cząstkowe można obniżyć za pomocą pary wodnej lub gazów inertnych. Para wodna jest preferowana, ze względu na koszty i łatwość separacji od mieszaniny poreakcyjnej. Jednakże zauważono, że wprowadzenie dużego nadmiaru pary wodnej niekorzystnie wpływa na konwersję substratów, ponieważ, konkuruje z adsorpcją propanu na aktywnych centrach katalizatora [17,19].

Proces STAR (Krupp-Uhde) prowadzi proces odwodornienia niższych parafin (propan, butany) podobnie do parowej konwersji metanu. Para wodna jest podawana na reaktor wraz z parafiną i konwertuje większość koksu do CO₂. Dodatek pary wymaga użycia katalizatora stabilnego hydrotermalnie, dlatego używany jest układ Pt-Sn/Zn-Al₂O₃/Ca-Al₂O₃. Na powierzchni katalizatora osadza się bardzo mało depozytu węglowego, zatem czas pracy katalizatora sięga 7 godzin, zanim będzie potrzebna jego regeneracja [20]. Podobna technologia była opracowana przez **Linde-BASF-Statoil**. Surowiec (zwykle propan) kieruje się na reaktor ze stałym złożem katalizatora. Katalizatorem pierwszej generacji był materiał na osnowie chromu z dodatkami Cs i Zr jako promotorów. Drugą generacją katalizatorów był układ Pt-Sn osadzony na hydrotalkicie, jednak później nośnik został zmieniony na ZrO₂. Ten katalizator osiąga rekordowy stopień konwersji propanu przy jednym przejściu przez reaktor na poziomie 50% przy konkurencyjnej selektywności (91% w porównaniu do 90% uzyskiwanych w procesie Oleflex) [16].

Proces Catofin (CATOFIN CB&IABB Lummus), najstarsza technologia odwodornienia propanu, prowadzi odwodornienie przy ciśnieniach poniżej atmosferycznego (0,2-0,5 bar). Instalacja zawiera kilka równolegle pracujących adiabatycznych reaktorów ze stałym złożem katalizatora (promowany metalami alkalicznymi CrO_x/Al₂O₃). Proces realizowany jest w krótkich cyklach odwodornienia-oczyszczanie (przedmuch gazem inertnym)-regeneracji powietrzem katalizatora. Sumarycznie cały cykl trwa 15-30 min, a ciągłość procesu zapewnia szereg 5-8 reaktorów. W takim trybie katalizator pracuje przez 2-3 lata, a postępującej utracie aktywności przeciwdziała się przez stopniowe podniesienie temperatury w celu zapewnienia stałej aktywności katalitycznej przez cały okres pracy katalizatora [4,16].

Proces Oleflex (UOP) bazuje się na katalizatorze Pt-Sn/Al₂O₃ dodatkowo promowanym metalami alkalicznymi. W tym procesie mamy do czynienia z ciągłą regeneracją katalizatora (CCR - Continuous Catalyst Regeneration). Proces realizowany jest w 3-4 szeregowo połączonych reaktorach. Przy czym katalizator zdezaktywowany, z ostatniego reaktora, jest kierowany do jednostki regenerującej, a następnie powtórnie zawracany do reaktora pierwszego. W jednostce CCR katalizator regeneruje się przez wypalenie depozytu węglowego

powietrzem i chlorowaniem katalizatora, w celu zdyspergowania Pt na powierzchni nośnika. Cykl reakcji-regeneracji trwa 5-10 dni, a żywotność katalizatora szacuję się na ok. 4 lat [4,13,16,21].

Podobne jak i Oleflex, w reaktorze ze złożem fluidalnym realizowany jest proces **FBD (Fluidized Bed Dehydrogenation)** licencjonowany przez Snamprogetti. Stosowany katalizator jest podobny do katalizatora procesu Catofin $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ dodatkowo promowany 2 % mas. K i 2 % mas. Si, cząstki katalizatora są mikrosferyczne $<100\mu\text{m}$. Żywotność katalizatora zależy od jego właściwości mechanicznych, dlatego dla utrzymywania ciągłości pracy reaktora i stabilnej wydajności odwodornienia dokłada się świeżego katalizatora. Dezaktywowany katalizator kieruje się do regeneratora, gdzie depozyt węglowy jest wypalany w temperaturze powyżej 700°C . Ciepło wypalania katalizatora nie jest wystarczające do endotermicznej reakcji odwodornienia, dlatego do podgrzewacza przed reaktorem ciągle jest dostarczane paliwo.

Przez ostatnią dekadę były zaproponowane jeszcze 4 technologie: SABIC (Fluidized Bed Reactor -FBR), FCDhTM (Dow's Fluidized Catalytic Dehydrogenation), FLOTU/ Uniwersytet Tsinghua w Chinach i technologia K-PROTM -firma KBR [22]. Wszystkie technologie opierają się na reaktorach ze złożem fluidalnym. Istotną cechą **technologii SABIC FBR** jest integracja reaktora odwodornienia z wewnętrznym regeneratorem. Taki projekt ma szereg zalet: w jednej jednostce utrzymuje się ciągłość procesu, skraca się droga cyrkulacji katalizatora z reaktora do regeneratora, co zmniejsza ścieranie katalizatora, a ciepło wytwarzane podczas wypalania katalizatora dostarcza ciepła do prowadzenia endotermicznej reakcji odwodornienia propanu. Technologia jest elastyczna pod kątem katalizatora -można zastosować katalizator chromowy lub platynowy poprzez zmianę częstotliwości regeneracji (odpowiednio 8-20 min lub 6-12 godzin) [23,24]. Proces **FCDhTM firmy Dow** opiera się na opracowanej przez firmę DOW technologii fluidalnego katalitycznego krakingu. Początkowo, proces był opracowany do produkcji etylenu i styrenu, ale ze względu na wzrost zapotrzebowania na propylen, był zmodyfikowany pod produkcję propylenu. Katalizator składa się z Pt-Ga/ Al_2O_3 promowanego K i jego aktywność może być całkowicie przewrócona po regeneracji, która polega na wypalaniu depozytu węglowego. Firma deklaruje, że dzięki prowadzeniu procesu pod ciśnieniem atmosferycznym bez zawracania H_2 , oczekuje się że w trakcie prowadzenia procesu konsumpcja energii się zmniejszy o 20%. Dodatkowo, deklaruje się wyższy stopień konwersji propanu i selektywności do propylenu przy jednym przejściu przez reaktor oraz niższa emisja NO_x i CO_2 do atmosfery [4,25,26]. Zasadniczą cechą procesu **K-PROTM** jest zastosowanie katalizatora, który nie bazuje na metalach szlachetnych i chromie [27]. Technologia **FLOTU/ Uniwersytet Tsinghua** jest zintegrowanym procesem,

w którym reaktor odwodornienia jest połączony z reaktorem OCT (Olefin Conversion Technology), który konwertuje wyższe olefiny w niższe. Proces stosuje dwa katalizatory o różnych rozmiarach ziarna: katalizator odwodornienia —PtSn/Al₂O₃-SAPO-34 oraz SAPO-34, katalizator o mniejszym rozmiarze ziaren, który cyrkuluje przez cały układ, służy jako nośnik ciepła i katalizator OCT [28].

Tabela 1 Zestawienie technologii odwodornienia propanu. Na podstawie [4,18,26]

Technologia /licencja	Typ reaktora	Praca	Katalizator	Czas pracy katalizatora	Żywotność katalizatora (lata)	T (°C)	p (bar)	Konwersja propanu (%)	Selektywność (%)
CATOFIN CB&IABB Lummus	adiabatyczny ze stałym złożem	cykliczna	CrO _x /Al ₂ O ₃ + alkalia	15 min	2-3	560-650	0,2-0,5	48-53	88
Oleflex UOP	adiabatyczny ze złożem fluidalnym	3-4 połączone reaktory	Pt-Sn/Al ₂ O ₃ +alkalia	5-10 dni	ok. 4	550-620	2-3	30-40	84
STAR Krupp-Uhde	adiabatyczny	cykliczna	Pt-Sn/Zn-Al ₂ O ₃ /Ca-Al ₂ O ₃	7h +1h regeneracja	ok. 5	500-620	5-6	~40	80-90
FBD Yarsintez- Snamprogetti	fluidalny	ciągła	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ +alkalia	—	—	550-600	0,5-1,5	45-50	80-90
PDH Linde- BASF- Statoil (Sintef)	izotermiczny ze stałym złożem	cykliczna	Pt-Sn/ZrO ₂	6h+3h regeneracja	>2	550-650	1	30	90
FLOTU /Tsinghua	bimodalny fluidalny	ciągła	PtSn/Al ₂ O ₃ -SAPO-34 +SAPO-34	15-30 min	—	570-610	0,5-1,5	45-63	89-91
FCDh TM Dow	fluidalny	ciągła	Pt-Ga/K/Al ₂ O ₃	—	—	~600	1	~45	~93
SABIC	fluidalny	cykliczna	Pt-Sn/K/SAPO-34	8-20 min - Cr, 6-12h - Pt	—	560-600	0,1-6	48-65	88-93
K-PRO TM KBR	fluidalny	ciągła	bez Pt i Cr	—	4-6	~600	1,5	—	—

1.3.1. Utleniające odwodornienie alkanów

Proces ten jest alternatywą dla tradycyjnego odwodornienia alkanów, które posiada swoje ograniczenia termodynamiczne. Tlen lub powietrze są najczęściej badanymi akceptorami wodoru w utleniającym odwodornieniu alkanów (ODH-O₂) czynnikami utleniającymi. Jakkolwiek, na przestrzeni ostatnich 20 lat wzrosło znaczenie innych łagodniejszych utleniaczy takich jak N₂O czy CO₂. Szczególnie dużo uwagi poświęca odwodornieniu w obecności CO₂, ze względu na fakt, że jego utylizacja jest jednym z priorytetów w walce z globalnym ociepleniem klimatu [29,30].

ODH-O₂ jest reakcją egzotermiczną, przez co nie jest ograniczona termodynamicznie, co pozwala na prowadzenie reakcji w niższych temperaturach (450-550°C), co oznacza niższe koszty energii na utrzymywanie temperatury reakcji niż w tradycyjnym odwodornieniu lub ODH-CO₂. Produktami ubocznymi w tej reakcji są CO i CO₂, pochodzące przeważnie z nadmiernego utleniania węglowodorów (parafin i powstających olefin)-reakcja 7, lub bezpośredniego spalania C₃H₈ (8), oraz podobnie jak w ODH-CO₂ -woda. Badania ODH-O₂ prowadzone w ciągłym trybie pokazały niższą selektywność i wydajność olefin, a także dość wysoki udział produktów ubocznych [31]. Ilość powstającego CO₂ może być porównywalna z tradycyjnym odwodornieniem.



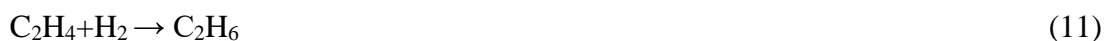
ODH-CO₂ jest bardziej endotermiczna niż DH, ponieważ głównej reakcji towarzyszy reakcja RWGS, która korzystnie przesuwa termodynamiczną równowagę w kierunku powstawania olefin. Z tego względu ODH-CO₂ można prowadzić w niższych temperaturach niż DH (w zakresie 450-600°C) uzyskując podobną konwersję substratów i wydajność produktów. Niezależnie, czy ODH-CO₂ będzie przebiegała: jednostopniowo zgodnie z równaniem (9):



czy dwustopniowo, tj. DH (1) z następującą reakcją RWGS (10):



układ reakcji ubocznych będzie taki sam:



Głównymi reakcjami ubocznymi są suchy reforming propanu (14) i odwrócona reakcja Boudouarda (16) [17]. Analiza termodynamiczna wykazała, że suchy reforming jest faworyzowany w wyższych temperaturach, zaś reakcji Boudouarda sprzyjają niższe temperatury i wyższy stosunek molowy $\text{CO}_2:\text{C}_3\text{H}_8$ w surowcu. Trzeba zaznaczyć, że opublikowane dane w tejże analizie pokazały wartości konwersji znacznie niższe niż wartości równowagowe, co wskazuje na szybką dezaktywację katalizatora [32].

CO_2 ze względu na swoją kwasowość, adsorbując na miejscach zasadowych katalizatora może maskować je [33], zwiększając tym samym selektywność a czasami i konwersję, dlatego przy projektowaniu katalizatora do ODH- CO_2 należy wziąć pod uwagę równowagę miejsc zasadowych i kwasowych.

Do wad utleniającego odwodornienia należy niższa selektywność do olefin w porównaniu do konwencjonalnego odwodornienia ze względu na wyższą reaktywność i zdolność do utleniania. Każda reakcja odwodornienia wymaga ma swoje specyficzne warunki prowadzenia procesu i wyzwania. W przypadku tradycyjnego odwodornienia, głównym problemem jest zakoksovanie katalizatora. Jak wspomniano powyżej w ODH- CO_2 reakcją konkurującą jest suchy reforming, a w przypadku ODH- O_2 dominuje nadmierne utlenianie, ponieważ CO_2 jest produktem, który jest faworyzowany termodynamicznie.

1.4. Metateza olefin

Reakcja metatezy olefinowej odkryta została w latach 60. ubiegłego wieku, kiedy Banks i Bailey opracowywali alternatywny heterogeniczny katalizator, który miał zastąpić HF, w reakcji alkilacji izoparafiny olefinami (np. izobutanu olefinami $\text{C}_3\text{-C}_5$) [34]. Zaobserwowano, że w obecności katalizatora na osnowie molibdenu osadzonego na tlenku glinu nie zachodziła

alkilacja parafiny. Zwykle cząsteczka propylenu była rozszczepiana i katalitycznie konwertowana do etylenu i butenu. Ta obserwacja była podstawą procesu triolefinowego, procesu otrzymywania etylenu i 2-butenu z propylenu, opatentowanego i wdrożonego przez koncern Phillips Petroleum [35]. Naukowcy z Shell w 1968 roku odkryli tworzenie się liniowych α -olefiny przez oligomeryzację etylenu na katalizatorze molibdenowym, co następnie było skomercjalizowane w proces Shell Higher Olefin Process (SHOP) [36].

Reakcja metatezy olefin polega na rozpadzie wiązania podwójnego olefiny, a następnie jego odtworzenia (17):



gdzie: R i R' –grupy alkilowe lub atom wodoru.

Uniwersalność metatezy olefin leży w jej odwracalności, reakcję można prowadzić w jednym, albo w drugim kierunku, w zależności od rynkowych zapotrzebowań na olefiny. Do najważniejszych skomercjalizowanych do chwili obecnej procesów metatezy olefin należą procesy:

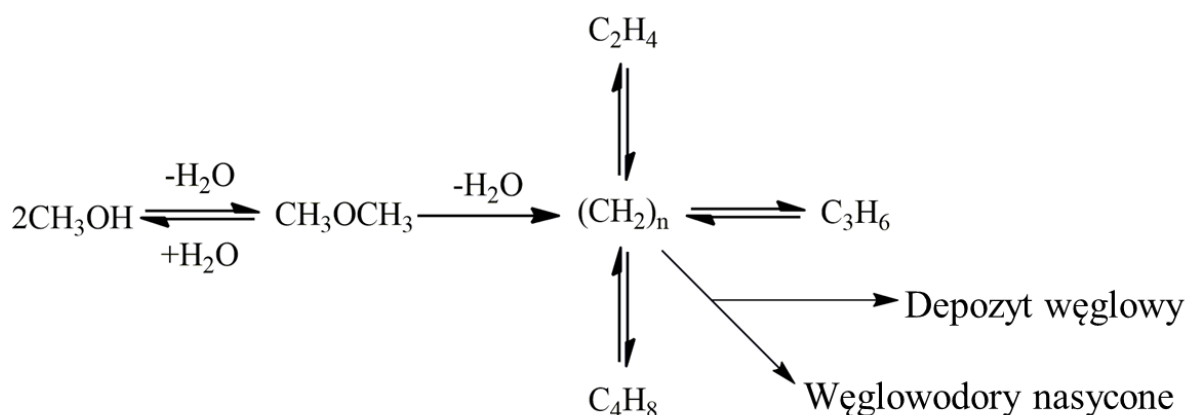
- **OCT** (Olefin Conversion Technology) licencji ABB Lummus -opracowany na bazie procesu triolefinowego, na dzień dzisiejszy ekonomicznie nieopłacalnego. Proces triolefinowy polegał na syntezie etylenu i 2-butenu z propylenu i działał w latach 1967-1972. Jednak wraz z rosnącym zapotrzebowaniem na propylen opłacalne było prowadzenie procesu w odwrotną stronę. Proces OCT prowadzi się w reaktorze ze stałym złożem katalizatora WO_3/SiO_2 (katalizator metatezy) i MgO (katalizator izomeryzacji 1-butenu do 2-butenu). Uzyskuje się selektywność propylenu na poziomie 90% [37].
- **Meta-4-** Institut Français du Pétrole (IFP) i Chinese Petroleum Corporation wspólnie opracowali proces syntezy propylenu z etylenu i 2-butenu. Reakcje prowadzi się w fazie ciekłej w obecności katalizatora Re_2O_7/Al_2O_3 w temperaturze 35°C. Stopień konwersji przy jednym przejściu przez reaktor wynosi zwykle 63% [38]. Proces nie jest skomercjalizowany ze względu na wysoki koszt katalizatora i wymogi co do czystości surowca.
- **SHOP** (Shell Higher Olefin Process)-przemysłowy proces na dużą skalę obejmuje 3 etapy:
 - I. Oligomeryzacja etylenu w obecności homogenicznego katalizatora zawierającego kompleksy soli niklowych, rozpuszczonych w niepolarnym rozpuszczalniku (1,4-butandiol). Powstaje mieszanina liniowych α -olefin o parzystej liczbie węgli C_4-C_{40} . Olefiny nie mieszają się z rozpuszczalnikiem, dlatego rozdzielony katalizator od mieszaniny reagentów jest recykulowany. Następnie rozdziela się frakcja C_6-C_{18} ,

która służy jako komonomer polietylenu lub surowiec do syntezy związków powierzchniowo-czynnych.

- II. Pozostałe olefiny poddaje się izomeryzacji w obecności stałego katalizatora potasowego, powstaje równowagowa mieszanina internalnych olefin.
- III. Mieszanina internalnych olefin przepuszcza się nad katalizatorem $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ w wyniku czego powstaje mieszanina liniowych olefin o szerokim zakresie masy cząsteczkowej.

1.5. Procesy konwersji metanolu do olefin (MTO/MTP)

Proces konwersji metanolu w lekkie olefiny (Methanol to Olefins -MTO) obok syntezy Fischera-Tropscha jest jedną z technologii syntezy olefin opierająca się na surowcach innych niż petrochemiczne. Po raz pierwszy proces był opisany w patencie firmy Mobil w 1977 roku [39] i dotyczył zwiększenia wydajności zwiększenia wydajności lekkich olefin, takich jak etylen i propylen. Proces MTO prowadzony jest dwuetapowo. W pierwszym zachodzi częściowa dehydratacja metanolu do eteru dimetylowego (DME). Zaś w drugim etapie zachodzi dalsza konwersja w lekkie olefiny (rysunek 4).



Rysunek 4 Uproszczona ścieżka reakcyjna MTO. Na podstawie [40].

Główną zaletą procesu MTO jest całkowita konwersja metanolu i wysoka selektywność do lekkich olefin. Na skale przemysłowej jako katalizatorów używa się sit molekularnych o średniej kwasowości, takich jak SAPO-34 lub ZSM-5. SAPO-34 charakteryzują się 8-członowymi otworami, topologią wąskich a długich kanałów, średnią kwasowością i dobrą stabilnością hydrotermalną. Ten katalizator wykazuje pełną konwersję metanolu i sumaryczną selektywność do etylenu i propylenu na poziomie 80-85% [41,42]. Jednak mała średnica porów zeolitu powoduje szybką dezaktywację katalizatora przez zakoksowanie. W porównaniu do SAPO-34, ZSM-5 charakteryzuje się niższą selektywnością do etylenu i propylenu, natomiast wolniej ulega dezaktywacji przez zakoksowanie [43,44].

Różna stabilność katalizatorów SAPO-34 i ZSM-5 pozwoliła opracować dwie technologie MTO. Proces prowadzony przez firmę UOP, stosuje katalizator SAPO-34, który szybko ulega dezaktywacji. W celu spowolnienia dezaktywacji prowadzi się proces w złożu fluidalnym. Firma Mobil Oil w roku 1977 opracowała technologię MTO z zastosowaniem zeolitu H-ZSM-5 jako stałe złożo reaktora[45].

Równolegle z rozwojem technologii pozyskiwania olefin z metanolu firma Lurgi opracowała technologię w której głównym celem było zwiększenie stosunku propylen/etylen, tym samym zwiększając selektywność do propylenu przez zawracanie nieprzereagowanych surowców. Oprócz propylenu, w procesie MTP można również otrzymać etylen oraz inne olefiny w zależności od zastosowanych warunków prowadzenia procesu [46]. Kluczową rolę w procesie MTP odgrywa kwasowość katalizatora. Proces Lurgi MTP używa wysokokrzemowego zeolitu typu MFI (H-ZMS-5) jako stałego złoża w reaktorze. Prowadząc proces w temperaturze 350-500°C przy ciśnieniu atmosferycznym/bliskim atmosferycznemu osiąga się wydajność propylenu przy jednym przejściu przez reaktor bliską 35%.

1.6. Utleniające sprzężenie metanu (Oxidative Coupling of Methane –OCM)

Duże zasoby gazu ziemnego, hydrantów metanu i gazu z łupków, sprawiają iż rośnie zainteresowanie bezpośrednią konwersją metanu w olefin [47]. Utleniające sprzężenie metanu (Oxidative Coupling of Methane -OCM) jest jednym z takich rozwiązań umożliwiających produkcję etylenu. Proces ten jest badany od lat 80 ubiegłego wieku, jakkolwiek, do chwili obecnej nie został w pełni skomercjalizowany [48].

W reakcji OCM stosowany jest O_2 jako czynnik utleniający, zatem reakcja OCM obejmuje szereg etapów utleniających i odwodorniających. Oprócz pożądanego etylenu, w reakcji OCM powstaje znaczna ilość H_2 , H_2O , CO_x oraz C_2H_6 . W niewielkich ilościach również tworzą się C_3H_6 , C_3H_8 i C_2H_2 [49]. Jako łagodnych czynników utleniających stosuje się gazową siarkę S_2 [50], N_2O [51] lub H_2O_2 [52], jednak nie udało się osiągnąć pożądanego wydajności C_{2+} .

Powszechnie został zaakceptowany mechanizm heterogeniczno-homogeniczny tworzenia się etylenu w reakcji OCM: (i) aktywacja metanu do rodnika metylowego zachodzi poprzez rozerwanie wiązania C-H na powierzchni katalizatora, (ii) sprzężenie rodników metylowych w fazie gazowej z utworzeniem się cząsteczki etanu, (iii) odwodornienie etanu do etylenu na powierzchni katalizatora lub w fazie gazowej. Reakcje zachodzące podczas reakcji OCM przedstawiono na rysunku 5.

że zaprojektowany katalizator jest w stanie katalizować reakcję OCM w niższych temperaturach przy ciśnieniu 0,5-1,0 MPa.

Grupa badawcza w Berlińskim Instytucie Technologicznym zaproponowała kilka modeli połączenia reaktorów membranowych i reaktorów z przepływem tłokowym lub stałym złożem katalizatora w celu poprawy wydajności procesu OCM. został zbadany wpływ trybu zasilania i natężenie przepływu na wydajność pracy dwóch najlepszych układów reaktorów. Najlepsza wydajność która była osiągnięta to 43% konwersji metanu i selektywność do węglowodorów C_{2+} na poziomie 54% (z wydajnością do C_{2+} ~23%) [60,61].

2. Metateza olefin

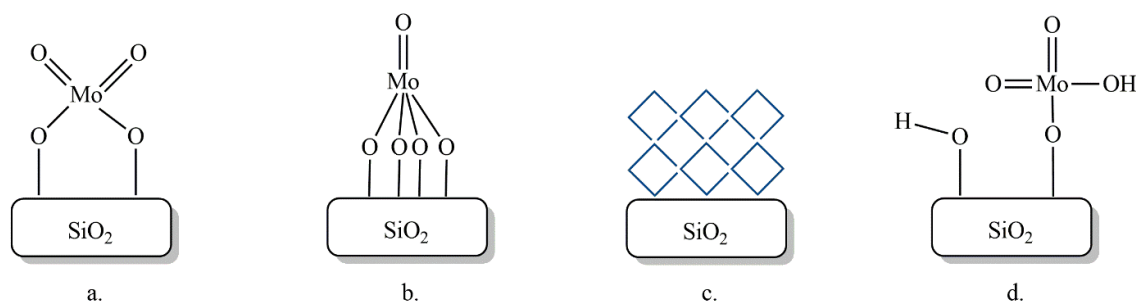
2.1. Katalizatory

Najbardziej aktywnymi katalizatorami metatezy olefin są kompleksy molibdenu, wolframu lub renu osadzone na nośnikach o rozwiniętej powierzchni (np. SiO_2 , Al_2O_3 lub $SiO_2-Al_2O_3$). Układy renowe są najaktywniejszymi katalizatorami tlenkowymi, które pracują w temperaturze 20-100°C, jednak nie stosowanymi na skalę przemysłową ze względu na szybką dezaktywację przez zatrucie centrów aktywnych pod wpływem czynników utleniających. Katalizatory MoO_x i WO_x są szeroko stosowane w procesach przemysłowych metatezy olefin. MoO_x wykazuje aktywność pomiędzy ReO_x a WO_x , natomiast może pracować w znacznie niższych temperaturach (20-200°C) w porównaniu do WO_x (350-500°C) [62].

2.1.1. MoO_3

Heterogeniczne katalizatory na osnowie MoO_x zwykle osadza się na nośnikach o rozwiniętej powierzchni, np. SiO_2 lub Al_2O_3 . Najczęściej są syntezowane metodą impregnacji „pierwszej wilgotności” (ang. incipient wetness method) [63,64], a także zol-żel [65], pirolizą płomieniową [66], termicznym rozkładem i dyspersją krystalicznej formy MoO_3 [67]. Fizykochemiczna charakterystyka świeżych katalizatorów dowodzi, że zastosowana metoda syntezy nie wpływa na strukturę powierzchniowej formy tlenkowej Mo, pod warunkiem, że nie została przekroczona granica nasycenia powierzchni nośnika (poniżej monowarstwy) [68–72]. Z badań powierzchni katalizatora [64,73–79] wynika, że poniżej monowarstwy Mo występuje w postaci izolowanych form monomerycznych MoO_x —diokso $MoO_2=(O)_2$ (dominująca forma na powierzchni nośnika) oraz monoookso $MoO_4=O$, a w przypadku większej zawartości -powstają formy krystaliczne MoO_3 -formy nieaktywne w reakcji metatezy (rysunek 6). Aktywność katalityczna układów molibdenowych jest bardzo zależna od zawartości Mo na powierzchni nośnika. Wartości TOF rosną wraz ze wzrostem zawartości Mo aż

do wysycenia powierzchni nośnika. Po przekroczeniu poziomu wysycenia - w momencie pojawienia się formy MoO_3 spolimeryzowanych, bądź krystalicznych - obserwowany jest spadek aktywności [80]. W pracach [81,82], tłumacząc przekształcanie się tlenkowych form Mo^{6+} w aktywne centra alkilidenu została zaproponowana również forma hydroksydiokso Mo, która jest połączona z nośnikiem pojedynczym wiązaniem Mo-O-Si i posiada dwa ligandy okso i ligand hydroksylowy (rysunek 6d).



Rysunek 6 Struktury MoO_x na powierzchni SiO_2 , a. struktura diokso (a); monookso (b); krystaliczna forma MoO_3 (c); hydroksydiokso (d). Na podstawie [62,81,82]

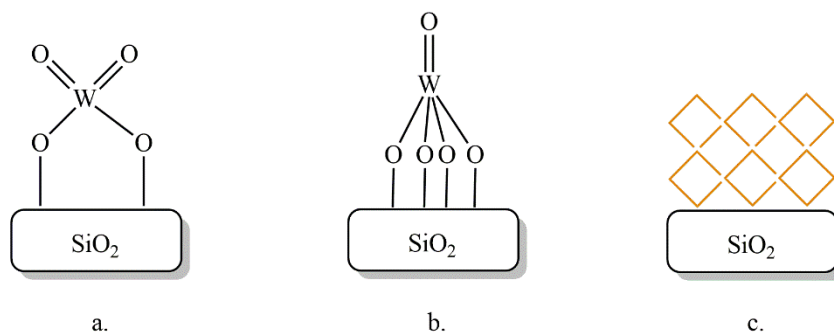
Układy molibdenowe na nośniku $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ zwykle wykazują lepszą aktywność katalityczną niż katalizatory osadzone na samej SiO_2 lub Al_2O_3 [63,65–67]. Jednym z ważnych parametrów projektowania katalizatora na takim nośniku, jest odpowiednie dobranie proporcji $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, ponieważ dodatek Al_2O_3 wpływa na kwasowość Brønsteda nośnika. Wysoka kwasowość Brønsteda może być odpowiedzialna za promowanie reakcji izomeryzacji.

2.1.2. WO_3

W odróżnieniu od układów molibdenowych, katalizatory wolframowe wymagają zastosowania wyższych temperatur prowadzenia reakcji. Układ $\text{WO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wykazuje podobną aktywność jak i $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ w temperaturze o 200°C wyższej [83].

WO_3/SiO_2 ma duży potencjał praktycznego zastosowania w procesach metatezy ze względu na mniejszą podatność na zatrucie. Ustalono, że odpowiednią temperaturą prowadzenia reakcji dla katalizatora zawierającego $8\%\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ jest 500°C [84].

W odróżnieniu od układu osadzonego na Al_2O_3 układ osadzony na SiO_2 nie katalizuje reakcji ubocznych. Analogicznie jak $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ na powierzchni WO_3/SiO_2 występują izolowane formy diokso i monookso, gdzie diokso formy są dominującą częścią [74,75,85]. Po przekroczeniu monowarstwy powstaje krystaliczny WO_3 nieaktywny katalitycznie (rysunek7).



Rysunek 7 Struktury WO_x na powierzchni SiO_2 , struktura diokso (a); monookso (b); krystaliczna forma WO_3 (c). Na podstawie [62]

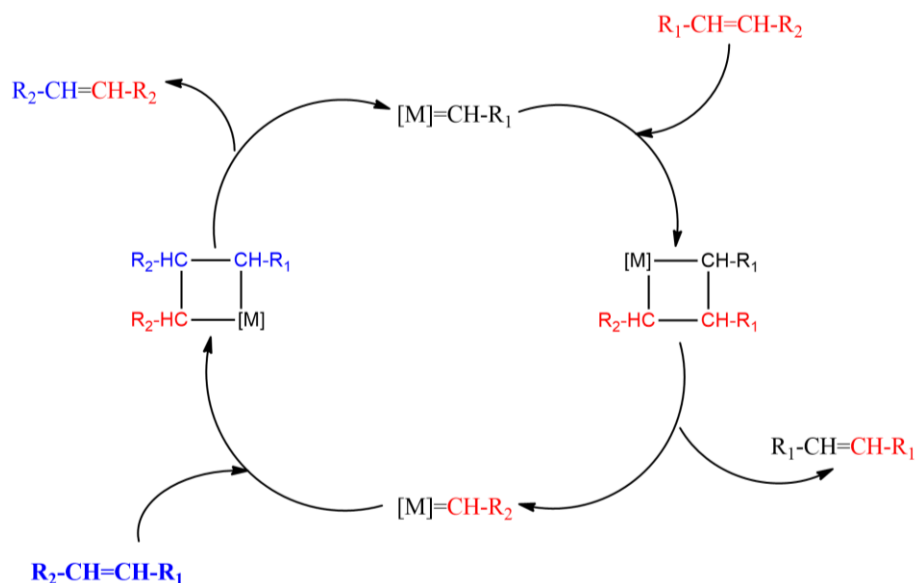
Reakcja metatezy olefin prowadzona na układach heterogenicznych może okazać okres indukcji, tj. czas ustalenia się stanu stacjonarnego pracy katalizatora. Występowanie okresu indukcji może wskazywać na to, że Mo/W jest redukowany przez olefinę oraz aktywne centra metalokarbenowe powstają dopiero w wyniku reakcji olefiny ze zredukowanymi formami Mo/W [86,87]. Niezredukowane tlenkowe katalizatory molibdenowe 6+ i wolframowe 6+ osadzone na krzemionce wykazują słabą aktywność katalityczną dopiero w wysokich temperaturach (400-500°C) [88,89].

2.2. Mechanizm metatezy olefinowej

Metateza olefin może być katalizowana zarówno przez katalizatory homogeniczne, jak i heterogeniczne. Mechanizm rozpadu wiązań podwójnych w reakcji metatezy był zaproponowany w 1970 roku przez Yves'a Chauvina i Jean-Louisa Herrisona na podstawie eksperymentów na katalizatorach homogenicznych [90]. Głównym etapem w zaproponowanym mechanizmie jest [2+2] cykloaddycja między alkenem i kompleksem metalalkilidenu, w wyniku której powstaje niestabilny kompleks metalacyklobutanowy, który z kolei rozpada się na substraty lub produkty (rysunek 8).

Mechanizm ten był później poparty wynikami dwuetapowego miareczkowania propylenem lub 2-butenem katalizatora Re_2O_7/Al_2O_3 . Powstałe formy powierzchniowe później miareczkowano deuterowanym etylenem w wyniku czego powstawał propylen, co potwierdza mechanizm karbenowy [91]. Wynikami tych eksperymentów są dwa wnioski:

- kompleksy karbenowe nie powstają podczas wysokotemperaturowej aktywacji katalizatora w przepływie gazu inertnego, tylko w kontakcie katalizatora z olefiną,
- tylko ułamek wszystkich powierzchniowych form tlenkowych katalizatora jest w stanie przekształcić się w kompleksy karbenowe.



Rysunek 8 Mechanizm karbenowy, zaproponowany przez Herrisona i Chauvina. Na podstawie [90]

2.3. Proponowane mechanizmy powstawania centrów karbenowych

Kompleksy karbenowe odgrywają rolę centrów aktywnych w reakcji metatezy olefin, na powierzchni klasycznych katalizatorów tlenkowych, kompleksy te powstają dopiero przy kontakcie formy tlenkowej z olefiną. Jak pokazały eksperymenty Chauvina i Commereuc'a, tylko niewielka ilość (1,5-2%) tlenkowych form katalizatora jest w stanie przekształcić się do kompleksów karbenowych [62,81]. Mechanizm generowania kompleksów karbenowych z form tlenkowych jest do tej pory niewyjaśniony, chociaż w literaturze zaproponowano kilka ścieżek (rysunek 9). W zależności od ścieżki, powstające kompleksy karbenowe mają różną strukturę.

2.3.1. Mechanizm 1,2 przeniesienia wodoru

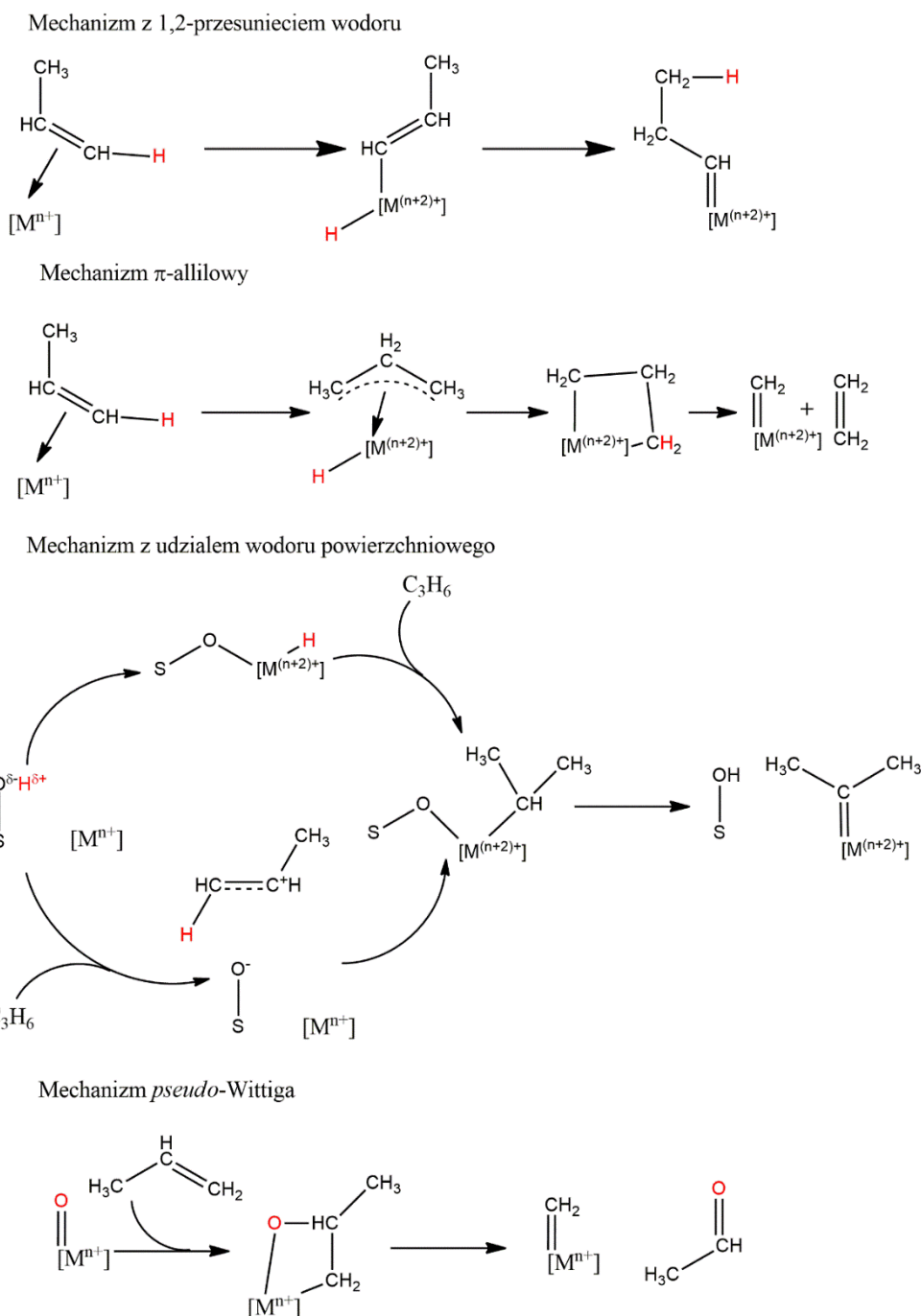
Mechanizm 1,2 przeniesienia wodoru zakłada przeniesienie wodoru winylowego olefiny do atomu metalu, po czym następuje przeniesienie tego wodoru do węgla w położeniu allilowym olefiny. Przeniesienia te prowadzą do powstania kompleksu karbenowego [92,93].

2.3.2. Mechanizm π -allilowy

Mechanizm π -allilowy przewiduje przenoszenie się wodoru z olefiny na metal, w wyniku czego powstaje kompleks π -allilowy, po czym następuje migracja skoordynowanego wodoru na allilowy węgiel ligandu π -allilowego na skutek czego, powstaje kompleks metalacyklobutanowy, który rozpada się na olefinę i kompleks karbenowy [94–96].

2.3.3. Mechanizm z udziałem wodoru powierzchniowego

Mechanizm ten może być słuszny tylko dla katalizatorów osadzonych na nośnikach, które zawierają centra kwasowe Brønsteda. Zakłada on metal tworzy z powierzchniową grupą hydroksylową nietrwały wodorek, który w koordynacji z olefiną generuje wiązanie metal-alkiliden. Następnie, zachodzi α -eliminacja, wskutek czego powstaje kompleks karbenowy.



Rysunek 9 Proponowane mechanizmy powstawania centrów karbenowych. Na podstawie [94–98]

2.3.4. Mechanizm *pseudo*-Wittiga, (mechanizm z powstaniem oksymetalocyklobutanu)

Mechanizm *pseudo*-Wittiga był zaproponowany na podstawie obliczeń mechanistycznych [97], nie wymaga zmiany stopnia utleniania centrum metalicznego katalizatora na etapie inicjacji. Zgodnie z tym mechanizmem, na tlenkowa forma metalu w kontakcie z olefiną tworzy kompleks oksometalobutanowy. W kolejnych etapach ten kompleks rozpada się na związek zawierający grupę karbonylową oraz kompleks karbenowy, który w kolejnych etapach bierze udział w mechanizmie Chauvina-Harrisona [97,98].

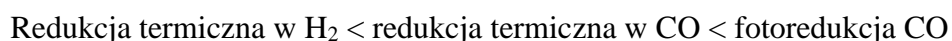
2.4. Metody generowania centrów karbenowych

Niezredukowane katalizatory Mo^{6+} i W^{6+} są mało aktywne i wymagają wyższych temperatur prowadzenia reakcji. Redukcja pozwala obniżyć temperatury prowadzenia reakcji i poprawić aktywność katalityczną, poprzez generowanie centrów alkilidenowych. Literatura opisuje kilka sposobów generowania centrów karbenowych poprzez wstępną aktywację tlenkowego katalizatora.

2.4.1. Fotoredukcja $\text{Mo}^{6+}/\text{SiO}_2$

Metodę uzyskania aktywnych kompleksów karbenowych $\text{Mo}=\text{R}$ na powierzchni katalizatora $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ metodą fotoredukcji po raz pierwszy opisano w patencie [99]. W metodzie tej użyto jako prekursor katalizator $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ zawierający 1% mas. Mo otrzymany metodą impregnacji. Po odpowiedniej obróbce termicznej powierzchniowe formy MoO_3 posiadały strukturę diokso. W promieniowaniu ultrafioletowym katalizator zredukowano w temperaturze pokojowej przy użyciu CO. Redukcja pozwoliła uzyskać strukturę monookso. Stopnie utlenienia jonów molibdenowych wyznaczano za pomocą pomiaru powstałego CO_2 w trakcie fotoredukcji. Większość atomów Mo uległa redukcji z 6+ stopnia utlenienia na 4+, ponadto, powstało do 3% jonów na 5+ stopniu utlenienia (wg autorów -nieaktywne formy Mo). Aktywność fotoredukowanego katalizatora porównano z katalizatorami zredukowanymi termicznie w H_2 i CO [100]. Termicznie zredukowany katalizator w CO okazał się prawie 20 razy aktywniejszy od zredukowanego w H_2 .

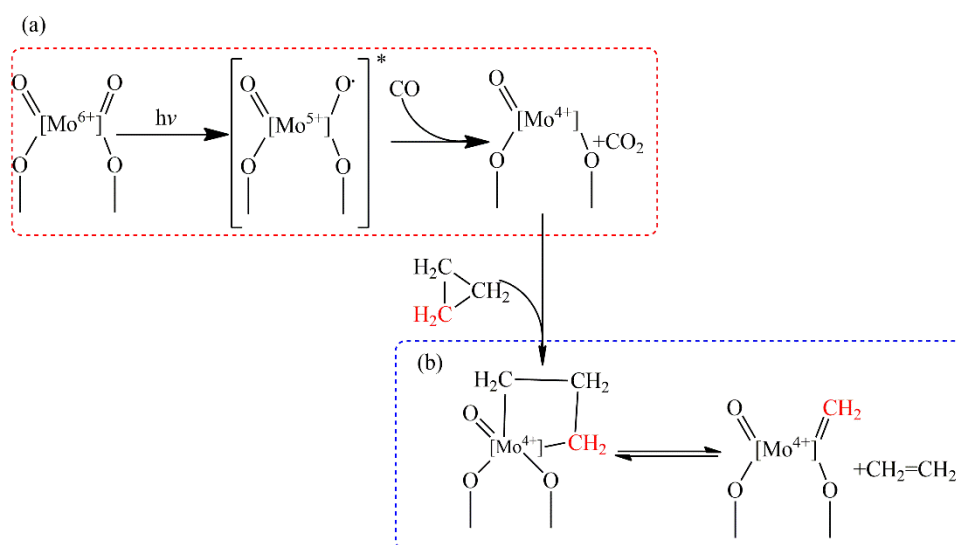
Przebadane procedury aktywacji poprawiły aktywność na następującym kierunku:



Adsorpcja niewielkiej ilości związków utleniających (O_2 , N_2O lub NO) w pokojowej temperaturze na fotoredukowanych katalizatorach doprowadziła do nieodwracalnej dezaktywacji centrów aktywnych. Przed adsorpcją została wyznaczona ilość powstałych

centrów aktywnych Mo^{4+} po przeprowadzeniu fotoredukcji katalizatora. Całkowitemu zanikowi aktywności katalitycznej odpowiadała dokładnie taka sama ilość zaadsorbowanych związków utleniających na powierzchni katalizatora co i ilość wyznaczonych centrów Mo^{4+} . Powyższe wskazuje na to, że powstałe centra Mo^{4+} charakteryzują się dobrą homogenicznością na powierzchni katalizatora.

W kolejnych pracach [101–104], przedstawiono badania dotyczące chemisorpcji cyklopropanu i metylocyklopropanu na fotoredukowanym katalizatorze $\text{Mo}^{4+}/\text{SiO}_2$. Wykazano, że zredukowane centra Mo^{4+} oddziaływały z cyklopropanem lub metylocyklopropanem w temperaturze 20°C w wyniku czego powstawały centra molibdenocyklobutanowe, a z nich w trwale aktywne centra karbenowe $\text{Mo}=\text{CH}_2$ oraz $\text{Mo}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (w przypadku chemisorpcji metylocyklopropanu). Zmierzono eksperymentalnie, że tworzeniu się takich kompleksów towarzyszy wzrost aktywności katalitycznej o jeden-dwa rzędy wielkości w porównaniu z katalizatorami zsyntezowanymi metodą immobilizacji [102–104]. Analizy IR i UV-Vis pozwoliły oszacować, że około 90% jonów Mo^{4+} powstałych podczas fotoredukcji zaadsorbowało cyklopropan [102], a w przypadku metylocyklopropanu ten ułamek wynosi tylko 55% [104].



Rysunek 10 Mechanizm fotoredukcji $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ za pomocą CO (a), tworzenie centrów karbenowych po chemisorpcji cyklopropanu (b). Na podstawie [100,104]

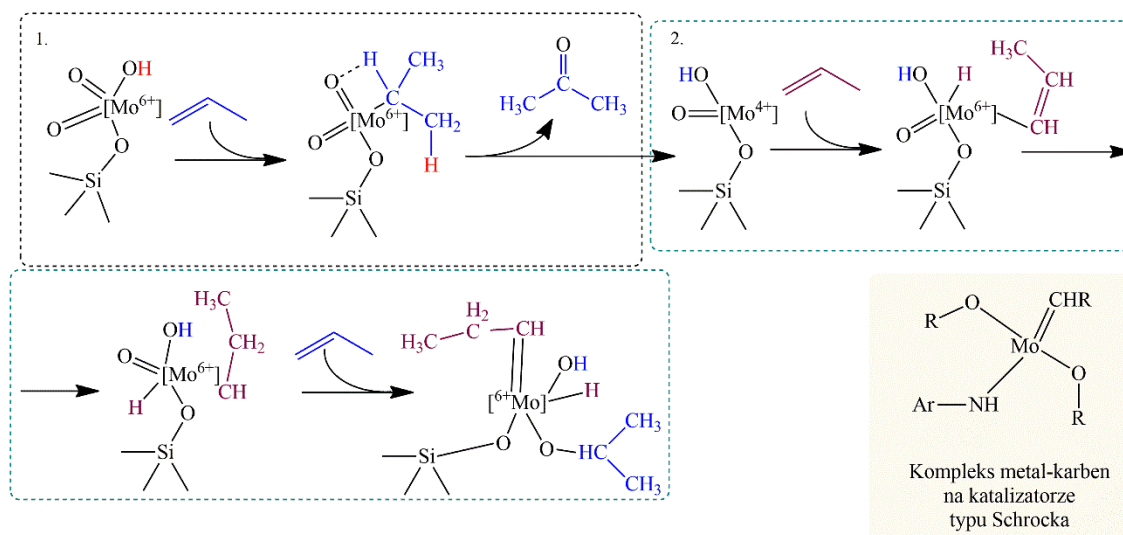
W kolejnych badaniach [105] w analogicznych warunkach chemisorbowano 1,3,5-cykloheptatrien (CHT). Chemisorpcja CHT w temperaturze pokojowej skutkuje tworzeniem powierzchniowych karbenów $\text{Mo}=\text{CH}_2$ i benzenu. Jednak, podczas testów katalitycznych nie zauważono żadnego wzrostu aktywności oraz gazowych produktów rozkładu CHT, autorzy sugerują, że CHT sorbuje się na jonach Mo^{4+} jest mniej selektywnie, tworzy się trwały

π kompleks $((\eta\text{-}1,6\text{-C}_7\text{H}_8)\text{Mo})$, który w podwyższonej temperaturze (300°C) ulega rozkładowi na produkty uboczne [105,106].

2.4.2. Generowanie centrów karbenowych *in-situ* z powstaniem tlenku izopropylowego

W pracy [81] został zaproponowany mechanizm *in-situ* generowania centrów karbenowych na katalizatorze $\text{MoO}_x/\text{SBA-15}$. MoO_x został osadzony na powierzchni SBA-15 metodą wymiany jonowej. W trakcie adsorpcji propylenu na powierzchni katalizatora zauważono powstawanie acetonu, co może być tłumaczone mechanizmem *pseudo*-Wittiga. Jednak, bazując się na badaniach kalorymetryczny i spektroskopowych, autorzy zaproponowali odmienny, dwustopniowy mechanizm (rysunek 11):

1. Przy pierwszej adsorpcji C_3H_6 na Mo-OH zachodzi redukcja Mo^{6+} do Mo^{4+} z utworzeniem przejściowego kompleksu molibden-tlen-izopropylen, który następnie ulega utleniającemu odwodornieniu do acetonu.
2. Kolejna cząsteczka propylenu adsorbując się na Mo^{4+} generuje katalitycznie aktywne centrum molibdeno-karbenowe poprzez 1,2-przesunięcie wodoru. Przewidywana struktura powierzchniowa takiego kompleksu metalalkilidenu jest podobna do wysokoaktywnych katalizatorów typu Schrocka.



Rysunek 11 Proponowany mechanizm generowania centrów $\text{Mo}=\text{karben}$ poprzez redukcję Mo^{6+} propylenem, i następnie 1,2 przesunięcie wodoru. Na podstawie [81]

2.4.3. Wysokotemperaturowa aktywacja w przepływie gazu inertnego

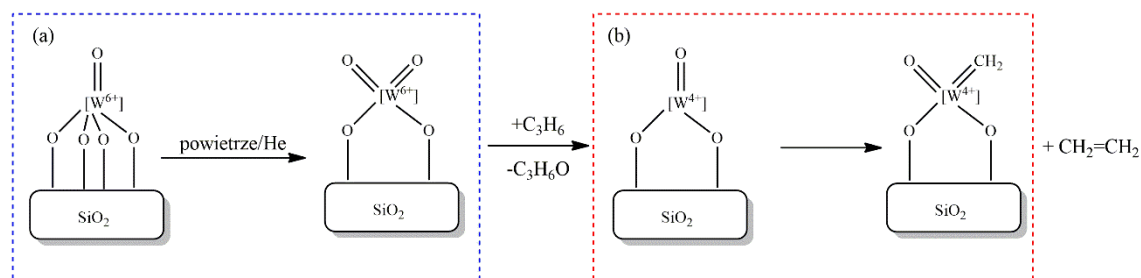
Wykazano, że wysokotemperaturowa aktywacja w przepływie gazu inertnego klasycznych katalizatorów heterogenicznych pozwala skrócić okres indukcji i uzyskać większy stopień konwersji substratu w porównaniu do katalizatorów aktywowanych w powietrzu. Na przykład,

katalizator WO_3/SiO_2 po aktywacji w temperaturach 550, 600, 640 i 680°C poddano reakcji metatezy propylenu w temperaturze 400°C. Zaobserwowano liniową zależność między aktywnością reakcji metatezy a temperaturą aktywacji, a katalizator aktywowany w 680°C nie wykazywał okresu indukcji a stopień konwersji zbliżał się do wartości równowagowej. Takie zachowanie katalizatora, autorzy interpretują desorpcją tlenu i grup hydroksylowych związanych z nośnikiem katalizatora, jony wolframu stają się bardziej wyeksponowane część z których ulega redukcji co w konsekwencji faworyzuje generowanie centrów karbenowych [87].

Przykładowo, 20% mas. WO_3/SiO_2 aktywowany w azocie w zakresie temperatur 500-650°C zbadano w metatezie propylenu w temperaturze 500°C [86]. Poprawę aktywności katalitycznej zaobserwowano do temperatury aktywacji 600°C, wyższa temperatura nie wniosła poprawy do aktywności katalitycznej. Widma EPR nieredukowanego katalizatora pokazały wąski intensywny sygnał, który pochodzi od niestechiometrycznej formy WO_x . Aby ustalić, czy WO_3 redukuje się do formy niestechiometrycznej $\text{WO}_{2,9}$ w trakcie okresu indukcji [107,108], przeprowadzono dwie serie eksperymentów: aktywacja katalizatora w temperaturze 600°C w przepływie powietrza oraz w przepływie wodoru. Reakcję metatezy przeprowadzono w temperaturze 550°C. W okresie indukcji badania IR dowiodły obecności pasm charakterystycznych dla acetonu i aldehydu octowego, przy czym w przypadku katalizatora zredukowanego wodorem intensywność pasm acetonu była znacznie mniejsza. Zregenerowany katalizator (600°C w N_2 i 3% O_2 po czym, a następnie w powietrzu) przewrócił swoją aktywność katalityczną i wykazał krótszy okres indukcji. Ponadto wykazano, że pasmo EPR $\text{WO}_{2,9}$ jest intensywniejsze, co świadczy o tym, że część zredukowanego WO_x jest stabilna i nie ulega utlenieniu podczas regeneracji.

Aktywacja wysokotemperaturowa katalizatora wolframowego była również podjęta w pracy [109]. W badaniach użyto katalizator w którym tlenek wolframu został naniesiony na powierzchnię uporządkowanej mezoporowatej krzemionki typu SBA-15 dwoma metodami – metodą pierwszej wilgotności (IWI) i wymianą jonową (IE). Po aktywacji w powietrzu i helu (600°C), aktywność w reakcji metatezy propylenu zbadano w temperaturze 420°C. Zaobserwowano, że niezależnie od metody osadzenia fazy aktywnej na powierzchni nośnika, katalizator aktywowany w powietrzu wolniej osiąga stan stacjonarny, jego aktywność w stanie stacjonarnym była dwa razy mniejsza niż w przypadku aktywacji w helu. Dodatkowo, okresowi indukcji katalizatora aktywowanego w powietrzu towarzyszy powstanie acetonu, szybkość tworzenia się którego jest najwyższa na samym początku okresu indukcji, a najmniejsza blisko wzrostowi aktywności w reakcji metatezy. Tworzenie się acetonu autorzy

przypisali redukcji części formy di-okso W^{6+} do formy mono-okso W^{4+} . Bazując się na widmach XANES autorzy sugerują, że podczas wysokotemperaturowej aktywacji katalizatorów, struktury mono-okso ulegają przekształceniu do struktury di-okso, po czym te ostatnie ulegają redukcji do W^{4+} w kontakcie z propylenem (w przypadku katalizatorów aktywowanych w przepływie powietrza) z wytworzeniem acetonu (rysunek 12). Przy dalszym kontakcie katalizatora z propylenem, zredukowane struktury tworzą kompleksy karbenowe – centra aktywne w reakcji metatezy propylenu.



Rysunek 12 Mechanizm przekształceń struktur mono-okso do di-okso podczas wysokotemperaturowej aktywacji w strumieniu powietrza/helu i ich redukcja (a) oraz tworzenie się centrów karbenowych przy kontakcie zredukowanych form W^{4+} z propylenem (b). Na podstawie [109].

W serii prac [110–112] badano wpływ temperatury aktywacji na katalizatory $nMoO_3/\gamma-Al_2O_3$ i $nWO_3/\gamma-Al_2O_3$. Aktywację w argonie prowadzono w zakresie temperatur 600–900°C. Widma XPS i EPR dowiodły częściowej redukcji Mo z 6+ do 4+ stopnia utlenienia w przypadku aktywacji w 700°C, a także do 5, 2 i 0–formy, nie biorące udziału w reakcji metatezy propylenu. Na podstawie badań EPR oszacowano udział $Mo^{5+} \geq 10\%$ w aktywowanych próbkach [112]. W przypadku katalizatora wolframowego, również zachodzi redukcja z 6+ stopnia utlenienia na 4+ i 5+ [110]. Reakcja metatezy, w obecności badanych katalizatorów, była przeprowadzona w temperaturze 200°C (dla $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$) i 300°C (dla $WO_3/\gamma-Al_2O_3$). Zaobserwowano, że „optymalną” temperaturą aktywacji w Ar jest w zakresie 650–870°C, a szybkość reakcji odniesiona do liczby centrów aktywnych (TOF) zmniejszała się wraz ze wzrostem stężenia MoO_3 lub WO_3 na nośniku. Nie zaobserwowano okresu indukcji, jednak na katalizatorach o wysokich zawartościach Mo i W obserwuje się utratę aktywności katalitycznej. Na pozór dobrą początkową aktywność katalizatorów można wyjaśnić wysokimi temperaturami aktywacji — osadzone Mo i W na powierzchni nośnika uległy sublimacji, a nośniki $\gamma-Al_2O_3$ – degradacji. Redukcja wodorem zwiększyła aktywność katalizatorów, jednak tylko aktywowanych w zakresie temperatur do 627°C. Obecnie, w literaturze, autorzy publikacji jako optymalną temperaturę aktywacji podają temperaturę nie przekraczającą 600°C [62,83].

Na aktywność katalityczną reakcji metatezy olefin prowadzonej na aktywowanych w wysokiej temperaturze katalizatorach mają istotny wpływ właściwości nośnika. W pracy [113] zbadano wpływ kwasowości nośnika molibdenowego katalizatora na jego aktywność w reakcji metatezy. Zsyntezowane preparaty molibdenowe osadzono na powierzchni γ - Al_2O_3 , SiO_2 oraz SiO_2 - Al_2O_3 . Kwasowość katalizatorów zwiększała się w szeregu: $\text{SiO}_2 < \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{SiO}_2$ - Al_2O_3 . Po dwugodzinowej aktywacji w argonie w 600°C , przeprowadzono reakcję metatezę propylenu w 30°C , katalizatory osadzone na Al_2O_3 i SiO_2 - Al_2O_3 okazały się bardzo selektywne, a jedyne zaobserwowane produkty to etylen, trans-2-buten i cis-2-buten. Najwyższy początkowy stopień konwersji propylenu uzyskano na $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ - Al_2O_3 , jednak podobnie do $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ szybko uległ dezaktywacji. Układy te charakteryzowały się również większą skłonnością do dezaktywacji wraz ze wzrostem zawartości Mo. Z kolei, katalizator $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ tracił aktywność wolniej, a także przy zawartości $\geq 0,6\text{Mo}/\text{nm}^2$ charakteryzował się najwyższą aktywnością w grupie badanych katalizatorów. Taki efekt może być związany z większą pojemnością powierzchniową Al_2O_3 w porównaniu z SiO_2 . Podobne zachowanie w aktywności katalitycznej zaobserwowano na katalizatorach renowych. Układ $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2$ - Al_2O_3 przy niższych zawartościach Re_2O_7 (ok. 3% mas. Re_2O_7 [114]) jest bardziej aktywny w reakcji metatezy niż odpowiadający mu katalizator renowy osadzony na Al_2O_3 [83,115]. Lepsza aktywność katalizatora osadzonego na SiO_2 - Al_2O_3 może być tłumaczona większą kwasowością nośnika SiO_2 - Al_2O_3 w porównaniu z Al_2O_3 . Na powierzchni nośnika SiO_2 - Al_2O_3 istnieje dwa rodzaje grup —OH [116], przy czym jeden z nich to grupy mostkowe łączące Si—Al , jednocześnie na nośniku nie ma centrów zasadowych [117]. Powyższe sugeruje, wraz ze wzrostem zawartości Re na powierzchni ren podstawia się w miejscu kwasowych grup —OH , tym samym na powierzchni powstają jony renu które są mocno elektronodeficytowe [115,118]. W wyniku tego tworzą się prekursorzy centrów aktywnych metatezy. Mimo tego, że katalizatory molibdenowe są bardziej skomplikowane niż renowe, różnice w aktywności układów $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ - Al_2O_3 oraz $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ mogą być tłumaczone podobnie jak dla renowych analogów. Lokalna struktura centrów molibdenowych i kwasowo-zasadowe właściwości nośnika wpływają na aktywność katalizatora molibdenowego.

2.4.4. Wysokotemperaturowa aktywacja katalizatorów w atmosferze węglowodorów

Aktywacja katalizatorów w atmosferze olefin w porównaniu z aktywacją w atmosferze gazu obojętnego zwiększa aktywność w reakcji metatezy olefin o kilka rzędów wielkości.

Ding i inni [119] przedstawili sposób aktywacji katalizatorów $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ i WO_3/SiO_2 , uzyskanych metodą „pierwszej wilgotności”, w atmosferze propylenu w wysokich

temperaturach. Molibdenowy katalizator był aktywowany przez 30min w strumieniu rozcieńczonym propylenem (4/96 % obj. C_3H_6/N_2) w temperaturze 550°C. W przypadku katalizatora wolframowego, po aktywacji w 550°C propylenem zwiększono temperaturę do 700°C (w tej samej atmosferze) i utrzymywano w niej kolejne 30 minut. Aktywację katalizatora zakańczano przedmuchiowaniem N_2 przez 10min i schładzano układ do reakcji metatezy propylenu (20°C dla MoO_3/SiO_2 i 250°C dla WO_3/SiO_2). Taka procedura aktywacji katalizatora pozwoliła przybliżyć się do wartości równowagowego stopnia konwersji propylenu (wg autorów ~42 % dla $T=20^\circ C$). W trakcie reakcji badacze zidentyfikowali wyłącznie etylen i 2-buteny (stosunek molowy ~1), a produkty izomeryzacji nie przekraczali 0,5% selektywności. Wartości TON były 2-3 rzędy większe w porównaniu z katalizatorami aktywowanymi w gazach inertnych, natomiast wartości tych katalizatorów są zbliżone do najbardziej aktywnych heterogenicznych katalizatorów o zdefiniowanej strukturze otrzymywanych na bazie metaloorganicznych kompleksów (SOMC - Surface organometallic chemistry) „zaszczepionych” na powierzchni nośnika [120,121]. Wykazano, że w kilku cyklach zdezaktywowane katalizatory odzyskiwały powtórnie początkową aktywność po regeneracji w gazie inertnym (550°C dla MoO_3 i 700°C - WO_3). Badając wpływ procedury aktywacji na mechanizm powstawania centrów alkilidenowych zastosowano temperaturowo-programowaną reakcję powierzchniową (TPRS). Badania TPRS pokazały, że w trakcie wzrostu temperatury w przepływie propylenu w okolicach 500°C na MoO_3 i 600°C na WO_3 zaczynają powstawać CO , CH_4 i H_2 . Obserwacje te popierają mechanizm *pseudo*-Wittiga, w którym powstaje niestabilny związek karbonylowy, który w wysokich temperaturach rozkłada się na wyżej wymienione związki. Dalsze podniesienie temperatury skutkowało powstaniem benzenu i etylenu, co jest podobne do okresu indukcji w reakcji aromatyzacji metanu. Do oznaczenia liczby aktywnych centrów Mo powstałych na powierzchni aktywowanego MoO_3/SiO_2 autorzy zastosowali metodę znakowania izotopowego, podobnie do eksperymentu Chauvin’a i Commereuc’a [91]. Seria MoO_3/SiO_2 o różnej zawartości MoO_3 po aktywacji w propylenie i ustaleniu się stanu stacjonarnego w reakcji metatezy propylenu została dokładnie przedmuchana N_2 , po czym próbki miareczkowano $^{13}CH_2=^{13}CH_2$. Analiza GC-MS wykryła produkty $^{13}CH_2=CH_2$ i $^{13}CH_2=CH-CH_3$. Z serii eksperymentów ustalono, że najwięcej aktywnego Mo powstało w próbce o najniższej zawartości MoO_3 na powierzchni nośnika, a także, że próbka nie aktywowana propylenem wykazała się zerową zawartością aktywnego Mo na swojej powierzchni (tabela 2).

Tabela 2 Wynik oznaczania miejsc aktywnych za pomocą miareczkowania izotopowego [119]

Zawartość MoO ₃ (% mas.)	Dyspersja Mo na nośniku (na nm ²)	¹³ CH ₂ =CH ₂ (mmol)	¹³ CH ₂ =CH-CH ₃ (mmol)	Aktywna forma Mo (%)
1,4	0,06	6,7 x 10 ⁻⁴	2,6 x 10 ⁻³	10,9
2,8	0,1	1,1 x 10 ⁻³	2,3 x 10 ⁻³	8,6
6,7	0,4	1,4 x 10 ⁻³	2,5 x 10 ⁻³	4,2
12,6	0,8	1,7 x 10 ⁻³	3,8 x 10 ⁻³	3,2
20,1	2,6	1,8 x 10 ⁻³	3,4 x 10 ⁻³	1,9
30,2	8,5	1,1 x 10 ⁻³	1,8 x 10 ⁻³	0,7
6,7 ^a	0,4	0,0	0,0	0,0

^a Katalizator aktywowany w temperaturze 550°C, w przepływie N₂ bez aktywacji propylenem

Efektywną metodę aktywacji katalizatora MoO₃/SBA-1 przedstawiono w publikacji [122]. Serię katalizatorów o różnej zawartości $x\text{MoO}_3$ ($x=1,3,5,10$ i 20% mas.) na mezoporowatym nośniku krzemionkowym typu SBA-1 aktywowano w przepływie CH₄ przez 30 min w 700°C. Z przetestowanej serii materiałów najwyższą wartością aktywności specyficznej charakteryzował się próbek 20MoO₃/SBA-1. Wartości TOF liczone na całkowitą zawartość Mo maleje wraz ze wzrostem zawartości MoO₃ na nośniku, co potwierdza to, że zdyspergowane formy Mo są prekursorami miejsc aktywnych w reakcji metatezy. Próbek 20MoO₃ również została przetestowana pod kątem wpływu temperatury aktywacji (550-700°C) i gazu aktywującego -argon, metan, etylen, propylen i wodór. Aktywacja wodorem w temperaturach 550-650°C w porównaniu z aktywacją w Ar nie poprawiła aktywności katalizatora. Węglowodory, natomiast, znacząco poprawili aktywność katalityczną 20MoO₃/SBA-1 w reakcji metatezy propylenu w 50°C, konwersja propylenu jest podobna do wartości uzyskanych w przypadku aktywacji MoO₃/SiO₂ propylenem [119]. Wpływ CH₄ na aktywność 20MoO₃/SBA-1 w reakcji metatezy propylenu był zbadany techniką TPRS. Katalizator był ogrzewany w atmosferze CH₄ do temperatury 800°C. Analiza GC pokazała, że pierwsze oddziaływania katalizatora z CH₄ zaczęły się w okolicach 400°C i do 600°C, jedynym obserwowanym produktem był CO₂. W zakresie 600-700°C powstawały dodatkowo CO i H₂, maksymalna produkcja H₂ i CO miała miejsce w okolicach 700°C, tymczasem CO₂ całkowicie zniknęło. Od 700 do 800°C, generowanie H₂ i CO zaczęło się zmniejszać, natomiast zaczęły się stopniowo pojawiać się benzen i etylen-zachowanie podobne do okresu indukcji aromatyzacji metanu -analogicznie jak w przypadku [119]. W trakcie okresu indukcji reakcji aromatyzacji metanu pierwszym etapem jest redukcja Mo⁶⁺ metanem i następcze nawęglanie do węglików MoC_x i tlenowęglików MoC_xO_y [123]. w kolejnym etapie powstają CO, H₂ i C₂H₄.

Biorąc powyższe pod uwagę autorzy sugerują, że w pierwszym etapie eksperymentu TPRS 20MoO₃/SBA-1 metanem zachodzi redukcja Mo⁶⁺, a generowanie H₂ i CO jest związane z powstawaniem węglików MoC_x i tlenowęglików molibdenu MoC_xO_y. Te formy potrzebne do in-situ tworzenia się etylenu, w obecności którego mogą generować się centra metalo-karbenowe, zgodnie z zaproponowanym mechanizmem w artykule [119]. Jedyną nieścisłością w tym przypadku jest nieobecność związków karbonylowych, które mogłyby się rozłożyć na CO i H₂, ponieważ nie są stabilne w wysokich temperaturach. Zaobserwowane zachowanie oddziaływania metanu z 20MoO₃/SBA-1 w trakcie eksperymentu TPRS może sugerować, że centra metalo-karbenowe mogą również powstawać w wyniku uwodornienia MoC_x i MoC_xO_y.

3. Część eksperymentalna

3.1. Synteza katalizatorów $n\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$

Serię katalizatorów $n\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ zawierających 3, 5, 10 i 20% mas. MoO_3 zsyntezowano metodą impregnacji „pierwszej wilgotności” (ang. *incipient wetness*), używając prekursora heptamolibdenianu amonu $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (98,7 % Polskie Odczynniki Chemiczne). Wodne roztwory heptamolibdenianu amonu sporządzono tak, aby otrzymać 3, 5, 10 i 20% wag. całkowitej zawartości MoO_3 w końcowych katalizatorach. Jako nośnik użyto komercyjną krzemionkę SiO_2 (Sigma-Aldrich). Przed impregnacją, nośnik był suszony w temperaturze 120°C przez 8h. Każdorazowo 1g wysuszonej SiO_2 impregnowano 1cm^3 wodnego roztworu $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, po czym zostawiono do suszenia w temperaturze pokojowej przez noc, następnie suszono w 120°C przez 5h, a na koniec kalcynowano w 550°C przez 6h w przepływie powietrza. Skalcynowane katalizatory pastylkowano i frakcjonowano celem uzyskania frakcji o rozmiarze 0,2-0,3 mm używanej w testach katalitycznych. Katalizatory oznaczono $3\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, $10\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, $20\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, gdzie 3,5,10 lub 20 odpowiada udziałowi masowemu MoO_3 na powierzchni SiO_2 .

3.2. Synteza katalizatorów $5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Syntezę tlenkowego katalizatora $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ prowadzono metodą „pierwszej wilgotności” używając wodnego roztworu azotanu chromu $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (Acros Organics 99%) jako prekursora fazy aktywnej. Roztwór przygotowano rozpuszczając odpowiednią ilość soli $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ w wodzie dejonizowanej tak, aby docelową zawartością Cr_2O_3 było 5%mas na powierzchni nośnika. Jako nośnik użyto komercyjną krzemionkę SiO_2 . Przed impregnacją, nośnik był suszony w temperaturze 120°C przez 8h. Każdorazowo 1g wysuszonej SiO_2 impregnowano 1cm^3 wodnego roztworu $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, po czym zostawiono do suszenia w temperaturze pokojowej przez noc, następnie suszono w 120°C przez 5h, a na koniec kalcynowano w 550°C przez 6h w przepływie powietrza. Skalcynowany katalizator pastylkowano i frakcjonowano celem uzyskania frakcji o rozmiarze 0,2-0,3 mm używanej w testach katalitycznych. Katalizator oznaczono $5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

3.3. Synteza $5\text{MoO}_3/\text{SBA-1}$

- Synteza nośnika SBA-1 (SiSBA-1)

Mezoporowaty nośnik SBA-1 zsyntezowano zgodnie z procedurą opisaną w artykule [124]. Jako organiczny szablon mezoporowatego nośnika krzemionkowego SBA-1 użyto bromku

heksadecylotrietyloamoniowego (BrHDTEA), który został zsyntezowany wg poniższej procedury. W okrągłodennym reaktorze umieszczono bezwodny alkohol etylowy (99,8% Polskie Odczynniki Chemiczne), w którym rozpuszczono równomolowe ilości bromku heksadecylowego (97% Aldrich) i trietyloaminy (99,8% Polskie Odczynniki Chemiczne). Mieszaninę ogrzano do temperatury wrzenia i utrzymywano w tej temperaturze pod chłodnicą zwrotną przez 72 godziny. Po tym czasie, mieszaninę reakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej, przemyto roztworem 30cm³ chloroformu o 150cm³ bezwodnego alkoholu etylowego, po czym przepłukano dodatkowo roztworem 1200cm³ octanu etylu (95% Stanlab). Rozpuszczalniki odparowano na wyparce obrotowej, a pozostały osad wysuszono w temperaturze pokojowej.

Jako źródło krzemionki użyto tetraetoksylanu (TEOS). 10g szablonu (BrHDTEA) rozpuszczono w roztworze 566 cm³ stężonego HCl (35–38% Chempur) i 1157cm³ podwójnie destylowanej wody, całość ochłodzono do temperatury 0°C. Następnie do schłodzonej mieszaniny wkroplono 27,9cm³ TEOS. Syntezę prowadzono przez 6h intensywnie mieszając (400rpm). Po tym czasie, mieszaninę ogrzano do 100°C i utrzymywano w tej temperaturze przez 1h. Otrzymany osad zawierający mezoporowatą krzemionkę odfiltrowano w warunkach temperatury pokojowej przez 12h. Osad kalcynowano przez 10h w 550°C z narostem temperaturowym 1°Cmin⁻¹.

- Synteza nośników AISBA-1

Serię dotowanych glinem katalizatorów AISBA-1 zsyntezowano modyfikując zsyntezowane nośniki amoniową solą heksafluoroglinu ((NH₄)₃AlF₆ (95%, Acros Organics) wg artykułu [125]. SBA-1 zawieszono w podwójnie destylowanej wodzie, po czym zawiesinę zalkalizowano do pH=9,3 kilkoma kroplami 25% roztworu amoniaku, a następnie wkraplano 0,02M roztwór (NH₄)₃AlF₆ przez 4h przy intensywnym mieszanii. Po dodaniu źródła glinu, zawiesinę mieszano przez kolejne 18h, po czym osad odfiltrowano, przemyto wodą dejonizowaną i wysuszono w temperaturze pokojowej przez 12h. Uzyskany materiał kalcynowano przez 10h w temperaturze 550°C z narostem temperaturowym 1°Cmin⁻¹. Objętość roztworów dobrano tak, aby otrzymać końcowe nośniki o modułach odpowiednio Si/Al =5,15 lub 30. Uzyskane nośniki nazwano AISBA-1(x), gdzie x = 5, 15 i 30 odpowiada stosunkowi Si/Al w mieszaninie reakcyjnej użytej do modyfikacji SBA-1.

Katalizatory 5MoO₃/SiSBA-1 i 5MoO₃/AISBA-1 zsyntezowano metodą impregnacji „pierwszej wilgotności” używając prekursora heptamolibdenianu amonu (NH₄)₆Mo₇O₂₄ (99,98% Merck). Przed impregnacją wszystkie nośniki były suszone w 120°C przez 12h.

Każdorazowo, 1g nośnika (SiSBA-1 lub AlSBA-1) impregnowano 4 cm³ wodnego roztworu (NH₄)₆Mo₇O₂₄ o takim stężeniu, aby końcowa zawartość MoO₃ na powierzchni nośników odpowiadała 5%. Zaimpregnowane katalizatory były suszone w temperaturze pokojowej przez noc, a później przez 6h w 120°C. ostatecznie, katalizatory kalcynowano w 650°C przez 6h. katalizator 5MoO₃/SiSBA-1, które były aktywowane w przepływie gazów redukujących (CO, H₂, C₂H₆ lub C₃H₈) były kalcynowane w 600°C przez 6h. Katalizatory po obróbce termicznej pastylkowano i frakcjonowano celem uzyskania frakcji o uziarnieniu 0,2-0,3 mm używanej w testach katalitycznych. Katalizatory oznaczono 5MoO₃/SiSBA-1, 5MoO₃/AlSBA-1(30), 5MoO₃/AlSBA-1(15) and 5MoO₃/AlSBA-1(5), gdzie 5 odpowiada udziałowi masowemu MoO₃ na powierzchni SiO₂, a (x) -stosunek atomowy Si/Al w mieszaninie reakcyjnej, użytej do modyfikacji po syntezie SiSBA-1.

3.4. Badania katalityczne

Reakcję metatezy propylenu prowadzono w przepływowym mikroreaktorze stalowym (SS316, śr. wew. 9,1mm). Stosowane w badaniach gazy były dodatkowo osuszane i odtleniane (propylen, Linde Gaz Polska 99,95% obj.,- Agilent OT3-2; gaz inertny-argon, Linde Gaz Polska 99,996% obj., - RMSH2). Do każdego eksperymentu użyto 0,2g próbki katalizatora (uziarnienie 0,2-0,3mm). Nadciśnienie panujące w układzie wynosiło 0,2-0,4 atm.

3.4.1. nMoO₃/SiO₂

Próbkę katalizatora ogrzewano w przepływie gazu inertnego ($V_{Ar}=45\text{cm}^3\text{min}^{-1}$) do temperatury aktywacji (550, 600, 650 lub 700°C) i po ustabilizowaniu się temperatury (ok. 30min) rozpoczynano procedurę aktywacji.

3.4.1.1. Aktywacja w strumieniu gazu inertnego (argon)

Próbkę katalizatora aktywowano w strumieniu argonu dodatkowo osuszonego i odtlenionego. Każdorazowo próbkę katalizatora ogrzewano do temperatury 550, 600, 650 lub 700°C w strumieniu argonu ($V_{Ar}=45\text{cm}^3\text{min}^{-1}$) przez 30, 60 lub 120 min, po czym na kolejne 15 min. Po tym czasie, w strumieniu argonu złożę katalizatora schładzano do temperatury 50°C. Po stabilizacji temperatury rozpoczynano pomiary właściwości katalitycznych w reakcji metatezy propylenu ((3.4.1.4). Metateza propylenu).

3.4.1.2. Aktywacja w strumieniu etanu

Aktywację prowadzono w strumieniu etanu rozcieńczonego argonem. Próbkę katalizatora ogrzewano w strumieniu mieszanki o składzie 5 cm³min⁻¹ etanu (Linde Gaz Polska, 99,95%

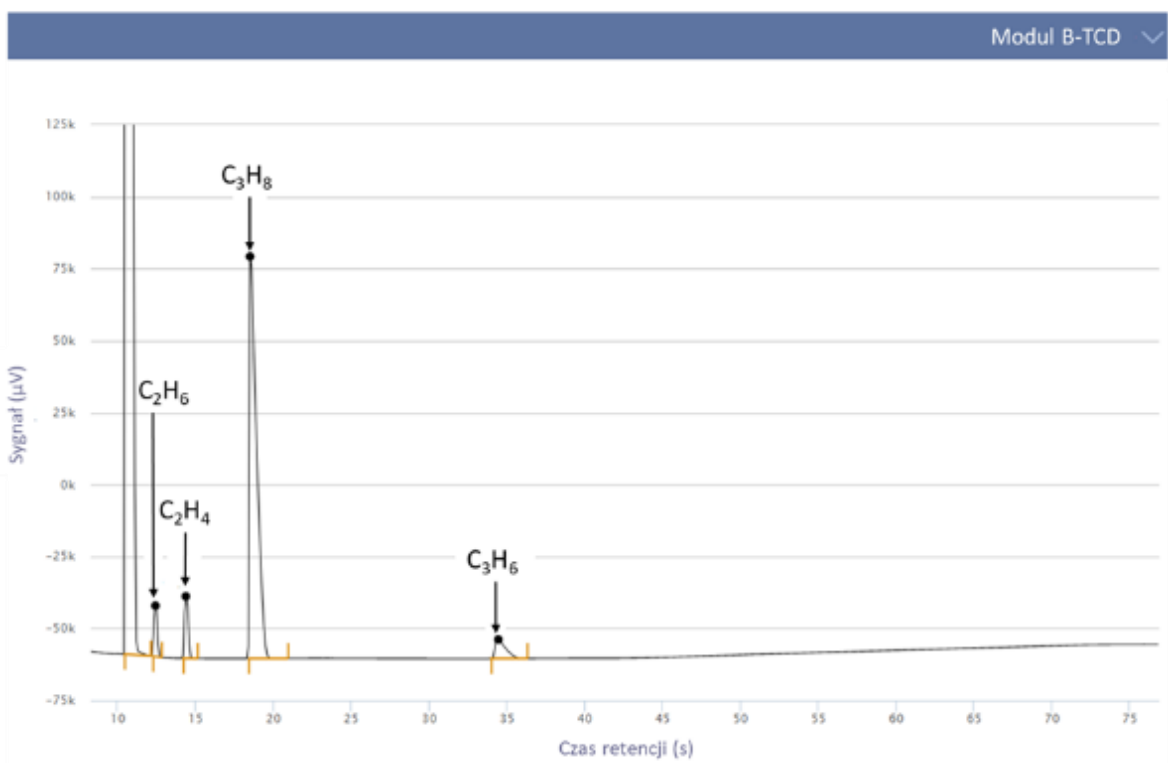
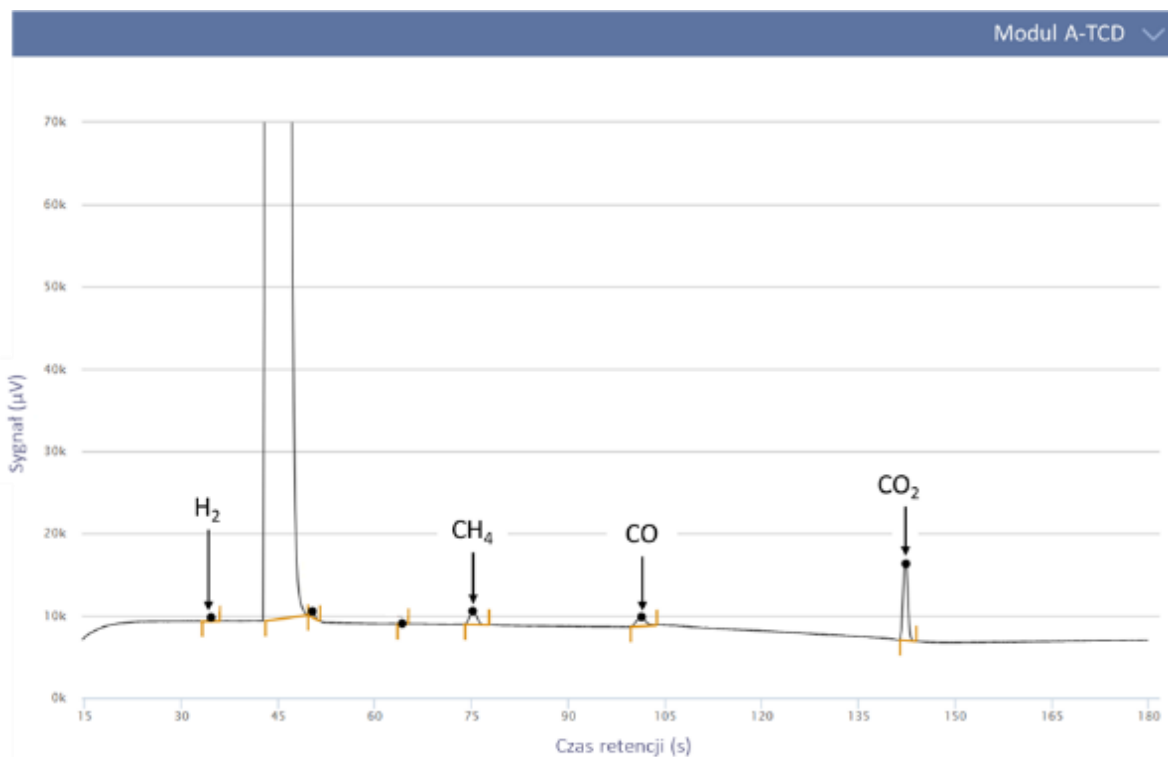
obj.) i $45 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ argonu przez 1, 2 5, 10, 15, 30, 60 lub 120 min. Aktywacje prowadzono w temperaturach 600, 650 i 700°C . Po aktywacji złoże katalizatora przedmuchiowano w strumieniu argonu $45 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (wyłączając przepływ etanu) przez 15 min, po czym schłodzono do temperatury reakcji metatezy propylenu (50°C).

3.4.1.3. Aktywacja w strumieniu propanu

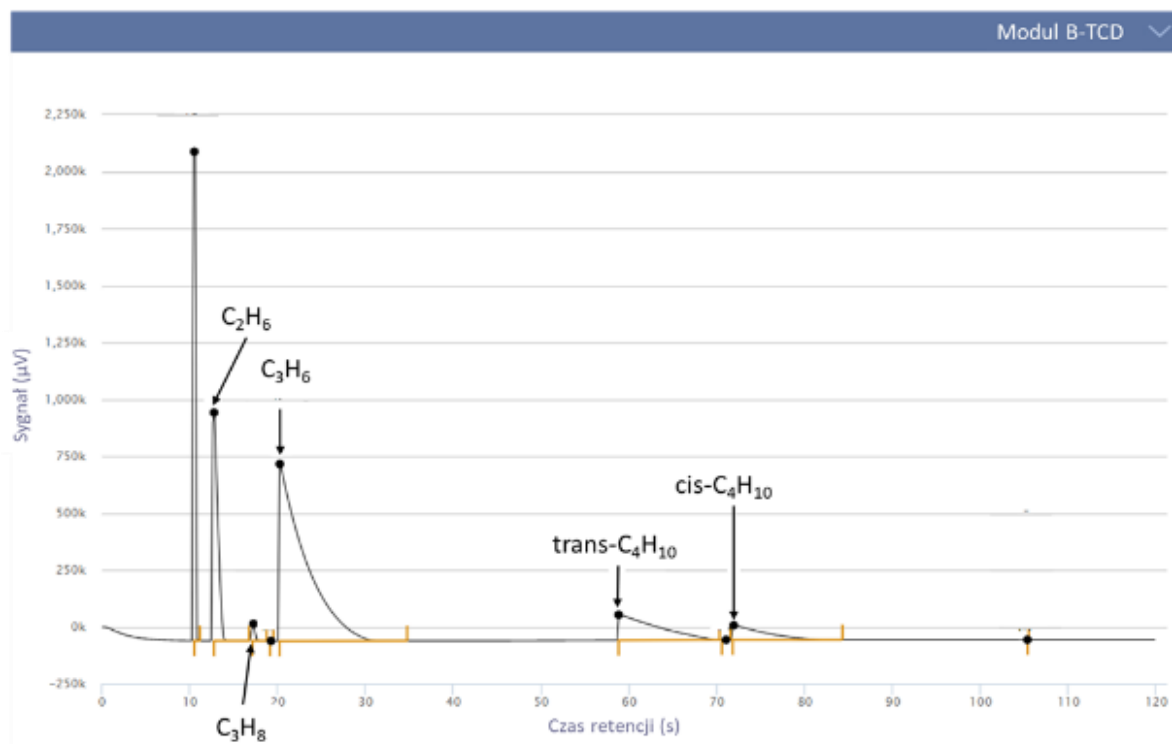
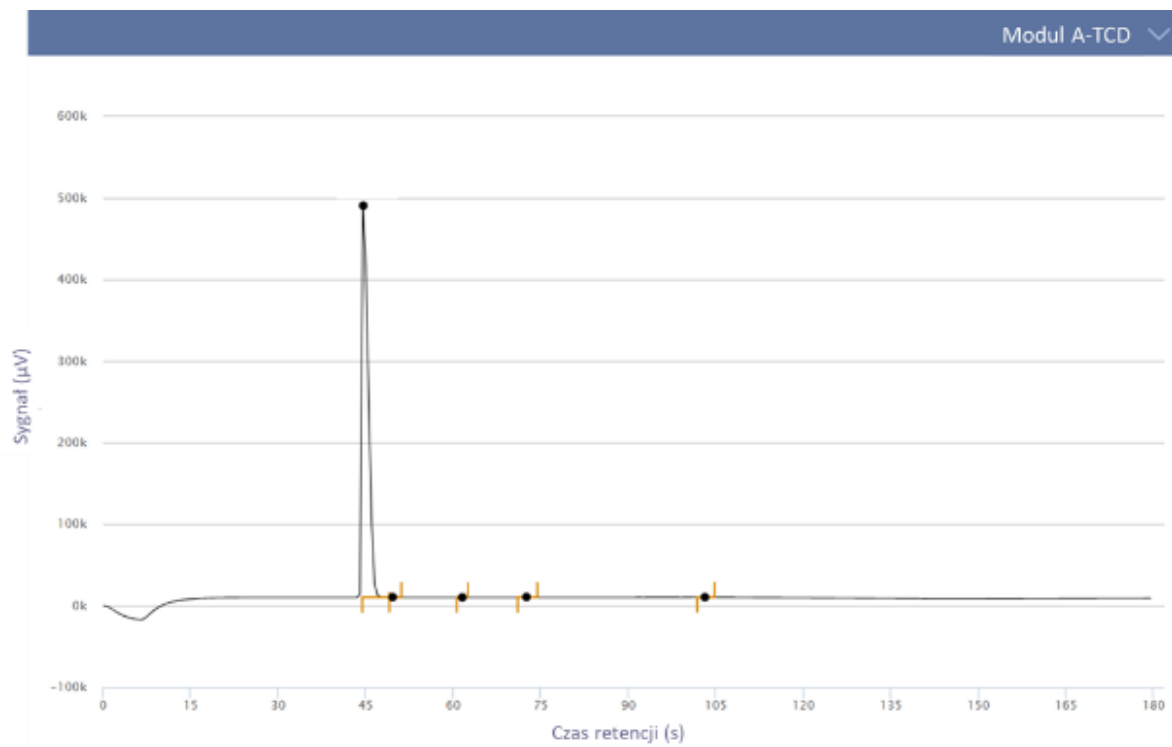
Aktywację prowadzono w strumieniu propanu rozcieńczonego argonem. Próbkę katalizatora ogrzewano w strumieniu mieszanki o składzie $5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ propanu (Linde Gaz Polska, czystość 99,95 % obj.) i $45 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ argonu przez 1, 2 5, 10, 15, 30, 60 lub 120 min. W przypadku aktywacji w przepływie propanu jako temperatury aktywacji wybrano 550, 600 i 650°C . Po aktywacji złoże katalizatora przedmuchiowano w strumieniu argonu $45 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (wyłączając przepływ propanu) przez 15min, po czym schłodzono do temperatury reakcji metatezy propylenu (50°C).

W trakcie prowadzenia procedury aktywacji, sprawdzono zdolność katalizatora molibdenowego do katalizowania reakcji odwodornienia niższych alkanów (etanu-EDH, propanu-PDH). Początkowy stopień konwersji alkanów i selektywność do odpowiednich alkenów mierzono po 5 min od rozpoczęcia procedury aktywacji („podania” mieszanki argon/alkan na katalizator). W przypadku procedur 1 oraz 2 minutowych, aktywność mierzono odpowiednio po 1 i 2 minutach od startu. Właściwości katalityczne monitorowano za pomocą chromatografu gazowego Inficon Micro GC Fusion podłączonego on-line z reaktora. Chromatograf wyposażony w dwa moduły – A. kolumna pakowana sitami 5A -do separacji H_2 , Ar, CH_4 i CO oraz B. kolumna PLOT Q-do separacji węglowodorów. Oba moduły są niezależnie połączone z dozownikami gazów i detektorami mikro TCD. Temperatura kolumny:

- A. 40°C (100s) \rightarrow 2°C s^{-1} \rightarrow 120°C (5s) \rightarrow 2°C s^{-1} \rightarrow 60°C (5s);
- B. 70°C (40s) \rightarrow 30°C s^{-1} \rightarrow 100°C (50s).



Rysunek 13 Przykładowy chromatogram uzyskany po reakcji odwodornienia propanu



Rysunek 14 Przykładowy chromatogram uzyskany po reakcji metatezy propylenu

3.4.1.4. Metateza propylenu

Reakcję metatezę propylenu (Linde Gaz Polska, 99,95% obj.) prowadzono w temperaturze 50°C, przez 60 min. Stopień konwersji propylenu uzyskano po 5 min od rozpoczęcia reakcji. Objętościowe natężenie propylenu wynosiło $47\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ oraz $5\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ argonu. Nieprzereagowane substraty i powstające produkty analizowano za pomocą chromatografu gazowego jak opisano wyżej.

3.4.1.5. Praca w cyklach i regeneracja

Stabilność katalizatora w cyklach aktywacja-metateza-regeneracja była prowadzona w następującej sekwencji:

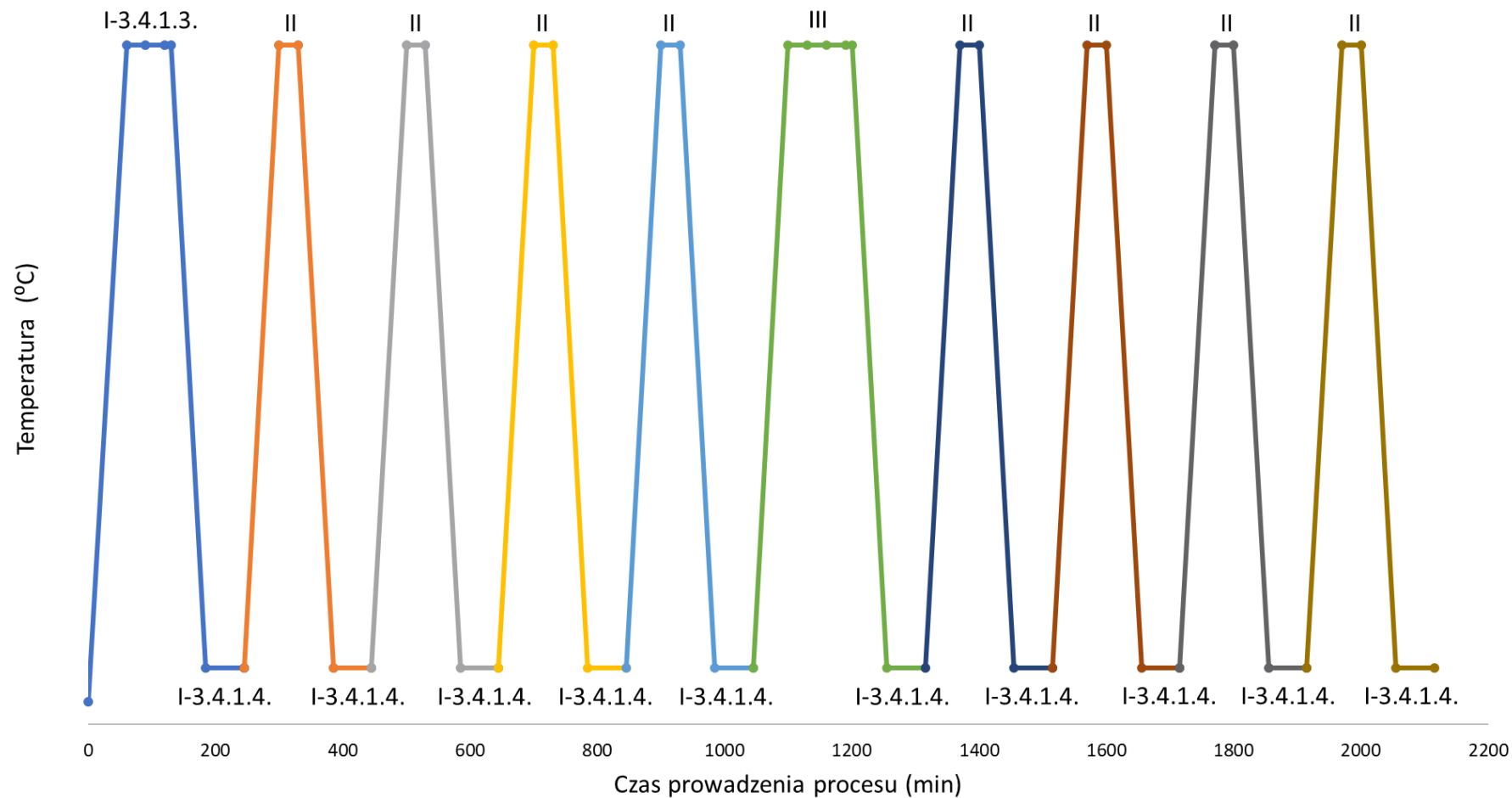
- I. Aktywację prowadzono w strumieniu propanu w $T=600^\circ\text{C}$ przez 30min (zgodnie z punktem 3.4.1.3.), następnie obniżono temperaturę do 50°C i przeprowadzono reakcję metatezy propylenu przez 60 min (jak opisano w punkcie 3.4.1.4.).
- II. Złoże katalizatora ogrzano w przepływie argonu do $T=600^\circ\text{C}$, po osiągnięciu tej temperatury utrzymywano przez kolejne 30 min. Po tym etapie, temperaturę obniżono do 50°C i przeprowadzono reakcję metatezy propylenu.

Krok II. do utraty aktywności katalitycznej (4 razy).

- III. Po przeprowadzeniu reakcji metatezy propylenu, złoże ogrzano do 600°C w przepływie argonu. Po osiągnięciu tej temperatury Ar zastąpiono powietrzem ($V=50\text{cm}^3\text{min}^{-1}$) na 30min, po czym wykonano procedurę aktywacji propanem, jak opisano w punkcie II. Po aktywacji propanem temperaturę obniżono do 50°C i przeprowadzono reakcję metatezy propylenu.

Krok II. do utraty aktywności katalitycznej (4 razy).

Sekwencje czasowe i temperaturowe pracy w cyklach i regenerację przedstawiono na rysunku 15.



Rysunek 15 Procedura aktywacji, pracy w cyklach i regeneracji katalizatora $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, gdzie I-3.4.1.3. procedura aktywacji, I-3.4.1.4. reakcja metatezy; II. praca w cyklach, III. regeneracja katalizatora

3.4.1.6. Badanie wpływu zanieczyszczenia surowca

Wpływ powietrza na dezaktywację katalizatora po wysokotemperaturowej aktywacji w węglowodorach zbadano w następujący sposób:

Po aktywacji w przepływie etanu (650°C, 2 min) lub propanu (600°C, 30 min) złoże katalizatora ochłodzono do 50°C w przepływie Ar. Po ustaleniu się temperatury przepływ Ar zastąpiono $2\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ powietrza na 1 min. Po tym czasie, zastąpiono powietrze propylenem i wykonano pomiary w reakcji metatezy propylenu według procedury opisanej powyżej.

3.4.2. $5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ w reakcji odwodornienia etanu

Reakcję odwodornienia etanu przeprowadzono w temperaturze 550°C przez 30 min. Próbkę katalizatora ogrzano w strumieniu argonu do temperatury 550°C. Po ustabilizowaniu się temperatury (30 min) rozpoczęto reakcję odwodornienia etanu, doprowadzając do złoża $5\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ etanu. Po 30 min złoże katalizatora przedmuchiowano w strumieniu argonu $45\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ (wyłączając przepływ etanu) przez 15 min.

3.4.3. Integracja reakcji odwodornienia etanu (EDH) w obecności $5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ i reakcji metatezy w obecności $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$

Wpływ złoża $5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ na aktywność metatezy propylenu zbadano w trzech różnych układach:

a. Górne złoże $5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

- i. 0,2 g katalizatora $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ umieszczono w reaktorze na waciku kwarcowym. Na górę tego złoża osadzono 0,2g katalizatora $5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. W/w złoża ogrzewano w przepływie gazu inertnego ($V_{\text{Ar}}=45\text{cm}^3\text{min}^{-1}$) do temperatury 550°C, i po ustabilizowaniu się temperatury (ok. 30 min) rozpoczynano reakcję odwodornienia etanu zgodnie z punktem 3.4.1.2. Po tym czasie, złoże schłodzono do temperatury reakcji metatezy propylenu (50°C) i przeprowadzono metatezę propylenu zgodnie z punktem 3.4.1.4.
- ii. 0,2g katalizatora $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ umieszczono w reaktorze na waciku kwarcowym. Na górę tego złoża umieszczony był kawałek waty kwarcowej, i na jej górze osadzono 0,2g katalizatora $5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. W/w złoża ogrzewano w przepływie gazu inertnego ($V_{\text{Ar}}=45\text{cm}^3\text{min}^{-1}$) do temperatury 550°C, i po ustabilizowaniu się temperatury (ok. 30 min) rozpoczynano reakcję odwodornienia etanu zgodnie z punktem 3.4.1.2. Po tym czasie, złoże schłodzono do temperatury reakcji metatezy propylenu (50°C) i przeprowadzono metatezę propylenu zgodnie z punktem 3.4.1.4.

b. Górne złoża $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$

- i. 0,1g katalizatora $5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ umieszczono w reaktorze na waciku kwarcowym. Na górę tego złoża umieszczony był kawałek waty kwarcowej, i na jej górze osadzono 0,1g katalizatora $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$. W/w złoża ogrzewano w przepływie gazu inertnego ($V_{\text{Ar}}=45\text{cm}^3\text{min}^{-1}$) do temperatury 550°C , i po ustabilizowaniu się temperatury (ok. 30 min) rozpoczynano reakcję odwodornienia etanu zgodnie z punktem 3.4.1.2. Po tym czasie, złoża schłodzono do temperatury reakcji metatezy propylenu (50°C) i przeprowadzono metatezę propylenu zgodnie z punktem 3.4.1.4.
- ii. 0,2g katalizatora $5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ umieszczono w reaktorze na waciku kwarcowym. Na górę tego złoża osadzono 0,2g katalizatora $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$. W/w złoża ogrzewano w przepływie gazu inertnego ($V_{\text{Ar}}=45\text{cm}^3\text{min}^{-1}$) do temperatury 550°C , i po ustabilizowaniu się temperatury (ok. 30min) rozpoczynano reakcję odwodornienia etanu zgodnie z punktem 3.4.1.2. Po tym czasie, złoża schłodzono do temperatury reakcji metatezy propylenu (50°C) i przeprowadzono metatezę propylenu zgodnie z punktem 3.4.1.4.

c. Wymieszane złoża $5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ i $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$

0,2g katalizatora $5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ fizycznie wymieszano z 0,2g $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ i umieszczono w reaktorze na waciku kwarcowym. Złoża ogrzewano w przepływie gazu inertnego ($V_{\text{Ar}}=45\text{cm}^3\text{min}^{-1}$) do temperatury 550°C , i po ustabilizowaniu się temperatury (ok. 30 min) rozpoczynano reakcję odwodornienia etanu zgodnie z punktem 3.4.1.2. Po tym czasie, złoża schłodzono do temperatury reakcji metatezy propylenu (50°C) i przeprowadzono metatezę propylenu zgodnie z punktem 3.4.1.4.

3.4.4. $5\text{MoO}_3/\text{SiSBA-1}$ i $5\text{MoO}_3/\text{AlSBA-1}(x)$

Wpływ kwasowości nośnika serii katalizatorów 5MoO_3 osadzonych na SiSBA-1 i $\text{AlSBA-1}(x)$ po wysotemperaturowej aktywacji w strumieniu gazu inertnego (argonu) sprawdzono w reakcji metatezy propylenu (50°C).

Złoża ogrzewano w przepływie gazu inertnego ($V_{\text{Ar}}=20\text{cm}^3\text{min}^{-1}$) dodatkowo osuszonego i odtlenionego do temperatury 650°C i po ustabilizowaniu się temperatury (ok. 30min) utrzymywano w tej temperaturze przez kolejne 30 min, po czym na kolejne 25min. Po tym czasie, w strumieniu argonu złoża katalizatora schładzano do temperatury 50°C . Po stabilizacji temperatury rozpoczynano pomiary właściwości katalitycznych w reakcji metatezy propylenu.

3.4.5. 5MoO₃/SiSBA-1

3.4.5.1. Aktywacja w strumieniu etanu

Strumień argonu zastąpiono strumieniem czystego etanu o objętościowym natężeniu 20 cm³min⁻¹ w temperaturze 650°C przez 15 min. Po tym czasie, strumień etanu został zastąpiony strumieniem argonu ($V_{Ar}=20\text{cm}^3\text{min}^{-1}$) na 25 min, po czym złoże katalizatora zostało schłodzone do temperatury 50°C. Po stabilizacji temperatury rozpoczynano pomiary właściwości katalitycznych w reakcji metatezy propylenu (50°C).

3.4.5.2. Aktywacja w strumieniu propanu

Strumień argonu zastąpiono strumieniem czystego propanu o objętościowym natężeniu 20 cm³ min⁻¹ w temperaturze 650°C przez 2 lub 10 min. Po tym czasie, strumień propanu został zastąpiony strumieniem argonu ($V_{Ar}=20\text{cm}^3\text{min}^{-1}$) na 25 min, po czym złoże katalizatora zostało schłodzone do temperatury 50°C. Po stabilizacji temperatury rozpoczynano pomiary właściwości katalitycznych w reakcji metatezy propylenu (50°C). Złoże ogrzewano w przepływie gazu inertnego ($V_{Ar}=20\text{cm}^3\text{min}^{-1}$) dodatkowo osuszonego i odtlenionego do temperatury 650°C i po ustabilizowaniu się temperatury (ok. 30 min) utrzymywano w tej temperaturze przez kolejne 30 min, po czym na kolejne 25min Po tym czasie, w strumieniu argonu złoże katalizatora schładzano do temperatury 50°C. Po stabilizacji temperatury rozpoczynano pomiary właściwości katalitycznych w reakcji metatezy propylenu (50°C).

W trakcie aktywacji w przepływie węglowodorów, podobnie, jak w przypadku katalizatora 5MoO₃/SiO₂ sprawdzono zdolność katalizatora molibdenowego do katalizowania reakcji odwodornienia niższych alkanów (etanu-EDH, propanu-PDH). Początkowy stopień konwersji alkanów i selektywność do odpowiednich alkenów mierzono po 5 min od rozpoczęcia procedury aktywacji („podania” węglowodorów na katalizator). Właściwości katalityczne monitorowano za pomocą chromatografu gazowego Inficon Micro GC Fusion podłączonego on-line z reaktora. Chromatograf wyposażony w dwa moduły – A. kolumna pakowana sitami 5A -do separacji H₂, Ar, CH₄ i CO oraz B. kolumna PLOT Q-do separacji węglowodorów. Oba moduły są niezależnie połączone z dozownikami gazów i detektorami mikro TCD.

3.4.5.3. Aktywacja w strumieniu tlenku węgla

Strumień argonu zastąpiono strumieniem czystego tlenku węgla (Linde Gaz Polska, 99,9% obj.) o objętościowym natężeniu 20 cm³ min⁻¹ w temperaturze 650°C przez 15 min. Po tym czasie, strumień etanu został zastąpiony strumieniem argonu ($V_{Ar}=20\text{cm}^3\text{min}^{-1}$) na 25 min, po czym

złóże katalizatora zostało schłodzone do temperatury 50°C. Po stabilizacji temperatury rozpoczynano pomiary właściwości katalitycznych w reakcji metatezy propylenu (50°C).

3.4.5.4. Aktywacja w strumieniu wodoru

Strumień argonu zastąpiono strumieniem czystego wodoru (LNI Schmidlin SA, 99,5% obj.) o objętościowym natężeniu $20\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ w temperaturze 650°C przez 15 min. Po tym czasie, strumień wodoru został zastąpiony strumieniem argonu ($V_{Ar}=20\text{cm}^3\text{min}^{-1}$) na 25 min, po czym złóże katalizatora zostało schłodzone do temperatury 50°C. Po stabilizacji temperatury rozpoczynano pomiary właściwości katalitycznych w reakcji metatezy propylenu (50°C).

3.4.5.5. Metateza propylenu

Reakcję metatezę propylenu prowadzono w temperaturze 50°C, przez 60 min. Stopień konwersji propylenu uzyskano po 5 min od rozpoczęcia reakcji. Objętościowe natężenie propylenu wynosiło $25\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ oraz $5\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ argonu. Nieprzereagowane substraty i powstające produkty analizowano za pomocą chromatografu gazowego jak opisano wyżej.

3.5. Obliczenia

3.5.1. Eksperymentalnych wartości aktywności katalitycznej oraz selektywności do żądanych produktów

Stopień konwersji etanu, propanu oraz selektywność i wydajność do głównych produktów reakcji odwodornienia obliczono na podstawie bilansu węglowego, zgodnie z równaniami 18-23.

Stopień konwersji propylenu w reakcji metatezy (równanie 24) oraz selektywność do 2-butenów (równanie 27) obliczono zgodnie z bilansem węglowym, natomiast aktywność specyficzna i szybkość reakcji odniesioną do liczby centrów aktywnych zostały policzone na podstawie zależności tych wielkości od stopnia konwersji propylenu (równania 25 i 26).

- Stopień konwersji alkanu, wydajność alkenów i selektywność do głównego alkenu
- EDH

$$\alpha_{C_2H_6}(\%) = \frac{\frac{1}{2}n_{CH_4} + n_{C_2H_4} + \frac{3}{2}(n_{C_3H_6} + n_{C_3H_8})}{\frac{1}{2}n_{CH_4} + n_{C_2H_4} + n_{C_2H_6} + \frac{3}{2}(n_{C_3H_6} + n_{C_3H_8})} \cdot 100 \quad (18)$$

$$W_{C_2H_4}(\%) = \frac{n_{C_2H_4}}{\frac{1}{2}n_{CH_4} + n_{C_2H_4} + n_{C_2H_6} + \frac{3}{2}(n_{C_3H_6} + n_{C_3H_8})} \cdot 100 \quad (19)$$

$$S_{C_2H_4}(\%) = \frac{n_{C_2H_4}}{\frac{1}{2}n_{CH_4} + n_{C_2H_4} + \frac{3}{2}(n_{C_3H_6} + n_{C_3H_8})} \cdot 100 \quad (20)$$

- PDH

$$\alpha_{C_3H_8}(\%) = \frac{\frac{1}{3}n_{CH_4} + \frac{2}{3}(n_{C_2H_4} + n_{C_2H_6}) + n_{C_3H_6}}{\frac{1}{3}n_{CH_4} + \frac{2}{3}(n_{C_2H_4} + n_{C_2H_6}) + n_{C_3H_6} + n_{C_3H_8}} \cdot 100 \quad (21)$$

$$W_{C_3H_6}(\%) = \frac{n_{C_3H_6}}{\frac{1}{3}n_{CH_4} + \frac{2}{3}(n_{C_2H_4} + n_{C_2H_6}) + n_{C_3H_6} + n_{C_3H_8}} \cdot 100 \quad (22)$$

$$S_{C_3H_6}(\%) = \frac{n_{C_2H_4}}{\frac{1}{3}n_{CH_4} + \frac{2}{3}(n_{C_2H_4} + n_{C_2H_6}) + n_{C_3H_6}} \cdot 100 \quad (23)$$

gdzie:

n_i -liczba moli i-tego reagenta

α_i - stopień konwersji i-tego alkanu

W_i -wydajność i-tego alkenu

S_i -selektywność do i-tego alkenu

- Aktywność, stopień konwersji i selektywność w reakcji metatezy propylenu

$$\alpha_{C_3H_6}(\%) = \frac{\frac{2}{3}n_{C_2H_4} + \frac{4}{3}(trans-n_{C_4H_8} + cis-n_{C_4H_8})}{\frac{2}{3}n_{C_2H_4} + n_{C_3H_6} + \frac{4}{3}(trans-n_{C_4H_8} + cis-n_{C_4H_8})} \cdot 100 \quad (24)$$

$$Specyficzna\ aktywność\ \left(\frac{mmol_{C_3H_6}}{h \cdot g_{kat}}\right) = \frac{\alpha_{C_3H_6}}{100} \cdot \frac{\dot{V}_{C_3H_6}}{m_{kat}} \quad (25)$$

$$TOF\ \left(\frac{1}{h}\right) = \frac{\alpha_{C_3H_6}}{n_{Mo}} \cdot \frac{\dot{V}_{C_3H_6}}{100} \quad (26)$$

$$S_{x-C_4H_8}(\%) = \frac{n_{x-C_2H_4}}{\frac{1}{3}n_{CH_4} + \frac{2}{3}(n_{C_2H_4} + n_{C_2H_6}) + n_{C_3H_6} + n_{C_3H_8}} \cdot 100 \quad (27)$$

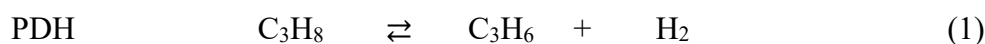
gdzie:

$x-C_2H_4$ -*trans*- lub *cis*-buten.

3.5.2. Równowagowych stopni konwersji DH i metatezy propylenu.

Przeprowadzono analizę termodynamiczną procesu odwodornienia etanu i propanu (T=550, 600, 650 i 700°C) oraz metatezy propylenu (0, 25, 50, 100, 200 i 300°C). W obliczeniach uwzględniono tylko reakcję główną. Obliczenia równowagowego składu mieszaniny reakcji przeprowadzono według poniższego schematu:

- odwodornienia w temperaturach T:



Obliczenie standardowej entalpii i entropii reakcji w temperaturze $T_0=298$ K:

$$\Delta h_{298}^{\theta} \left(\frac{kJ}{mol} \right) = \sum_i \nu_i \cdot H_i^{\theta} \quad (29)$$

$$\Delta s_{298}^{\theta} \left(\frac{J}{mol K} \right) = \sum_i \nu_i \cdot S_i^{\theta} \quad (30)$$

Zmiana ciepła molowego reagentów w wyniku przereagowania stechiometrycznej ich ilości:

$$\Delta C_p \left(\frac{J}{mol K} \right) = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 \quad (31)$$

gdzie:

$$\Delta a = \sum \nu_i \cdot a_i \quad (32)$$

$$\Delta b = \sum \nu_i \cdot b_i \quad (33)$$

$$\Delta c = \sum \nu_i \cdot c_i \quad (34)$$

Obliczenie standardowej entalpii Δh_T^{θ} i entropii Δs_T^{θ} reakcji w temperaturze T:

$$\Delta h_T^{\theta} \left(\frac{kJ}{mol} \right) = \Delta h_{T_0}^{\theta} + \int_{T_0}^T \Delta C_p(T) dT \quad (35)$$

$$\Delta s_T^{\theta} \left(\frac{J}{mol K} \right) = \Delta s_{T_0}^{\theta} + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT \quad (36)$$

Standardowa entalpia swobodna reakcji w temperaturze T:

$$\Delta g^{\theta} \left(\frac{J}{mol} \right) = \Delta h_T^{\theta} - T \cdot \Delta s_T^{\theta} \quad (37)$$

Termodynamiczna stała ciśnieniowa równowagi:

$$K_{ap} = \exp \left(\frac{\Delta g^{\theta}}{RT} \right) \quad (38)$$

Przybliżone stałe równowagi:

Ułamkowa

$$K_y = \frac{y_b^* \cdot y_c^*}{y_a^*} \quad (39)$$

Zakładając że $p=p^{\theta}$ oraz $p < 3$ MPa

$$K_{ap} = K_p \quad (40)$$

$$K_y = K_p \left(\frac{p^{\theta}}{p} \right)^{\Delta \nu} \quad (41)$$

$\Delta h_{298}^{\circ}, \Delta s_{298}^{\circ}$ –standardowa entalpia i entropia reakcji w temperaturze $T=298K$;

$\Delta h_T^{\circ}, \Delta s_T^{\circ}$ –entalpia i entropia reakcji w temperaturze T ;

a, b, c –współczynniki wielomianu z zależności ciepła molowego od temperatury dla i -tego reagenta;

ΔC_p –ciepło molowe;

Δg° –standardowa entalpia swobodna reakcji w temperaturze T ;

p° –ciśnienie standardowe;

p –ciśnienie panujące w układzie w trakcie prowadzeniu reakcji, założono, że $p=p^{\circ}$;

K_{ap} –termodynamiczna stała równowagi;

K_p –klasyczna stała ciśnieniowa;

K_y –klasyczna stała ułamkowa;

y_i^* –równowagowy ułamek molowy i -tego reagenta;

y_{i0} –początkowy ułamek molowy i -tego reagenta;

α_A^* –równowagowy stopień konwersji substratu A ;

ν_i –współczynnik stechiometryczny i -tego reagenta;

$\Delta \nu$ –kontrakcja reakcji;

λ_j^* –bezwymiarowa liczba postępu j -tej reakcji;

$S_{do\ i}$ –selektywność do i -tego produktu.

3.5.2.1. Założenia procesowe i wartości parametrów termodynamicznych do analizy termodynamicznej

- Reakcja odwodornienia etanu i propanu

Założenia procesowe dla reakcji odwodornienia etanu i propanu przedstawiono poniżej:

(reakcja 28)	T (°C)	550	600	650	700
	T (K)	823	873	923	973
	p (atm)	1			
	Początkowy skład substratów	C ₂ H ₆ :10		Ar: 90	
	y ₀ (% mol.)				
(reakcja 1)	T (°C)	550	600	650	700
	T (K)	823	873	923	973
	p (atm)	1			
	Początkowy skład substratów y ₀ (% mol.)			C ₃ H ₈ :10	Ar: 90

W obliczeniach posłużono się wartościami standardowymi entalpii tworzenia i entropii oraz współczynników wielomianu na ciepło molowe dla każdego reagenta pochodzącymi

z [126,127]. Niezbędne dane do prowadzenia analizy termodynamicznej reakcji odwodornienia etanu i propanu przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3 Wartości standardowych funkcji termodynamicznych reagentów głównej reakcji odwodornienia etanu do etylenu i propanu do propylenu (298 K, 1 atm).

Reagenty	Δh_{298} (kJ/mol)	Δs_{298} (J/(mol·K))	$C_p=f(T)^a$ (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)		
			a	b·10 ³	c·10 ⁶
C ₂ H ₆	-84,7	229,6	6,9	172,6	-64,1
C ₂ H ₄	52,3	219,6	4,0	156,4	-83,4
C ₃ H ₈	-103,9	269,9	-4,0	304,7	-157,2
C ₃ H ₆	20,4	267,1	3,2	238,2	-121,8
H ₂	0,0	130,7	29,1	-1,9	4,0

^a Do obliczeń użyto pierwsze trzy współczynniki wielomianu ciepła molowego

- Reakcja metatezy propylenu

Analizę termodynamiczną oraz obliczenia składu równowagowego przeprowadzono również dla reakcji metatezy propylenu do etylenu i 2-butenu oraz izomeryzacji cis/trans 2-butenu. Założenia procesowe oraz wartości parametrów termodynamicznych przedstawiono poniżej.

» Dla nMoO₃/SiO₂

T (°C)	0	25	50	100	200	300
T (K)	273	298	323	373	473	573
p (atm)	1					
Początkowy skład substratów y ₀ (% mol.)	C ₃ H ₆ :90			Ar: 10		

» Dla 5MoO₃/SBA-1

W przypadku metatezy propylenu objętościowe natężenie przepływu gazów na wlocie reaktora wynosiło 30 cm³min⁻¹ (V_{Ar} =5 cm³min⁻¹ i V_{propylen} =25 cm³min⁻¹). Biorąc to pod uwagę, obliczono równowagowy stopień konwersji i równowagowy skład mieszaniny poreakcyjnej w 0, 25, 50, 100, 200 i 300°C.

T (°C)	0	25	50	100	200	300
T (K)	273	298	323	373	473	573
p (atm)	1					
Początkowy skład substratów y ₀ (% mol.)	C ₃ H ₆ :83			Ar: 17		

Wartości standardowej entalpii tworzenia i entropii oraz współczynników wielomianu na ciepło molowe dla każdego reagenta przedstawiono w tabeli 4:

Tabela 4 Wartości standardowych funkcji termodynamicznych reagentów reakcji metatezy propylenu (44) i izomeryzacji trans-butenu do cis-butenu (45)

Reagenty	Δh_{298} (kJ/mol)	Δs_{298} (J/(mol·K))	$C_p=f(T)^a$ (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)		
			a	b·10 ³	c·10 ⁶
C ₃ H ₆	20,4	267,1	3,2	238,2	-121,8
C ₂ H ₄	52,3	219,6	4,0	156,4	-83,4
trans-C ₄ H ₈	-11,2	296,6	20,8	251,0	-76,0
cis-C ₄ H ₈	-7,0	300,9	8,6	269,2	83,0

^a Do obliczeń użyto pierwsze trzy współczynniki wielomianu ciepła molowego

3.6. Badania fizykochemiczne

3.6.1. nMoO₃/SiO₂

3.6.1.1. Niskotemperaturowa adsorpcja azotu

Powierzchnię właściwą, całkowitą objętość porów i średnią średnicę porów wyznaczono na podstawie adsorpcji azotu w temperaturze -196°C przy użyciu ASAP 2020, Micromeritics. Przed pomiarem próbki odgazowywano w próżni przez 12h w temperaturze 250°C. Powierzchnia właściwa próbek była wyznaczona na podstawie formalizmu BET, dla ciśnień względnych z zakresu $p/p_0=0,02-0,09$. Wartości objętości porów wyznaczono dla ciśnienia względnego w pobliżu 0,98. Rozkład wielkości porów wyznaczono metodą BJH analizując krzywą desorpcji.

3.6.1.2. Rentgenowska dyfraktometria proszkowa

Próbki świeżego katalizatora, po wysokotemperaturowej aktywacji w przepływie propanu oraz po aktywacji w propanie i następującej po niej reakcji metatezy propylenu utarto przed wykonaniem analizy. Część analiz była przeprowadzona w Wydziałowym Laboratorium Badawczym Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej- na dyfraktometrze rentgenowskim SmartLab SE (Rigaku) wyposażony w półprzewodnikowy detektor promieniowania rentgenowskiego Hy-pix 400 oraz lampę z anodą Cu LFF (Long Fine Focus). Pomiary prowadzono w zakresie kąta 2θ równym 5-80° z krokiem skanowania równym 0,02°.

Druga część badań była wykonana w Zespole Technologii Organicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, na dyfraktometrze firmy Bruker D2 Phaser wyposażonego w lampę Cu oraz filtr nikłowy. Pomiary prowadzono w zakresie kąta 2θ równym 2-90° z krokiem skanowania równym 0,02°.

3.6.1.3. Badania UV-Vis DRS

Badania UV-Vis DRS katalizatorów $n\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ wykonywano metodą odbicia rozproszonego w temperaturze pokojowej. Jako standard bieli użyto Ba_2SO_4 (99% Sigma-Aldrich). Widmo rejestrowano w funkcji Kubelka-Munka w zakresie 200-800nm przy użyciu spektrofotometru Thermo Scientific Evolution 201/220 UV-Visible Spectrophotometer. Przed pomiarami próbki suszono przez 8h w temperaturze 120°C.

- Wyznaczenie szerokości przerwy energetycznej (ang. Egde Energy) $n\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$

Widma UV-Vis DRS pozwalają wyznaczyć szerokość przerwy energetycznej E_g tlenku metalu przejściowego przy zastosowaniu odpowiedniej transformacji funkcji Kubelka-Munka zaproponowanej przez Weber'a [128]. Metoda polega na wyznaczeniu szerokości przerwy energetycznej przez prowadzenie stycznej do najniższego wzrostu energii krzywej z zależności:

$$[F(R_\infty) \cdot hv]^2 = E_g \quad (49)$$

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} (eV) \quad (50)$$

gdzie:

$h(eV \cdot s)$ -stała Planca = $4,14 \cdot 10^{-15}$

ν (fali s^{-1})-częstotliwość

$c(m \cdot s^{-1})$ -prędkość światła w próżni = $3 \cdot 10^8$

$\lambda(nm)$ -długość fali

$F(R_\infty)$ -funkcja Kubelka-Munka o nieskończonej grubości.

3.6.1.4. Badania UV-Vis DRS w trakcie aktywacji

Zmianę stopnia utlenienia Mo w trakcie ogrzewania $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ w przepływie mieszanki propan/argon monitorowano za pomocą spektrometru Ocean Optics HR2000+(czas całkowania 30ms, 30 skanów) wyposażonego w lampę halogenowo-deuterową DH-2000 BAL oraz wysokotemperaturową sondę refleksyjną (FCR-7UV400-2-ME-HTX, włóka /światłowody $7 \times 400 \mu m$). Sonda była umieszczona (od góry) w reaktorze kwarcowym w odległości 2-3 mm od złoża katalizatora. Widmo rejestrowano w zakresie 225-800 nm. Jako wzorzec bieli zastosowano Ba_2SO_4 . Ze względu na ograniczenia sondy maksymalna temperatura pracy wynosiła 630°C.

3.6.1.5. Analiza TPR-H₂

Redukowalność katalizatorów określono na podstawie badań temperaturowo programowanej redukcji. Badania wykonano w kwarcowym reaktorze przepływowym online połączonym ze zmodyfikowanym chromatografem gazowym wyposażonym w detektor TCD. Przed rozpoczęciem analizy, każdorazowo 0,1g próbki (w przypadku 20MoO₃/SiO₂ – 0,05g) ogrzewano do temperatury 650°C w przepływie suchego powietrza ($V_{\text{powietrze}} = 30\text{cm}^3\text{min}^{-1}$), kolejno utrzymywano w tej temperaturze przez 15 min, po czym powietrze zastąpiono czystym helem ($V_{\text{He}} = 30\text{cm}^3\text{min}^{-1}$) przez kolejne 15 min ((Linde Gaz Polska 99,999% obj.). Próbkę ochłodzono do temperatury 100°C i po stabilizacji temperatury hel zastępowano mieszanką redukującą N₂/H₂ (95/5% obj., Air Liquide) $V_{\text{N}_2/\text{H}_2} = 30\text{cm}^3\text{min}^{-1}$. Po stabilizacji sygnału detektora ogrzewano próbkę katalizatora do temperatury 900°C z narostem 10°Cmin⁻¹. Zużycie H₂ w mieszance redukującej mierzono przy użyciu detektora TCD.

3.6.1.6. TGA-DTA

Stabilność termiczną próbek świeżych katalizatorów, MoO₃, próbek po DH i DH→metateza badano metodą TGA-DTA na termograwimetrze TG-SDTA Q600 firmy TA Instruments w Zespole Technologii Organicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego. Próbkę (około 0,1g) umieszczano w korundowym tyglu i ogrzewano do 1000°C (w przypadku MoO₃ i nMoO₃/SiO₂ -do 700°C ze względu na ograniczenia aparaturowe) z narostem 20°Cmin⁻¹.

3.6.1.7. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Morfologia powierzchni oraz mapowanie pierwiastkowe na powierzchni próbek świeżego katalizatora 5MoO₃ i 20MoO₃ oraz 5MoO₃ po reakcji odwodornienia propanu 600°C 30 min i po reakcji odwodornienia 600°C, 30 min→metateza analizowano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) na aparacie Apreo 2 S LoVac (Thermo Fisher Scientific). Do obserwacji zastosowano detektory Everharta-Thornleya (elektrony wtórne) do pracy w trybie wysokiej próżni oraz detektor T1 (elektrony wstecznie rozproszone) detektor umożliwiający uzyskanie informacji o kontraście materiałowym. Próbki przed obserwacjami przyklejono na miedzianą taśmę po czym napyłono złotem 5nm w atmosferze argonu za pomocą napyłarki Safematic.

3.6.1.8. XPS

Powierzchniowe formy Mo w próbkach świeżego katalizatora, katalizatorów po reakcji PDH 600°C, 30 min i PDH 600°C, 30 min→metateza zbadano za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) Widma XPS rejestrowano na spektrometrze

fotoelektronów Prevac wyposażonym w hemisferyczny analizator cząstek (VG SCIENTA R3000) i monochromator promieniowania rentgenowskiego wraz ze źródłem promieniowania $\text{AlK}\alpha$ ($E = 1486,6 \text{ eV}$). Próbki wprowadzono do analitycznej komory ultrawysokiej próżni (ciśnienie podstawowe $5 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$). Skalę energii wiązań skalibrowano względem pozycji Si 2p ($E_b = 103,0 \text{ eV}$).

3.6.1.9. XRF

Skład chemiczny próbek $\text{nMoO}_3/\text{SiO}_2$ był oznaczony przy użyciu analizatora EDXRF ARL QUANT'X firmy Thermo Scientific wyposażony jest w wysokorozdzielczy detektor Si(Li) z chłodzeniem Peltier'a w Zespole Technologii Organicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego. Analizy pierwiastkowe próbek były wykonane w trybie analizy jakościowej (niestandardowej). Wyniki zostały wygenerowane z zastosowaniem oprogramowania UniQuant.

3.6.1.10. Badania lokalnej struktury

Sposób koordynacji molibdenu w świeżych katalizatorów $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ i $20\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, katalizatorów $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ i $20\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ po reakcji PDH w 600°C przez 30 min oraz $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ i $20\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ po reakcji PDH w 600°C przez 30 min i reakcji metatezy w 50°C , zbadano za pomocą spektroskopii absorpcji rentgenowskiej (XANES-struktura bliskiej krawędzi absorpcji promieniowania X). Jako próbki odniesienia wybrano krystaliczny MoO_3 (Polskie Odczynniki Chemiczne) oraz Mo_2C (Sigma-Aldrich) oraz Na_2MoO_4 . Pomiary XANES na krawędzi Mo L_3 przeprowadzono na linii ASTRA Narodowego Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS (Kraków, Polska) przy użyciu podwójnego kryształu monochromatora Si(111) w trybie fluorescencji w temperaturze pokojowej i atmosferze azotu pod ciśnieniem 120 torów (0,2 atm). Każdorazowo próbkę proszku przygotowano do pomiaru przez równomierne rozproszczenie na folii kaptonowej. Rozmiar wiązki w próbce wynosił $1,0 \times 8 \text{ mm}^2$. Energię fotonu skalibrowano za pomocą krawędzi L_3 metalowej folii Mo (2520 eV). Uzyskane struktury absorpcji promieniowania rentgenowskiego w pobliżu krawędzi (XANES) przetwarzano i analizowano za pomocą programu Athena.

3.6.1.11. Obrazowanie HAADF-STEM

Trzy próbki: $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ -świeży katalizator, po reakcji PDH 600°C , 30 min oraz po aktywacji w strumieniu gazu inertnego 600°C , 60 min były poddane obserwacjom mikroskopowym HAADF-STEM. Badania wykonano w Laboratorium Analitycznej Mikroskopii Elektronowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego PAN w Krakowie.

Próbki do badań STEM przygotowano techniką FIB (Focused Ion Beam) przy użyciu mikroskopu FEI Quanta 3D 200 Focused Ion Beam wyposażonego w system podnoszenia Omniprobe. Badania struktury powierzchni próbek przeprowadzono za pomocą transmisyjnego mikroskopu FEI Tecnai G2 200 kV FEG TEM wyposażonego w detektor pierścieniowy wysokokątowy detektor pola ciemnego (HAADF) do obserwacji STEM i spektroskop EDAX/ESD.

3.6.2. 5MoO₃/SiSBA-1 i 5MoO₃/AlSBA-1(x)

3.6.2.1. Niskotemperaturowa adsorpcja azotu

Powierzchnię właściwą, całkowitą objętość porów i średnią średnicę porów wyznaczono na podstawie adsorpcji azotu zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 3.6.1.1.

3.6.2.2. Rentgenowska dyfraktometria proszkowa

Strukturę mezoporowatego nośnika krzemionkowego analizowano za pomocą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) na aparacie Panalytical X'Pert Pro wyposażonym w kamerę rentgenowską CuK α o napięciu 40 kV. Dyfraktogramy proszkowe zarejestrowano w zakresie kąta 2 θ równym 0,5-10° z krokiem skanowania równym 0,025°.

3.6.2.3. Analiza ICP

Proporcję Si/Al oznaczono metodą emisyjnej spektrometrii atomowej z indukcyjnie sprzężoną plazmą (ICP-OES) przy użyciu spektrometru Optima 7300DV (Perkin Elmer). Przed pomiarem, próbki SBA-1 i AlSBA-1(x) rozpuszczono w mieszaninie kwasu fluorowodorowego i kwasu azotowego.

3.6.2.4. Analiza TPR-H₂

Badania temperaturowo programowanej redukcji katalizatorów 5MoO₃/SiSBA-1 i 5MoO₃/AlSBA-1 (x) przeprowadzono stosując procedurę opisaną w punkcie 3.6.1.5. Masa próbki wynosiła 0,05g. Każdorazowo próbę ogrzewano do temperatury 650°C w przepływie suchego powietrza ($V_{\text{powietrze}}=30\text{cm}^3\text{min}^{-1}$), kolejno utrzymywano w tej temperaturze przez 15min, po czym powietrze zastąpiono czystym helem ($V_{\text{He}}=30\text{cm}^3\text{min}^{-1}$) przez kolejne 15min. Po ochłodzeniu próbki do temperatury 100°C i stabilizacji temperatury, hel zastępowano mieszkanką redukującą $V_{\text{N}_2/\text{H}_2}=30\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ i ogrzewano próbkę do 970°C z narostem 10°Cmin⁻¹. Zużycie H₂ w mieszkance redukującej mierzono przy użyciu detektora TCD.

3.6.2.5. Badania UV-Vis DRS

Badania UV-Vis DRS katalizatorów $5\text{MoO}_3/\text{SiSBA-1}$ i $5\text{MoO}_3/\text{AlSBA-1}$ (x) wykonano zgodnie z punktem 3.6.1.3.

3.6.2.6. Analiza TPD- NH_3

Kwasowość nośników SiSBA-1 i AlSBA-1 (x) określono na podstawie badań temperaturowo programowanej desorpcji przeprowadzono używając stanowiska opisanego w punkcie 3.6.1.5. masa próbki wynosiła 0,1g. Każdorazowo próbkę ogrzewano w He do 650°C , po czym utrzymywano w tej temperaturze przez 60 min. Próbkę ochłodzono do temperatury pokojowej i po stabilizacji temperatury He zastąpiono osuszonym NH_3 (Linde Gaz Polska, 99,98% obj.) i ogrzewano do 100°C z narostem 30°Cmin^{-1} . Następnie, fizysorbowany NH_3 usuwano przez przedmuchiwanie He w temperaturze 100°C przez 120 min. Pomiar TPD- NH_3 prowadzono ogrzewając próbkę od 100 do 650°C w przepływie He ($30\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$) z narostem 10°Cmin^{-1} . Widma TPD- NH_3 normalizowano na powierzchnię właściwą nośników.

3.6.2.7. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Mikroobrazowanie mezoporowatego nośnika SiSBA-1 wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu JSM-7500F (JEOL). Obserwacje przeprowadzono na nienapylanej próbce osadzając na uchwycie dla próbek.

3.6.2.8. Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)

Obserwacje transmisyjnej mikroskopii elektronowej wykonano za pomocą mikroskopu Tecnai G2 wyposażonego w pierścieniowy skaningowy wysokokątowy detektor pola ciemnego. Roboczy prąd wynosił 200kV .

3.6.2.9. Spektroskopia Ramana

Koordinacje form molibdenowych zbadano za pomocą spektroskopii Ramana. Pomiar rozproszenia ramanowskiego dokonano za pomocą mikroskopu JOBIN-YVON LABRAM HR. Widma w zakresie $800\text{-}1100\text{cm}^{-1}$ uzyskano przy długości fali źródła laserowego 532 nm , czas ekspozycji wynosił $20\text{-}40\text{s}$. Moc wiązki laserowej wynosiła 16mW .

4. Wyniki i dyskusja

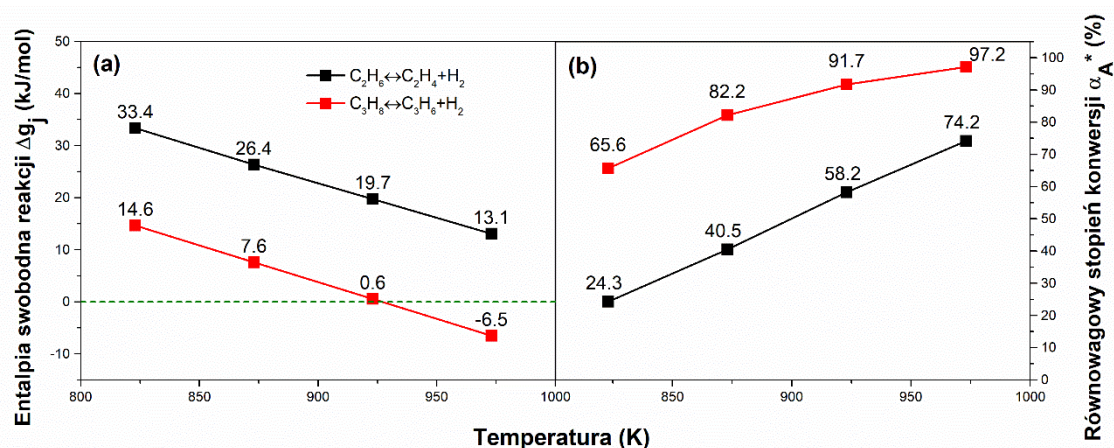
4.1. Analiza termodynamiczna reakcji DH i metatezy propylenu

4.1.1. Reakcja odwodornienia alkanów

Reakcje odwodornienia alkanów są endotermiczne, przebiegają ze wzrostem objętości, a więc przy stałym ciśnieniu wzrostowi stopnia konwersji substratu α_A będzie sprzyjać wzrost temperatury. Ponadto, zgodnie z zasadą Le Chatelier'a konwersję substratu można zwiększyć poprzez obniżenie ciśnienia cząstkowego substratu lub rozcieńczenie strumienia substratu gazem inertnym.



Rysunek 16 przedstawia zmianę entalpii swobodnej i równowagowego stopnia konwersji w reakcjach 28 i 1 w funkcji temperatury.



Rysunek 16 Zależność entalpii swobodnej (a) i równowagowego stopnia konwersji (b) dla reakcji EDH i PDH w funkcji temperatury (warunki obliczeń Rozdział 3.5.2.1.).

Można zauważyć, że wartości entalpii swobodnej dla reakcji 28 (EDH) i 1 (PDH) w rozważanym zakresie temperatur są dodatnie, jednak te wartości dla propanu są niższe niż dla etanu, co się przekłada na wartości równowagowych stopni konwersji etanu i propanu. Z krzywej potencjału termodynamicznego reakcji PDH widać, że w temperaturze 700°C odwodornienie propanu zachodzi już samorzutnie.

W tabelach 5 i 6 zestawiono przedstawiono składy równowagowe uzyskane w reakcjach (28) i (1) w funkcji temperatury.

Tabela 5 Równowagowy skład reakcji odwodornienia etanu do etylenu w temperaturach 550, 600, 650 i 700°C

T (°C)	550	600	650	700
T (K)	823	873	923	973
y* C ₂ H ₆	0,074	0,057	0,040	0,024
y* C ₂ H ₄	0,024	0,039	0,055	0,069
y* H ₂	0,024	0,039	0,055	0,069
y* Ar	0,88	0,87	0,85	0,84

Tabela 6 Równowagowy skład reakcji odwodornienia propanu do propylenu w temperaturach 550, 600, 650 i 700°C

T (°C)	550	600	650	700
T (K)	823	873	923	973
y* C ₃ H ₈	0,032	0,016	0,008	0,003
y* C ₃ H ₆	0,062	0,076	0,084	0,089
y* H ₂	0,062	0,076	0,084	0,089
y* Ar	0,84	0,83	0,82	0,82

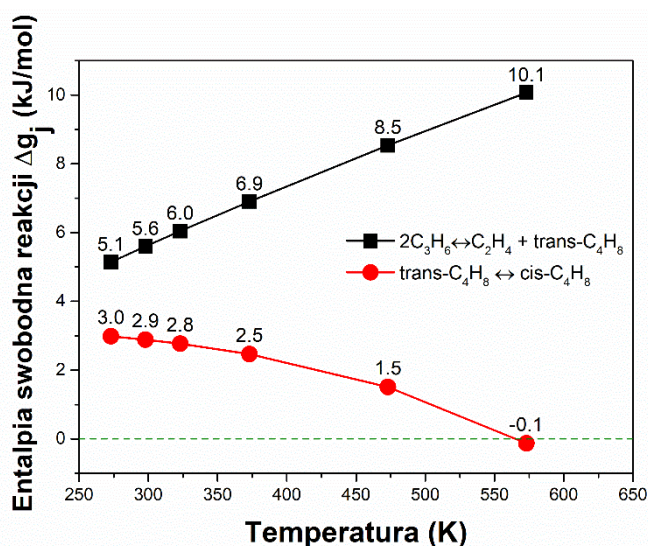
W rozpatrywanym zakresie temperatur równowagowe ułamki molowe produktów rosną wraz ze wzrostem temperatury.

4.1.2. Metateza propylenu

Analizę termodynamiczną oraz obliczenia składu równowagowego przeprowadzono również dla reakcji metatezy propylenu do etylenu i 2-butenu oraz izomeryzacji cis/trans 2-butenu.

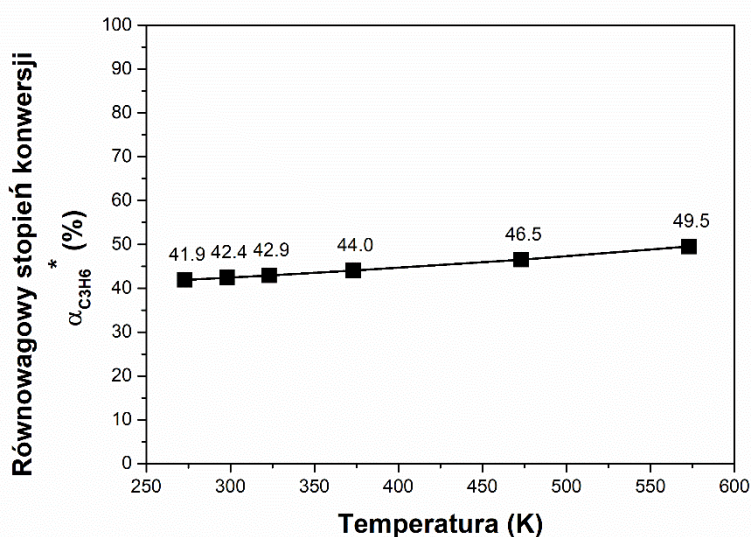


Reakcja metatezy jest termicznie neutralna, ponieważ obejmuje przegrupowanie wiązań podwójnych C=C. Na rysunku 17 przedstawione są zależności entalpii swobodnej reakcji metatezy propylenu (44) i następczej reakcji izomeryzacji trans-butenu do cis-butenu (45) od temperatury. Przedstawione zmiany potencjału termodynamicznego reakcji (44) i (45) w zakresie 0-300°C zmiany te są nie znaczne. Spadek wartości Δg o prawie 2 kJ/mol reakcji izomeryzacji (45) w zakresie temperatur 200-300°C mówi o tym, że wzrost temperatury będzie faworyzował reakcję izomeryzacji.



Rysunek 17 Zależność entalpii swobodnej reakcji metatezy propylenu do etylenu i trans-butenu (44) i izomeryzacji trans-butenu do cis-butenu (45) w funkcji temperatury (warunki obliczeń Rozdział 3.5.2.1).

Na rysunku 18 przedstawiona jest zmiana równowagowego stopnia konwersji propylenu w reakcji metatezy. Wraz ze wzrostem temperatury, rośnie równowagowy stopień konwersji, jednak ten wzrost nie przekracza 10% w rozpatrywanym zakresie temperatur.



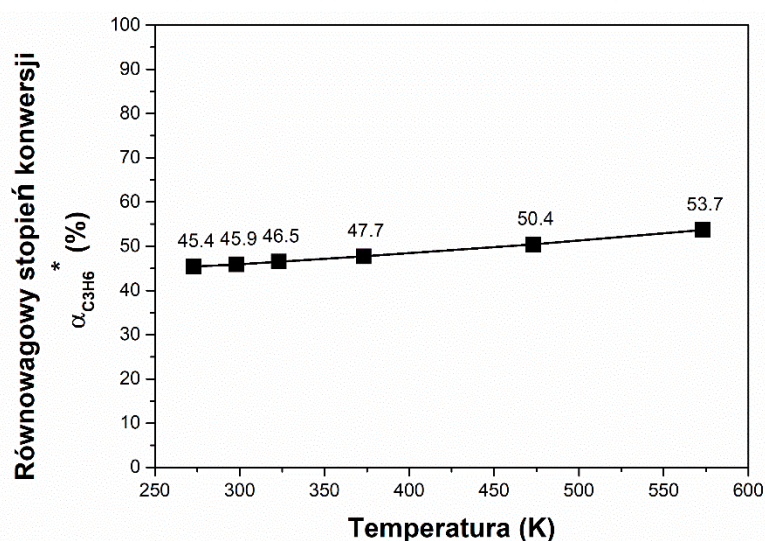
Rysunek 18 Zależność równowagowego stopnia konwersji propylenu w funkcji temperatury (warunki obliczeń Rozdział 3.5.2.1).

Skład równowagowy dla reakcji metatezy propylenu i izomeryzacji cis/trans 2-butenu zestawiony w tabeli 7. Wraz ze zmianą temperatury zmienia się skład mieszaniny równowagowej, co odzwierciedla się na selektywności do cis-butenu, udział którego rośnie wraz ze wzrostem temperatury

Tabela 7 Równowagowy skład reakcji metatezy propylenu oraz izomeryzacji cis/trans butenu w temperaturach 0, 25, 50, 100, 200 i 300°C.

T (°C)	0	25	50	100	200	300
T (K)	273	298	323	373	473	573
$y^*_{C_3H_6}$	0,53	0,52	0,52	0,51	0,48	0,46
$y^*_{C_2H_4}$	0,19	0,19	0,19	0,20	0,21	0,22
$y^*_{trans-C_4H_8}$	0,15	0,15	0,14	0,14	0,12	0,11
$y^*_{cis-C_4H_8}$	0,04	0,05	0,05	0,06	0,09	0,11
y^*_{Ar}	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
$y^*_{cis-C_4H_8}/$ $y^*_{trans-C_4H_8}$	0,27	0,31	0,36	0,45	0,68	1,03

W przypadku metatezy propylenu prowadzonej na katalizatorze 5MoO₃/SBA-1 objętościowe natężenie przepływu gazów na wlocie reaktora wynosiło 30cm³min⁻¹ ($V_{Ar}=5\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ i $V_{propylen}=25\text{cm}^3\text{min}^{-1}$). Biorąc to pod uwagę, obliczono równowagowy stopień konwersji i równowagowy skład mieszaniny poreakcyjnej w 0, 25, 50, 100, 200 i 300°C.



Rysunek 19 Zależność równowagowego stopnia konwersji propylenu w funkcji temperatury (warunki obliczeń Rozdział 3.5.2.1).

Zmiana równowagowego stopnia konwersji propylenu w reakcji metatezy przy mniejszym objętościowym natężeniu przepływu przedstawia rysunek 19. Podobnie, jak w przypadku reakcji metatezy przy wyższym objętościowym natężeniu przepływu, konwersja propylenu nieznacznie rośnie w zakresie od 0 do 300°C. Jediną różnicą jest wyższa wartość równowagowego stopnia konwersji niż w poprzednim przypadku.

W tabeli 8 zestawiony jest równowagowy skład reagentów reakcji metatezy propylenu w zakresie rozpatrywanych temperatur. Podobnie, jak w przypadku metatezy prowadzonej przy większym objętościowym natężeniu, wraz ze wzrostem temperatury rośnie selektywność do etylenu i cis-butenu.

Tabela 8 Równowagowy skład reakcji metatezy propylenu oraz izomeryzacji cis/trans butenu w temperaturach 0, 25, 50, 100, 200 i 300°C.

T (°C)	0	25	50	100	200	300
T (K)	273	298	323	373	473	573
$y^*_{C_3H_6}$	0,46	0,45	0,45	0,44	0,41	0,39
$y^*_{C_2H_4}$	0,19	0,19	0,19	0,20	0,21	0,22
$y^*_{trans-C_4H_8}$	0,15	0,15	0,14	0,14	0,12	0,11
$y^*_{cis-C_4H_8}$	0,04	0,05	0,05	0,06	0,09	0,11
y^*_{Ar}	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17
$y^*_{cis-C_4H_8}/$ $y^*_{trans-C_4H_8}$	0,27	0,31	0,36	0,45	0,68	1,03

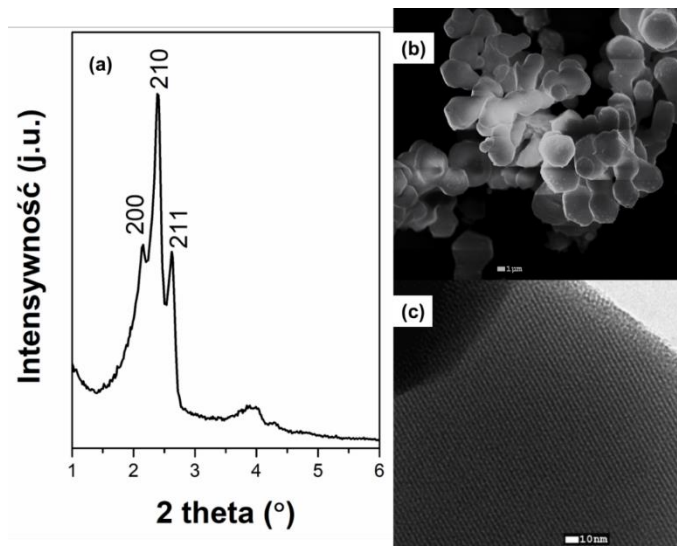
Wykonane obliczenia sugerują, że prowadzenie metatezy propylenu jest preferowane w niższych temperaturach, ponieważ wzrost temperatury sprzyja izomeryzacji trans-butenu do cis-butenu.

4.2. $5\text{MoO}_3/\text{SiSBA-1}$ i $5\text{MoO}_3/\text{AISBA-1}(x)$

Aktywność w reakcji metatezy olefin katalizowanej tlenkami przejściowych metali może być poprawiona przez zwiększenie dyspersji fazy aktywnej na powierzchni nośnika, tj. zwiększenie udziału izolowanych form tlenków metalu [62]. Literatura podaje, że zwiększenie udziału izolowanych powierzchniowych form tlenku molibdenu, a tym samym poprawa aktywności katalizacyjnej jest możliwa poprzez np., dobór preparatyki katalizatora [66,129,130], wybór odpowiednich prekursorów fazy aktywnej [63,93,131,132] i nośnika o odpowiednich właściwościach kwasowo-zasadowych [133,134] oraz powierzchni właściwej [132,135,136]. W celu zbadania wpływu kwasowości nośnika zsyntezowano serię katalizatorów molibdenowych o tej samej zawartości MoO_3 (5% mas. MoO_3) na powierzchni nośnika, i następnie zbadano je w reakcji metatezy propylenu w 50°C .

4.2.1. Charakterystyka fizykochemiczna mezoporowatych nośników i katalizatorów

Na dyfraktogramie XRD (rysunek 20a) SiSBA-1 obserwuje się trzy refleksy przy niskich kątach: dwa słabe refleksy w (200) i (211) i jeden intensywny (210), które są charakterystyczne dla materiałów które wykazują sześcienną mezostrukturę i należą do grupy przestrzennej $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$ [124,137].



Rysunek 20 Dyfraktogram mezoporowatego nośnika SiSBA-1 (a) oraz mikroobrazowanie SEM (b) i TEM (c)

Mikroobraz SEM (rysunek 20b) ujawnia rozgałęzioną strukturę, składającą się z cząstek sferycznych o rozmiarę $2\text{-}5\mu\text{m}$, które są połączone między sobą. Analiza TEM (rysunek 20c) potwierdza uporządkowaną strukturę porów i jej regularność w całym obserwowanym zakresie.

Skład chemiczny mezoporowatego nośnika krzemionkowego, jak i nośników dotowanych glinem oznaczono techniką ICP-OES. Stosunek molowy Si/Al w uzyskanych nośnikach dotowanych Al przedstawiono w tabeli 9.

Tabela 9 Skład chemiczny mezoporowatych nośników SiSBA-1 i AISBA-1(x) oznaczony techniką ICP-OES

Nośnik	Si/Al (mol mol ⁻¹)	
	W roztworze ^a	W materiale ^b
SiSBA-1	-	-
AISBA-1(30)	30,0	86,0
AISBA-1(15)	15,0	58,0
AISBA-1(5)	5,0	47,0

^a wprowadzona do mieszaniny reakcyjnej na etapie syntezy

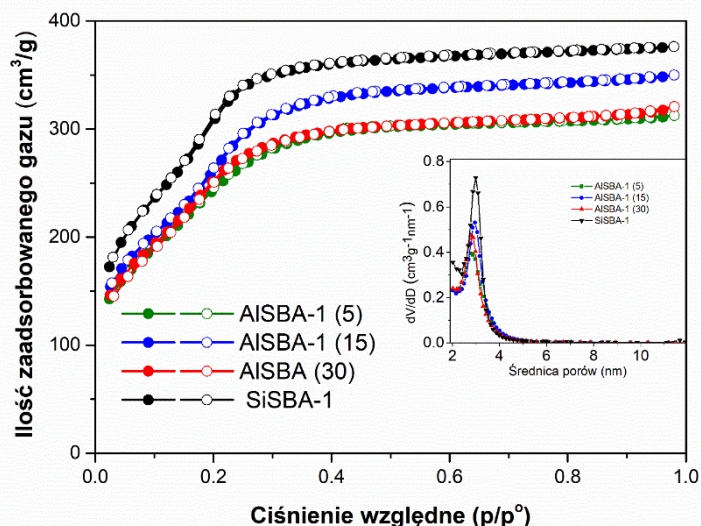
^b oznaczona techniką ICP-OES

Z danych przedstawionych w tabeli 9 widać, że dobierając odpowiednią proporcję objętości roztworów (NH₄)₃AlF₆ do zawiesiny SBA-1 można regulować proporcję Si/Al w nośnikach AISBA-1. Oznaczona proporcja Si/Al zwiększa się wraz z założonymi wartościami Si/Al, jednak widać, że oznaczona proporcja Si/Al jest znacznie mniejsza niż proporcja założona w trakcie syntezy, co oznacza, że tylko część glinu z użytego roztworu prekursora wbudowuje się w strukturę SBA-1.

Wszystkie nośniki wykazały izotermy sorpcji IV typu, które według klasyfikacji IUPAC są przypisywane materiałom mezoporowatym. Cechą materiałów tego typu jest wąski rozkład porów w zakresie 2-5 nm i brak pętli histerezy, co jest potwierdzone pomiarami niskotemperaturowej adsorpcji azotu (tabela 10 i rysunek 21). Modyfikacja krzemionki metodą po-synteżową prowadzi do zmniejszenia powierzchni właściwej i objętości porów.

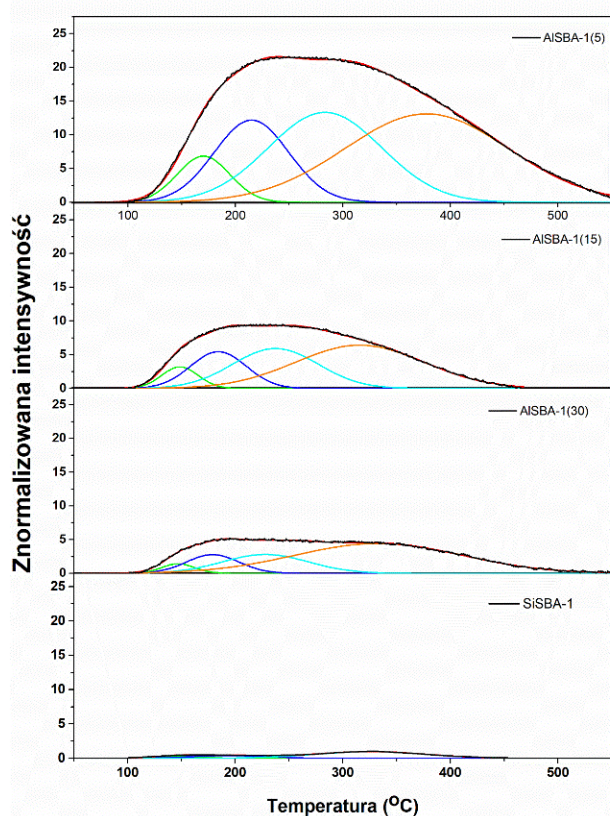
Tabela 10 Powierzchnia właściwa, porowatość i właściwości kwasowo-zasadowe modyfikowanych nośników SBA-1

Nośnik	Sorpcja N ₂			TPD-NH ₃ (μmol NH ₃ m ⁻²)		
	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Objętość porów (cm ³ g ⁻¹)	Średnica porów (nm)	Słabe	Sredniej mocy	Całkowita ilość
SiSBA-1	1181,0	0,7	2,4	0,02	0,06	0,08
AISBA-1(30)	938,0	0,6	2,4	0,1	0,5	0,6
AISBA-1(15)	927,0	0,6	2,4	0,2	0,7	0,8
AISBA-1(5)	875,0	0,5	2,2	0,2	0,7	0,9



Rysunek 21 Izotermy niskotemperaturowej adsorpcji-desorpcji azotu dla mezoporowatych nośników SiSBA-1 i AISBA-1 (x) i odpowiadające im rozkład porów; -●- —izoterma adsorpcji, -○- —izoterma desorpcji.

Istotny wpływ modyfikacja nośnika SiSBA-1 ma na właściwości kwasowo-zasadowe, scharakteryzowane przez temperaturowo programowaną desorpcję amoniaku. Obserwuje się dwa nachodzące na siebie maksima desorpcji NH_3 : ~ 200 i $280\text{-}320^\circ\text{C}$ (rysunek 22).

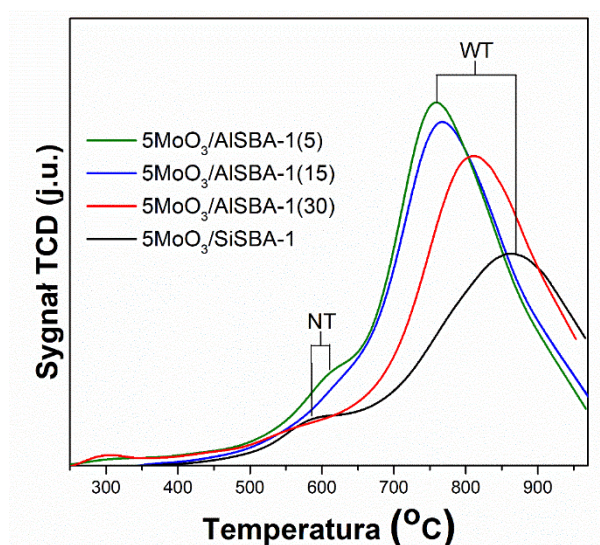


Rysunek 22 Profile TPD- NH_3 nośników SiSBA-1 i AISBA-1 (x). Intensywność znormalizowana na powierzchni właściwą nośników.

Dla nośnika SiSBA-1 intensywność obu maksimów jest bardzo niska. Maksimum w okolicach 200°C przypisuje się słabo związanym z powierzchnią cząsteczkom NH_3 —słabe centra

kwasowe [138]. Dla materiałów dotowanych Al intensywność maksimów kwasowych centrów średniej mocy (w zakresie 280-300°C) rośnie wraz ze zmniejszeniem modułu Si/Al. Centra te przypisuje się kwasowym centrom Brønsteda pochodzących od kwasowego protonu grup Al–(H)O–Si [138]. Ilościowe oznaczenie centrów kwasowych zestawiono w tabeli 10, gdzie obserwuje się wzrost ilości centrów kwasowych o średniej mocy wraz ze wzrostem zawartości Al w nośnikach.

Profile TPR-H₂ pokazują że dotowanie nośnika wpływa na zmianę redukowalności katalizatorów (rysunek 23). Każdy z profili posiada dwa pasma konsumpcji wodoru, w zakresie niskich temperatur (NT) 580-610°C i w zakresie wysokich temperatur (WT) 740-870°C.

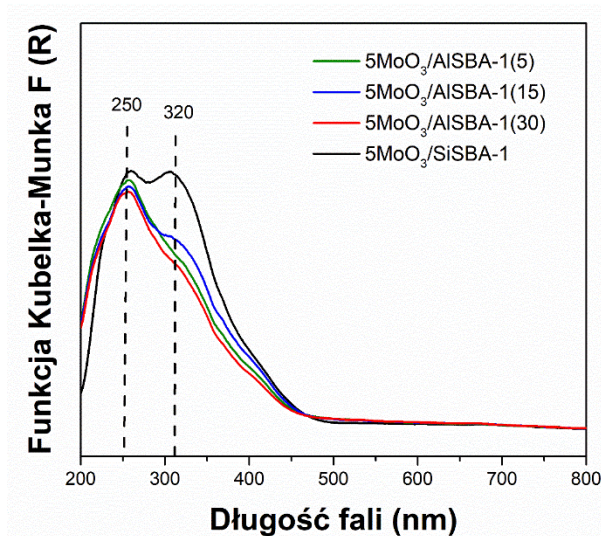


Rysunek 23 Profile TPR-H₂ katalizatorów zawierających 5% mas MoO₃ osadzonych na nośnikach SiSBA-1 i AISBA-1 (x)

Pasma WT standardowo przypisuje się redukcji izolowanych form molibdenowych przyłączonych do nośnika (formy monomeryczne), natomiast pasma NT pochodzą od redukcji form oligomerycznych [139]. Wraz ze zmniejszeniem modułu Si/Al można zauważyć przesunięcie maksimów WT w kierunku niższych temperatur, co świadczy o wpływie Al na redukowalność nośnika. Zmianę redukowalności katalizatorów w zależności od stopnia dotowania Al może być związana ze zmianą lokalnej struktury izolowanych centrów molibdenowych, tak jak jest to pokazane na widmach UV-Vis DRS (rysunek 24). Prawdopodobnie, dotowanie Al wpływa na wzrost proporcji form tetraedrycznych do innych form MoO_x obecnych na powierzchni nośnika przez wzrost wiązań Al–O–Mo–, liczba których może rosnąć wraz z malejącym modułem Si/Al. W przeciwieństwie do pasm WT maksima NT nieznacznie różnią się położeniem w zależności od modułu Si/Al. Tak jak dla katalizatorów osadzonych na komercyjnej SiO₂, NT dotyczy redukcji form oligomerycznych MoO_x (słabo

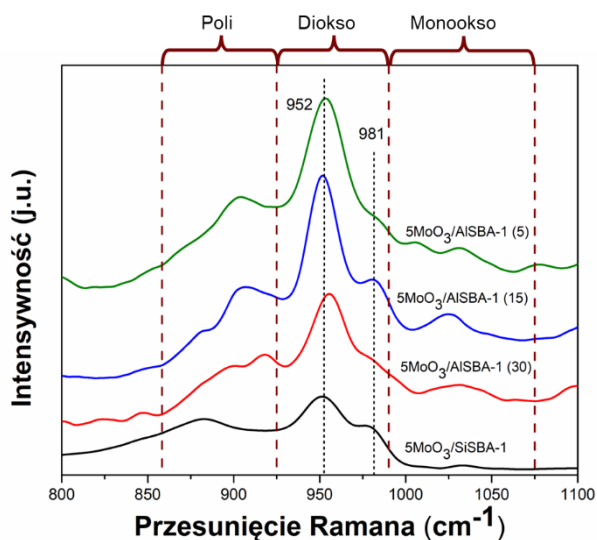
związanych z nośnikiem), więc ich redukowalność zależy bardziej od wielkości formy niż od charakteru nośnika.

Na rysunku 24 przedstawiono widma UV-Vis DRS serii katalizatorów 5MoO_3 na powierzchni SiSBA-1 i AISBA-1 o różnym module Si/Al. Dla każdego katalizatora obserwuje się dwa nakładające się na siebie pasma, jedno w okolicach długości fali 250 nm, drugie- 320 nm. Maksima absorpcji poniżej 300 nm spowodowane są przejściami z przeniesieniem ładunku (Ligand-To-Metal Charge-Transfer (LMCT)), a pasmo w 320 nm trudno jest przypisać konkretnym formom MoO_x na powierzchni nośnika, przez obecność izolowanych form oktaedrycznych, form spolimeryzowanych, lub pasmo może również pochodzić przez obecność obydwu form jednocześnie obecnym na powierzchni nośnika. Z zestawienia widm można zauważyć, że wraz z malejącym się modulem Si/Al w nośnikach AISBA-1 intensywność pasma w okolicach 250nm rośnie, w 320nm-obniża się, co wskazuje na to, że dotowanie nośnika glinem poprawia proporcję tworzących się na powierzchni form tetraedrycznych MoO_x /inne formy MoO_x [140,141]



Rysunek 24 Widma UV-Vis DRS katalizatorów $5\text{MoO}_3/\text{SiSBA-1}$ i $5\text{MoO}_3/\text{AISBA-1}$ (x)

Na widmach Ramana (rysunek 25) można wyróżnić obszar 950 i 990 cm^{-1} gdzie pojawiają się pasma należące do drgań rozciągających $\text{O}=\text{Mo}=\text{O}$. Drgania powyżej 990 cm^{-1} przypisuje się pasmom pochodzącym od monomerycznych form $\text{Mo}=\text{O}$, natomiast drgania poniżej 990 cm^{-1} -mieszance symetrycznych i asymetrycznych drgań diokso $(\text{Mo}=\text{O})_2$ [75,119].



Rysunek 25 Widma Ramana katalizatorów $5\text{MoO}_3/\text{SiSBA-1}$ i $5\text{MoO}_3/\text{AlSBA-1}$ (x)

Drgania przy 952cm^{-1} obserwuje się w całej serii katalizatorów. Intensywność pasma pojawiającego się przy częstotliwości 981cm^{-1} jest wyższa dla próbek katalizatorów $5\text{MoO}_3/\text{AlSBA-1}$ (15) i $5\text{MoO}_3/\text{AlSBA-1}$ (5).

Biorąc pod uwagę wyniki badań fizykochemicznych katalizatorów, można stwierdzić że dotowanie nośnika krzemionkowego Al wpływa na zmianę struktury powierzchniowych form Mo.

4.2.2. Właściwości katalityczne katalizatorów $5\text{MoO}_3/\text{SiSBA-1}$ i $5\text{MoO}_3/\text{AlSBA-1}$ (x)

4.2.2.1. Wpływ modyfikacji nośnika SiSBA-1 na właściwości katalityczne

W celu sprawdzenia wpływu kwasowości nośnika na aktywność katalityczną serię katalizatorów $5\text{MoO}_3/\text{SiSBA-1}$ i $5\text{MoO}_3/\text{AlSBA-1}$ poddano reakcji metatezy propylenu w temperaturze 50°C . Przed metatezą katalizatory były aktywowane w strumieniu argonu przez 30 min w temperaturze 650°C . W tabeli 11 przedstawione wartości początkowych aktywności uzyskanych po 5 min od rozpoczęcia reakcji metatezy propylenu w 50°C . Z serii przetestowanych katalizatorów, widać że dotowanie Al pozytywnie wpływa na aktywność katalityczną w reakcji metatezy propylenu. Na przykład, początkowa aktywność specyficzna katalizatora $5\text{MoO}_3/\text{AlSBA-1}(5)$ jest prawie 5 razy większa niż katalizator osadzony na niedotowanym nośniku. Oprócz tego, początkowa aktywność specyficzna dotowanych katalizatorów mieści się w zakresie $14,4\text{--}18,5\text{ mmol}_{\text{propylen}}\text{g}_{\text{kat}}^{-1}\text{h}^{-1}$, podobnie jak aktywności najbardziej aktywnych katalizatorów zsyntezowanych skomplikowanymi technikami, np., metodą aerozolową lub pirolizą płomieniową (tabela 12).

Tabela 11 Początkowa aktywność katalityczna katalizatorów 5MoO₃/SiSBA-1 i 5MoO₃/AlSBA-1 w reakcji metatezy propylenu w 50°C

Katalizator	TOF (h ⁻¹)	Aktywność specyficzna (mmol _{propylen} g _{kat} ⁻¹ h ⁻¹)	Stopień konwersji propylenu (%)	Selektywność do etylenu i 2-butenów (%)	Proporcja cis/trans-2-buten (mol mol ⁻¹)
5MoO ₃ /SiSBA-1	11,0	3,8	0,9	100,0	1,0
5MoO ₃ /AlSBA-1 (30)	41,0	14,4	4,4	99,5	0,8
5MoO ₃ /AlSBA-1 (15)	47,0	16,4	5,0	99,0	0,7
5MoO ₃ /AlSBA-1 (5)	53,0	18,5	5,6	99,0	0,7

Warunki aktywacji w strumieniu argonu: T=650°C, V_{Ar}=20cm³min⁻¹; 30min.

Warunki metatezy propylenu: V_{propylen}=25cm³min⁻¹; V_{Ar}=5cm³min⁻¹; T=50°C; masa katalizatora m_{kat}=0,2g. Czas pomiaru od rozpoczęcia reakcji= 5 min

Zwiększenie kwasowości przyspiesza uboczną reakcję izomeryzacji, jednak należy zaznaczyć, że proporcja molowa cis/trans 2-butenów w próbkach dotowanych Al cały czas mieści się poniżej 1.

Powszechnie jest przyjęte, że wysokozdypergowane formy są odpowiedzialne za aktywność katalityczną w reakcji metatezy propylenu [66,130], a izolowane struktury diokso molibdenu głównie w koordynacji tetraedrycznej są uważane za prekursorzy aktywnych centrów karbenowych Mo=CHR [76,79,82]. Obecność form izolowanych w całej serii katalizatorów jest potwierdzona technikami UV-Vis DRS, TPR-H₂ i spektroskopią Ramana. Dotowanie Al nośników wpływa na strukturę powierzchniowych form Mo i ich redukowalność, co może tłumaczyć różnicę w aktywności katalitycznej badanych katalizatorów o takiej samej zawartości fazy aktywnej. Zwiększenie zawartości Al w nośnikach zwiększa obecność kwasowych centrów (tabela 10), które również mogą brać udział w tworzeniu centrów karbenowych Mo=CHR. Zgodnie z jednym z zaproponowanych mechanizmów inicjacji [82], formy diokso molibdenowe w bliskim sąsiedztwie do kwasowych centrów Brønsteda mogą być prekursorami centrów karbenowych. Więc najprawdopodobniej modyfikacja nośnika może mieć wpływ na lokalną strukturę miejsc aktywnych.

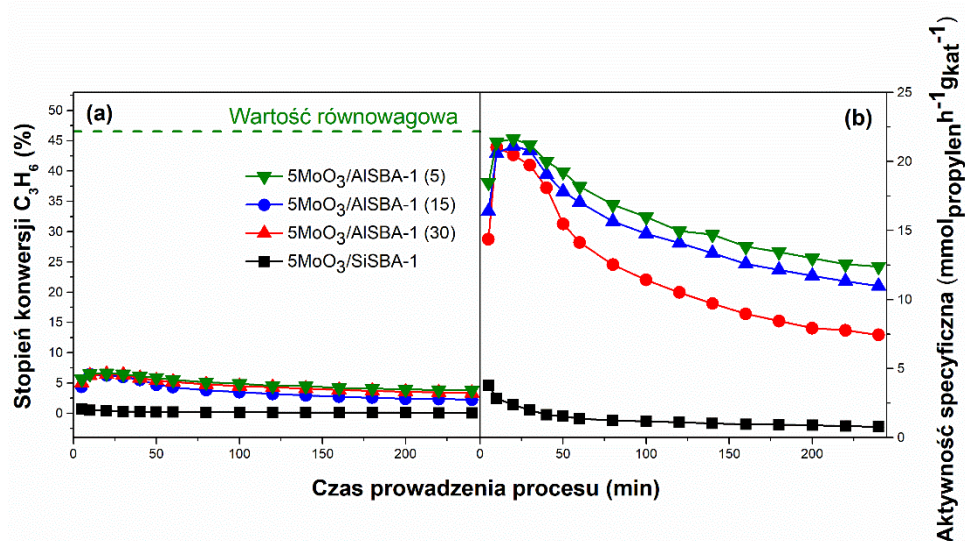
Tabela 12 Aktywność katalityczna wybranych katalizatorów molibdenowych katalizatorów w niskotemperaturowej reakcji metatezy propylenu

Katalizator/ prekursor	Sposób preparatyki	Warunki reakcji metatezy	Warunki aktywacji	Aktywność specyficzna ($\text{mmol}_{\text{propylen}}\text{g}_{\text{kat}}^{-1}\text{h}^{-1}$)
10MoO ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ / 12MoO ₃ ·H ₃ PO ₄ ·xH ₂ O ^a	Metoda aerozolowa	40°C, 2-C ₄ H ₈ /C ₂ H ₄	550°C, N ₂	32,0
10MoO ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ / MoCl ₅ ^a	Metoda aerozolowa	40°C, 2-C ₄ H ₈ /C ₂ H ₄	550°C, N ₂	24,0
14.6MoO ₃ /SBA-15/ (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O ^b	Wymiana anionowa	50°C, C ₃ H ₆	550°C, 20/80% obj. O ₂ /Ar	7,5
1MoO ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ / 2-etyloheksanian molibdenu ^c	Piroliza płomieniowa	40°C, C ₃ H ₆	550°C, N ₂	17,8
12,9MoO ₃ /Al ₂ O ₃ /(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O ^d	Impregnacja mokra	40°C, C ₃ H ₆	550°C, N ₂	22,0
15,2MoO ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ /(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O ^e	Impregnacja mokra	40°C, C ₃ H ₆ 550°C, N ₂	550°C, N ₂	16,0
11,5MoO ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ /MoO ₃ ^e	Rozkład termiczny	40°C, C ₃ H ₆ 550°C, N ₂	550°C, N ₂	12,0

Dane z ^a[142], ^b[81], ^c[66], ^d[63], ^e[67]

Zmianę stopnia konwersji propylenu i aktywności specyficznej w funkcji czasu prowadzenia reakcji metatezy propylenu przedstawiono na rysunku 26.

Z zestawionych krzywych można zauważyć że największą aktywnością wykazuje się katalizator osadzony na nośniku AISBA-1(5), jego aktywność jest prawie 5 razy większa niż katalizator na niedotowanym nośniku SiSBA-1. Dla każdego z serii dotowanych katalizatorów maksymalna wartość aktywności specyficznej jest w okolicach 22 $\text{mmol}_{\text{propylen}}\text{g}_{\text{kat}}^{-1}\text{h}^{-1}$ (po 10 min). Może mówić to o tym, że po istnieje pewna optymalna granica między izolowanymi miejscami Mo a kwasowymi centrami Brønsteda, po przekroczeniu której dajszty wzrost liczby centrów kwasowych nie wpływa na generowanie aktywnych miejsc. Mimo poprawy aktywności specyficznej i stopnia konwersji propylenu, aktywność katalizatorów tej serii katalizatorów jest daleka od wartości równowagowego stopnia konwersji propylenu w danych warunkach ($\alpha^*_{\text{C}_3\text{H}_6}=46,5\%$). Uzyskane aktywności również są 2-3 rzędy mniejsze w porównaniu z wartościami uzyskiwanymi na katalizatorach o zdefiniowanej strukturze otrzymanych w ramach SOMC [143,144].



Rysunek 26 Zmiana stopnia konwersji propylenu (a) i aktywności specyficznej (b) w funkcji czasu prowadzenia reakcji metatezy propylenu serii katalizatorów $5\text{MoO}_3/\text{SiSBA-1}$ i $5\text{MoO}_3/\text{AlSBA-1}$ (x). Warunki aktywacji w strumieniu argonu: $T=650^\circ\text{C}$, $V_{\text{Ar}}=20\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$; 30min. Warunki metatezy propylenu: $V_{\text{propylen}}=25\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$; $V_{\text{Ar}}=5\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$; $T=50^\circ\text{C}$; masa katalizatora $m_{\text{kat}}=0,2\text{ g}$. Czas pomiaru od rozpoczęcia reakcji= 5 min

Nośnik SBA-1 charakteryzuje się silnie rozwiniętą powierzchnią właściwą, a dotowanie nośnika Al w odpowiednich warunkach może pomóc w powstawaniu zdyspergowanych form molibdenu. Jednak, głównym problemem pozostanie konwersja tych prekursorów w aktywne katalitycznie centra karbenowe $\text{Mo}=\text{CHR}$. Tradycyjnie, katalizatory aktywuje się w strumieniu gazów utleniających (O_2 lub powietrze) lub inertnych (N_2 , Ar) w $500\text{-}650^\circ\text{C}$, jednak aktywuje się nie więcej niż 2% od wszystkich powierzchniowych form Mo [81].

4.2.2.2. Wpływ wysokotemperaturowej aktywacji przed reakcją metatezy propylenu

Aktywacja katalizatorów przed rozpoczęciem reakcji metatezy również może znacznie poprawić aktywność katalityczną. Na przykład, redukując w temperaturze pokojowej w promieniowaniu UV układ $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ przy użyciu CO uzyskano bardzo aktywny katalizator [100], który zawierał formy Mo^{4+} -uważane za bardzo aktywne formy w metatezie olefin. Wysokotemperaturowa aktywacja w strumieniu propylenu [119] lub metanu [122] katalizatorów molibdenowych osadzonych na nośniku krzemionkowym pozwala osiągnąć aktywność katalityczną 2-3 rzędy wielkości większą w porównaniu do katalizatorów aktywowanych w strumieniu gazów inertnych. W obydwu przypadkach, autorzy powołują się na mechanizm *pseudo*-Wittiga, jako ścieżkę generowania centrów karbenowych.

W tym podrozdziale przedstawione wyniki badań wpływu wysokotemperaturowej aktywacji katalizatora $5\text{MoO}_3/\text{SiSBA-1}$ w strumieniu różnych gazów redukujących w temperaturze 650°C na aktywność w reakcji metatezy propylenu.

Wśród aktywujących gazów były: nasycone węglowodory (etan i propan), tlenek węgla oraz wodór. Tabela 13 przedstawia początkową aktywność katalizatora 5MoO₃/SiSBA-1 w reakcji metatezy propylenu w 50°C po wysokotemperaturowej aktywacji w strumieniu w/w gazów aktywujących w temperaturze 650°C.

Tabela 13 Początkowe aktywności katalityczne 5MoO₃/SBA-1 w reakcji metatezy propylenu po wysokotemperaturowej aktywacji w strumieniu różnych gazów aktywujących w temperaturze 650°C

Katalizator /prekursor	Warunki aktywacji (gaz, temperatura, czas)	Aktywność specyficzna (mmol _{propylen} g _{kat} ⁻¹ h ⁻¹)	Stopień konwersji propylenu (%)	Selektywność do etylenu i 2-butenów (%)	Proporcja cis/trans-2-buten (mol mol ⁻¹)
5MoO ₃ /SiSBA-1 ^a	C ₃ H ₈ , 650°C, 10 min	301,9	28,6	100,0	0,5
	C ₃ H ₈ , 650°C, 2 min	343,5	35,1	100,0	0,4
	C ₂ H ₆ , 650°C, 15 min	147,3	13,9	100,0	0,5
	CO, 650°C, 15 min	123,7	11,7	100,0	0,6
	H ₂ , 650°C, 15 min	2,7	0,25	100,0	1,0
6,7MoO ₃ /SiO ₂ ^b	C ₃ H ₆ /N ₂ , 550°C, 30 min	640,0	34,5	99,5	0,3
	C ₂ H ₄ /N ₂ , 550°C, 30 min	-	28,7	-	-
5MoO ₃ /SBA-1 ^c	CH ₄ , 650°C, 30 min	497,0	38,9		
Mo(NAr)(CH ^t Bu)(CH ₂ ^t Bu) ₂ /SiO ₂₋₇₀₀ ^d	-	1572,0	10,0	100,0	0,7
MoO(CH ₂ ^t Bu) ₃ Cl/SiO ₂₋₇₀₀ ^d	-	6126,0	30,0	100,0	1,6

^a Warunki aktywacji w strumieniu gazów aktywujących : $V_{\text{gaz aktywujący}} = 20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ $T = 650^\circ\text{C}$, Warunki metatezy propylenu: $V_{\text{propylen}} = 25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $V_{\text{Ar}} = 5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $T = 50^\circ\text{C}$; masa katalizatora $m_{\text{kat}} = 0,2 \text{ g}$. Aktywność katalityczną mierzono po 5 min od rozpoczęcia reakcji .

^b Warunki metatezy propylenu: $V_{\text{propylen}} = 40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $V_{\text{N}_2} = 5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $T = 20^\circ\text{C}$ [119]

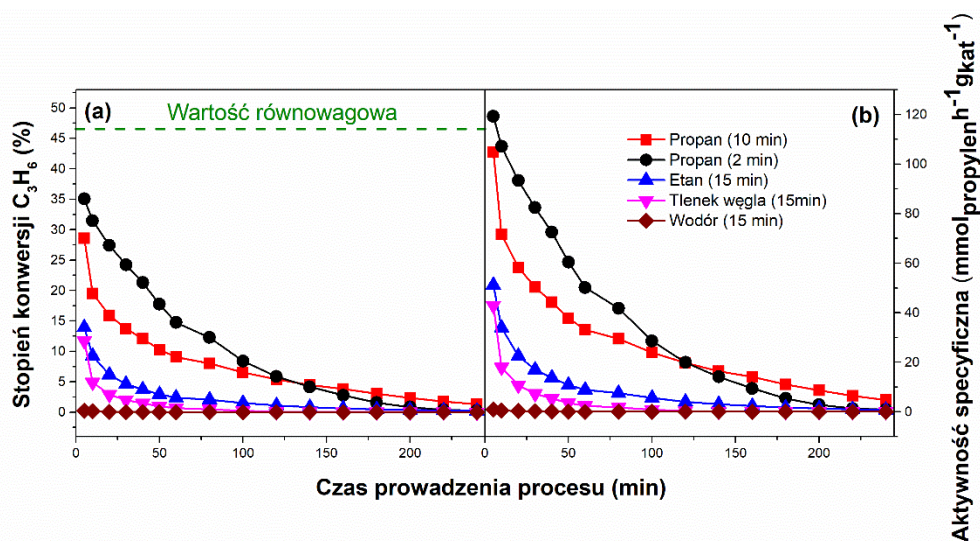
^c Warunki metatezy propylenu: $V_{\text{propylen}} = 28 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $V_{\text{N}_2} = 2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $T = 50^\circ\text{C}$ [122]

^d Warunki metatezy propylenu: $V_{\text{propylen}} = 40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $T = 60^\circ\text{C}$ [143]

Można zauważyć, że wysokotemperaturowa aktywacja w strumieniu wodoru nie wniosła żadnej poprawy w aktywność katalityczną. Profile TPR-H₂ (rysunek 23) wskazują na to, że temperatura 650°C jest wystarczająca aby słabo związane z powierzchnią formy Mo⁶⁺

zaczęły redukować się, natomiast większość izolowanych form Mo^{6+} zostanie nienaruszona. Prawdopodobnie brak wpływu wodoru na aktywność katalizatora w reakcji metatezy propylenu jest spowodowana powstawaniem wody w trakcie wysokotemperaturowej aktywacji.

Na rysunku 27 przedstawiona zależność stopnia konwersji propylenu i aktywności specyficznej metatezy propylenu w temperaturze 50°C po wysokotemperaturowej aktywacji w strumieniu różnych gazów. Po wysokotemperaturowej aktywacji w strumieniu alkanów katalizator charakteryzuje się podobną początkową aktywnością jak i np. po wysokotemperaturowej aktywacji w strumieniu metanu w 650°C [122] lub etylenu i propylenu w $550\text{-}600^\circ\text{C}$ [119]. W porównaniu do aktywacji w strumieniu alkenów, aktywacja w strumieniu alkenów wymaga zastosowania wyższych temperatur $100\text{-}150^\circ\text{C}$. Prawdopodobnie, alkeny powstające *in-situ*, w reakcji odwodornienia alkanów na katalizatorze molibdenowym, są prekursorami aktywnych centrów w reakcji metatezy propylenu w 50°C . Efektywne odwodornienie etanu i propanu zachodzi powyżej 600°C , natomiast ze względu na bierność cząsteczki metanu, efektywną aktywację w strumieniu metanu należy prowadzić nawet w 700°C .



Rysunek 27 Zależność stopnia konwersji propylenu (a) i aktywności specyficznej (b) w funkcji czasu prowadzenia reakcji metatezy propylenu katalizatora $5\text{MoO}_3/\text{SiSBA-1}$ aktywowanego w strumieniu różnych gazów aktywujących. Warunki aktywacji w strumieniu gazów aktywujących: $V_{\text{gaz aktywujący}} = 20\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ $T = 650^\circ\text{C}$. Warunki metatezy propylenu: $V_{\text{propylen}} = 25\text{cm}^3\text{min}^{-1}$; $V_{\text{Ar}} = 5\text{cm}^3\text{min}^{-1}$; $T = 50^\circ\text{C}$; masa katalizatora $m_{\text{kat}} = 0,2\text{g}$. Aktywność katalityczną mierzono po 5min od rozpoczęcia reakcji

Porównując aktywność katalizatorów aktywowanych w strumieniu propanu przez 2 i 10 min można zauważyć, że katalizator aktywowany przez 10 min wykazuje się znacznie niższą aktywnością początkową i bardzo szybko traci aktywność. Molibden wykazuje umiarkowane właściwości odwodorniające, dodatkowo, 650°C jest temperaturą gdzie zachodzi również termiczne odwodornienie propanu. Więc wpływ obecności katalizatora i wysokiej temperatury

faworyzują nie tylko powstanie propylenu, ale również i depozytu węglowego, co oznacza, że na powierzchni katalizatora aktywowanego przez 10 min w strumieniu propanu jest większa ilość depozytu, która wpływa na szybką dezaktywację.

Podobną początkową aktywność jak i po wysokotemperaturowej aktywacji w strumieniu etanu katalizator wykazuje po aktywacji w strumieniu tlenku węgla. W badaniach nad generowaniem centrów aktywnych redukcja $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ w promieniowaniu ultrafioletowym przy użyciu CO [100] jednym z głównych etapów, któremu autorzy przypisują powstawanie centrów aktywnych był etap redukcji Mo^{6+} do Mo^{4+} . Chemisorpcja cyklopropanu i metylocyklopropanu na fotoredukowanym $\text{Mo}^{4+}/\text{SiO}_2$ skutkowała w otrzymaniu bardziej aktywnych katalizatorów [104,145]. Etap redukcji Mo^{6+} do Mo^{4+} też był opisany w pracach [81,82], gdzie centra karbenowe powstawały w warunkach *in-situ*, przy kontakcie propylenu z katalizatorem $\text{MoO}_x/\text{SBA-15}$ w temperaturze 50°C . Możliwe zatem, że zaobserwowana wysoka aktywność w reakcji metatezy propylenu po wysokotemperaturowej aktywacji w strumieniu tlenku węgla lub węglowodorów jest wynikiem redukcji izolowanych form Mo^{6+} do Mo^{4+} . Zgodnie z obliczeniami wykonanymi w artykule [146] dla katalizatora $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ redukcja propylenem form diokso Mo^{6+} do monookso Mo^{4+} i następujące po tym generowanie się centrum karbenowego jest bardziej preferowane kinetycznie i termodynamicznie niż aktualnie często uznawany mechanizm *pseudo-Wittiga*.

Na zestawionych krzywych zależności aktywności katalitycznej w reakcji metatezy propylenu w 50°C od czasu prowadzenia reakcji (rysunek 27) nie obserwuje się okresu indukcji. Zatem, opierając się na literaturę, można zasugerować, że w przypadku wysokotemperaturowej aktywacji w strumieniu alkanów centra karbenowe powstają w trakcie aktywacji, a w przypadku zastosowania tlenku węgla, zachodzi redukcja form diokso Mo^{6+} do monookso Mo^{4+} , a centra alkilidenowe powstają już *in-situ* przy kontakcie form monookso z propylenem, podczas rozpoczęcia reakcji metatezy. Czas aktywacji także ogrywa ważną rolę, więc wybierając węglowodory, jako strumień gazu aktywującego należy optymalizować warunki aktywacji w zależności od wybranego węglowodoru.

4.3. nMoO₃/SiO₂

4.3.1. Charakterystyka fizykochemiczna katalizatorów nMoO₃/SiO₂

4.3.1.1. Niskotemperaturowa adsorpcja azotu

Powierzchnię właściwą, całkowitą objętość porów oraz ich średnią wielkość dla katalizatorów nMoO₃/SiO₂ przedstawia tabela 14. Krzywe niskotemperaturowej adsorpcji azotu w temperaturze -196°C przedstawiono na rysunku 28. Kształt izoterm jest podobny dla wszystkich katalizatorów i zgodnie nomenklaturą zalecaną przez IUPAC można je zakwalifikować do izotermy IV typu z pętlą histerezy przypominającą pętlę typu I [147], co oznacza, że uzyskano materiały mezoporowate o kształcie porów zbliżonym do cylindrycznego.

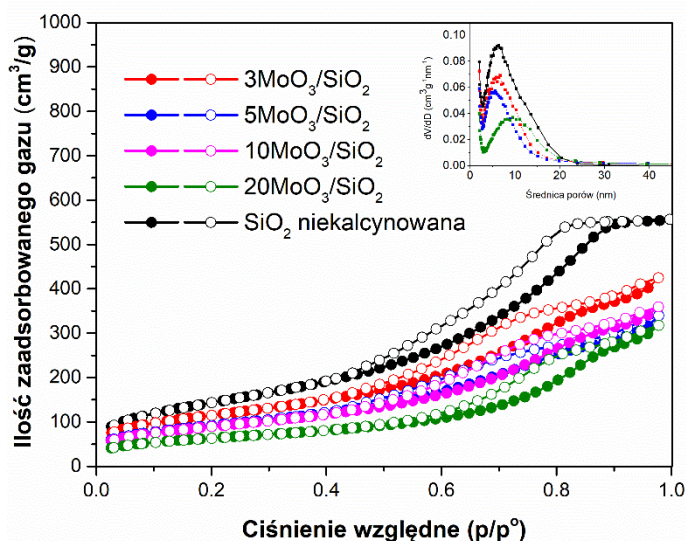
Tabela 14 Powierzchnia właściwa (S_{BET}), całkowita objętość porów, średnia wielkość porów

Katalizator	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	Gęstość powierzchniowa Mo (atomy Mo nm^{-2}) ^a	Objętość porów ($cm^3 g^{-1}$)	Średnia wartość średnicy porów (nm)
SiO ₂ niekalcynowana	527	-	0,9	6,7
3MoO ₃ /SiO ₂	418	0,2	0,7	6,8
5MoO ₃ /SiO ₂	335	0,4	0,5	6,7
10MoO ₃ /SiO ₂	327	0,8	0,6	7,2
20MoO ₃ /SiO ₂	231	1,6	0,5	9,0

^a gęstość powierzchniową Mo wyznaczono na podstawie powierzchni właściwej nośnika

Powierzchnia właściwa i objętość porów materiałów zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości nMoO₃ na nośniku, jednak znaczny spadek tych parametrów pojawia się w próbce 20MoO₃/SiO₂. Wraz z tym spadkiem rośnie średnia wartość średnicy porów, na przykład dla próbki 10MoO₃/SiO₂ wynosi ona 7,2nm, natomiast dla 20MoO₃/SiO₂ wynosi ona 9,0nm, W przypadku próbki 20MoO₃/SiO₂ kondensacja kapilarna zachodzi przy nieco wyższym względnym ciśnieniu $p/p^0 > 0,6$, co związane jest z większą średnicą porów.

Takie obserwacje mogą sugerować, że osadzenie 20% masowych MoO₃ na powierzchnię SiO₂ prowadzi do powstania krystalicznej formy MoO₃, co prowadzi do częściowego zapadania się mezoporowatej struktury krzemionki. Wzrost średnicy porów może być spowodowany destrukcją porów przez krystalicy MoO₃ [79,119,122,148].

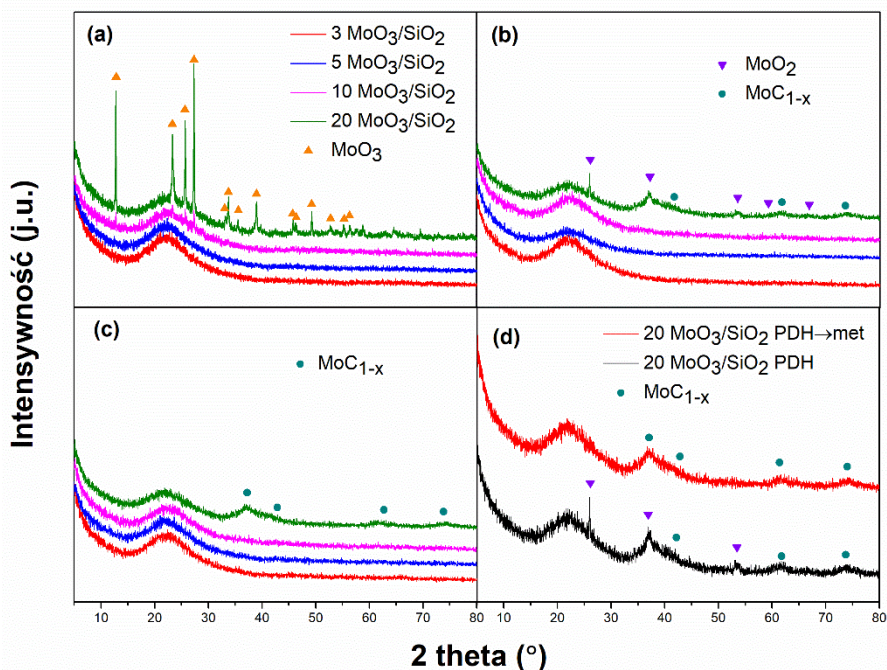


Rysunek 28 Izotermy niskotemperaturowej adsorpcji-desorpcji azotu układów $n\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ i odpowiadające im rozkład porów; -●- —izoterma adsorpcji, -○- —izoterma desorpcji

4.3.1.2. Rentgenowska dyfraktometria proszkowa

Na rysunku 29 przedstawione dyfraktogramy serii katalizatorów $n\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$. Dyfraktogramy świeżych próbek (rysunek 29a) o zawartości MoO_3 poniżej 10% wag, wykazują amorficzną strukturę katalizatorów, brak refleksów pochodzących od krystalicznych form tlenku molibdenu sugeruje, że w tych próbkach MoO_3 jest równomiernie zdyspergowany na powierzchni nośnika. Słabe refleksy pochodzące od krystalicznej formy tlenku molibdenu pojawiają się dopiero w próbce o zawartości 10%mas. MoO_3 , natomiast w próbce $20\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ intensywność refleksów jest znacznie większa, Jak pokazują dyfraktogramy próbka $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ jest próbka o maksymalnej zawartości MoO_3 na powierzchni nośnika, w której jeszcze nie pojawia się forma krystaliczna (identyfikowana techniką XRD).

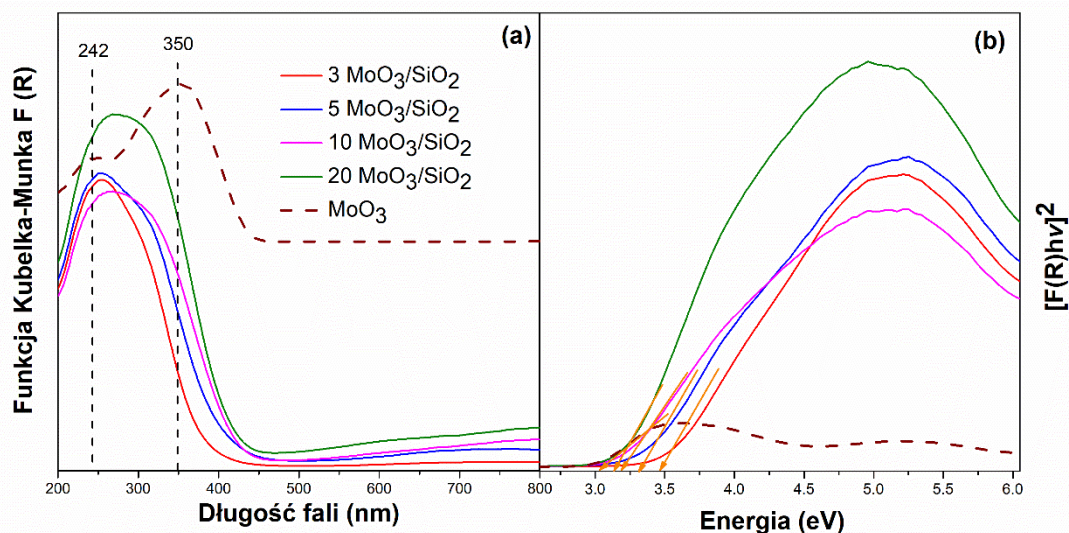
W próbkach po odwodornieniu propanu w temperaturze 600°C można zauważyć, że krystaliczne formy tlenku molibdenu uległy redukcji do form MoO_2 . Refleksy przy kątach $\sim 40, 60$ i 75° Theta charakterystyczne dla węglików molibdenu (MoC_{1-x}) świadczą również o głębszej przemianach fazowych (rysunek 29b). Ponadto, porównując próbki po procesie PDH z próbka po procesie PDH i metatezie można zauważyć dalszą przemianę fazową i zanik refleksów charakterystycznych dla MoO_2 (rysunek 29c,d). Podobne przejścia fazowe $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2 \rightarrow \text{MoC}_{1-x}$ zaobserwowano wcześniej dla aktywacji tlenkowych katalizatorów molibdenowych w strumieniu metanu w temperaturze 650°C [122,149].



Rysunek 29 Dyfraktogramy serii świeżych katalizatorów $n\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ (a), po reakcji odwodornienia propanu 600°C , 30 min (b); po reakcji odwodornienia propanu 600°C , 30 min i następującej po niej reakcji metatezy propylenu (c); porównanie rentgenogramów próbek 20MoO_3 po reakcji PDH i metatezie (d).

4.3.1.3. Spektroskopia UV-Vis DRS

Dystrybucja i stopień utlenienia powierzchniowych form MoO_3 zdeponowanych na SiO_2 zbadano techniką spektroskopii UV-Vis DRS. Na rysunku 30a przedstawiono widma próbek $n\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ i czystego MoO_3 , jako próbki odniesienia. MoO_3 posiada dwa nakładające się na siebie pasma z maksimami przy 242 i 350 nm. Próbki MoO_3 osadzone na krzemionce również wykazują maksima absorpcji w zakresie długości fal 230-320 nm. Trudno jest przypisać konkretne pasma do poszczególnych form tlenku molibdenu, przez obecność spolimeryzowanych form zawierających mostkowe połączenia „Mo–O–Mo” (dimerów, oligomerów lub krystalitów), których pasma wykazują maksima w rejonach 250 i 290 nm [140,141]. Pasma absorpcji do 300 nm zazwyczaj przypisuje się LMCT $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$. Dla materiału $3\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ pasmo poniżej 250 nm może odpowiadać monomerycznym formom tetraedrycznym. Wraz ze wzrostem zawartości MoO_3 na powierzchni nośnika obserwuje się poszerzenie pasm w kierunku wyższych długości fal, co sugeruje powstawanie form polimerycznych. Co więcej, poszerzenie się pasma w kierunku wyższych długości fal niż 350 nm w próbkach zawierających 5, 10 i 20 % mas. MoO_3 wskazuje na wzrost udziału form spolimeryzowanych i krystalicznej MoO_3 [79,134,140,141,148,150], co jest zgodne z dyfraktogramami XRD i profilami TPR- H_2 .



Rysunek 30 Widma UV-Vis DRS (a) i krawędzie absorpcji UV (b) dla katalizatorów $n\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ i MoO_3 jako próbki odniesienia

Korzystając z metody zaproponowanej przez Weber'a [128], obliczono szerokość przerwy energetycznej. Po wykonaniu odpowiedniej transformacji funkcji Kubelka-Munka (równanie 41) uzyskano wykres przedstawiony na rysunku 30b, z którego wyznaczono wartości szerokości przerwy energetycznej (tabela 15). Wartość przerwy energetycznej dla czystego MoO_3 (2,9eV) jest zbliżona do wartości literaturowej (3,0eV) [128]. Dla serii badanych katalizatorów, wraz ze wzrostem zawartości MoO_3 na powierzchni nośnika, szerokość przerwy energetycznej maleje i zbliża się do wartości przerwy energetycznej ustalonej dla czystego MoO_3 . Szerokość przerwy energetycznej pozwala oszacować lokalną strukturę powierzchniowych form [85,148].

Tabela 15 Szerokość przerwy energetycznej i szacowana lokalna struktura MoO_x próbek $n\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$

Próbka	Szerokość przerwy energetycznej (eV)	Lokalna struktura
$3\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$	3,5	Monomeryczna i oligomeryczna forma MoO_x
$5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$	3,4	Monomeryczna i oligomeryczna forma MoO_x
$10\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$	3,2	Polimeryczna MoO_x lub krystaliczna forma MoO_3
$20\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$	3,2	Polimeryczna MoO_x lub krystaliczna forma MoO_3
MoO_3	2,9	Krystaliczna forma MoO_3
MoO_3^a	3,0	Krystaliczna forma MoO_3

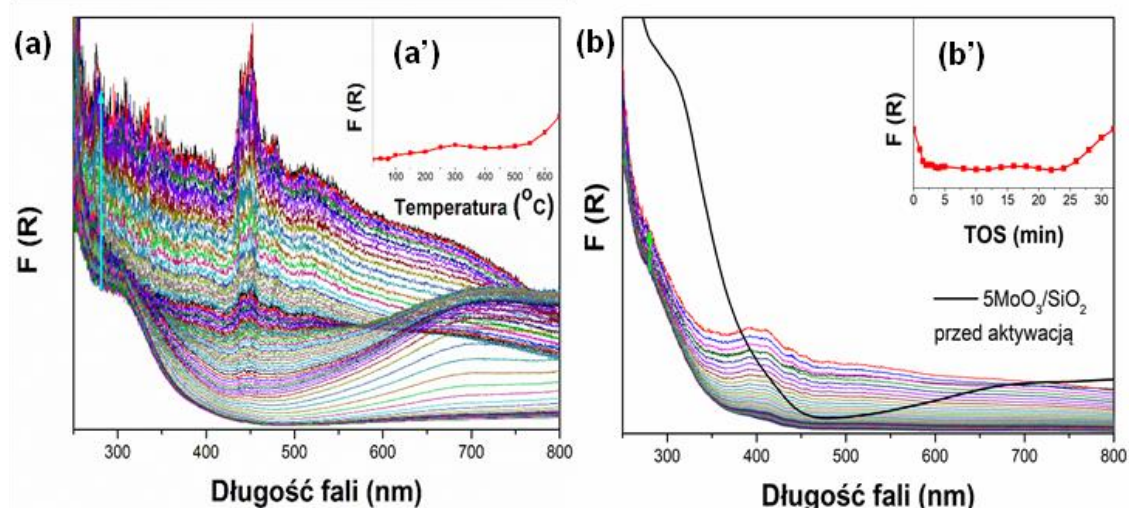
^a dane z [128]

Jak pokazano w tabeli 15, zmniejszenie się szerokości przerwy energetycznej dla próbek o zawartości 3-5% mas. MoO_3 może sugerować, że już przy zawartości 3% mas. MoO_3 na powierzchni krzemionki mogą tworzyć się oligomeryczne formy MoO_3 . Wartości przerwy energetycznej katalizatorów 10 i 20% $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ nie różnią się zasadniczo między sobą, w tych próbkach, prawdopodobnie dominującą formą MoO_3 jest forma polimeryczna MoO_x lub nanocząstki MoO_3 .

4.3.1.4. Badania operando UV-vis DRS w trakcie aktywacji

Na rysunku 31a przedstawione wyniki pomiarów UV-Vis DRS dla katalizatora $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ w trakcie ogrzewania od 50°C do 630°C w strumieniu propan/argon. Wraz ze wzrostem temperatury zmianie ulega widmo w całym zakresie długości fal co związane jest ze zmianami stopnia utleniania molibdenu, zaciemnieniem próbki spowodowanym odkładaniem się depozytu węglowego (ciemnieniem próbki) oraz dryfem temperaturowym widma. Jednoczesne zachodzenie kilku procesów utrudnia śledzenie stopnia utlenienia. Nie mniej jednak można zaobserwować w trakcie wzrostu temperatury niewielki spadek intensywności pasma przy 280 nm (rysunek 31a') w zakresie $\sim 350\text{-}450^\circ\text{C}$, co wskazuje na częściową redukcję Mo^{6+} i jednoczesny wzrost intensywności szerokiego pasma z maksimum zlokalizowanym przy ok. 700 nm świadczących o redukcji molibdenu Mo^{6+} . Proces redukcji nakłada się z procesem osadzania depozytu węglowego powodującym wzrost intensywności w całym badanym zakresie UV-Vis. Podobne zmiany zaobserwowano w przypadku badań katalizatorów na osnowie chromu w procesie odwodornienia propanu [151,152].

W trakcie izotermicznej aktywacji katalizatora (rysunek 31b) obserwuje się znacznie szybszy wzrost intensywności w całym zakresie widma. Intensywność maksimum absorpcji przy 280 nm (rysunek 31b') w ciągu pierwszych 3-5 minut gwałtownie maleje, co jest związane z szybką redukcją formy Mo^{6+} . Wzrost intensywności tego pasma po 25 minucie, jak i w przypadku badań *operando* UV-vis DRS w trakcie podniesienia temperatury (rysunki 31a i a'), jest związany z zaciemnieniem katalizatora. Podobne zmiany intensywności pasma przy 280 nm zaobserwowano w artykule [122], gdzie również po ok. 25 minucie przebywania katalizatora w strumieniu alkanu obserwuje się wzrost intensywności tego pasma. Dłuższe przebywanie próbki w strumieniu alkanu (do 60 minut) bardziej sprzyja zaciemnieniu próbki. Zaciemnienie próbki jest przyspieszane gdy zaczyna się przemiana fazowa $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoC}_{1-x}$ związana z rozkładem produktów powstających przy kontakcie metanu z powierzchnią katalizatora (etylen i benzen).



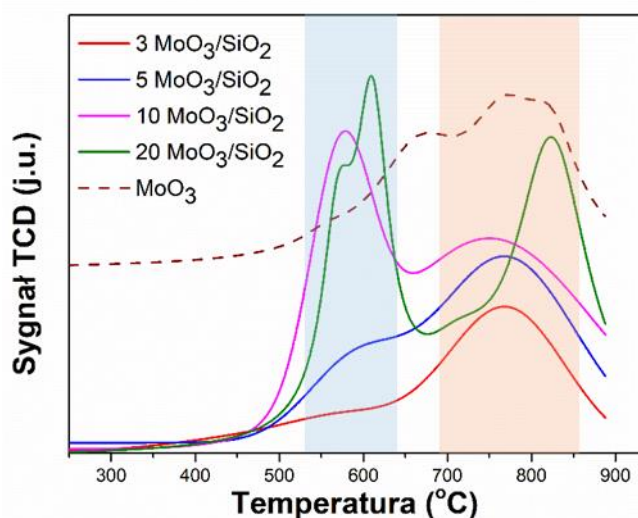
Rysunek 31 Widma operando UV-vis DRS katalizatora $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ zebrane w trakcie ogrzewania od 50°C do 630°C w strumieniu mieszanki propan/argon (a) i izotermicznego ogrzewania katalizatora w 600°C przez 30 min w strumieniu mieszanki propan/argon (b).

4.3.1.5. Analiza TPR- H_2

Profile temperaturowo programowanej redukcji wodorem - TPR- H_2 przedstawiono na rysunku 32. W przypadku spreparowanej serii katalizatorów można wyróżnić dwie strefy redukcji wysokotemperaturową (strefa pomarańczowa) i niskotemperaturową (strefa niebieska). W obu zakresach można się spodziewać zachodzenia wieloetapowych procesów redukcji MoO_x na różnym stopniu dyspersji i związania z nośnikiem.

Jak było wspomniano wcześniej, w literaturze [139] maksima konsumpcji wodoru w wysokich temperaturach ($700\text{--}850^\circ\text{C}$) przypisuje się zwykle redukcji form monomerycznych molibdenu, które mogą być połączone z nośnikiem, np, $-\text{Si-O-Mo}-$. Intensywność tego maksimum rośnie wraz ze wzrostem zawartości MoO_3 (materiały 3 i 5 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$) osadzonej na krzemionce, co wskazywać może na stopniowe wysycenie powierzchni nośnika. W przypadku katalizatorów z większą zawartością molibdenu ujawniają się dodatkowe maksima redukcji w obszarze niskich temperatur ($480\text{--}650^\circ\text{C}$), których intensywność rośnie wraz ze wzrostem zawartości MoO_3 na nośniku. Pojawienie się tych maksimów świadczy o redukcji form oligomerycznych MoO_3 . Jednak, taka sama interpretacja pików w tym zakresie temperatur w przypadku katalizatora $20\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ może być sporna, ponieważ pik ten znajduje się w strefie temperatury sublimacji MoO_3 ($\sim 700^\circ\text{C}$ [153]). Więc wyostrzone i wyższe pików w temperaturach $570\text{--}620^\circ\text{C}$ oraz wysokotemperaturowy pik (823°C), który lekko się przesuwają w kierunku wyższych temperatur można przypisać redukcji krystalicznej formy MoO_3 , niż monomerycznych form połączonych z nośnikiem. Te rozważania, dotyczące pików

niskotemperaturowego można również zastosować do profilu redukcji katalizatora $10\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ [148,154,155]

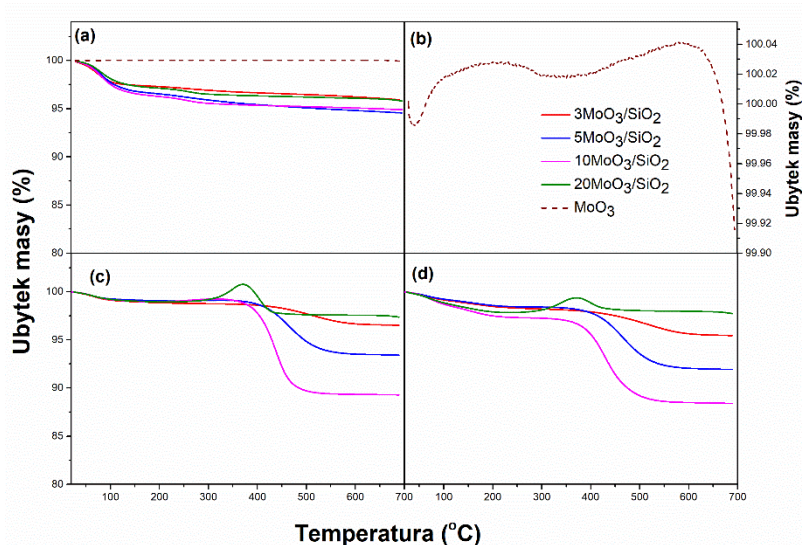


Rysunek 32 Profile H_2 -TPR katalizatorów $n\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ i MoO_3 jako próbki porównawczej. Obszar pomarańczowy prezentuje formy monomeryczne, niebieski - krystaliczne

4.3.1.6. TGA-DTA

Rysunek 33 ilustruje krzywe TG dla serii katalizatorów świeżych (rysunek 33a), po reakcji PDH (rysunek 33c) oraz po reakcji PDH i metatezy (rysunek 33d). Na krzywych TG dla serii wszystkich świeżych katalizatorów zaobserwowano niewielkie ubytki masy (<2%) w temperaturze poniżej 300°C wynikające z desorpcją fizysoorbowanej zanieczyszczeń.

Po wysokotemperaturowej aktywacji (po reakcji PDH) profile TG wykazują różny kształt w zależności od zawartości molibdenu w katalizatorze. W przypadku tlenkowych katalizatorów molibdenowych na nośnikach, w zakresie temperatur 200 - 700°C zachodzą reakcje utleniania depozytu węglowego oraz reakcje węglików powstałych [149,153]. Procesowi spalania depozytu węglowego wytworzonego w reakcji PDH towarzyszy ubytek masy natomiast procesowi utleniania węglików molibdenu i tlenku molibdenu $4+$ odwrotny efekt, tj. wzrost masy. W serii badanych materiałów te dwa procesy nakładają się w zakresie temperatur 200 - 700°C z czym związane są różnice w krzywych TG.



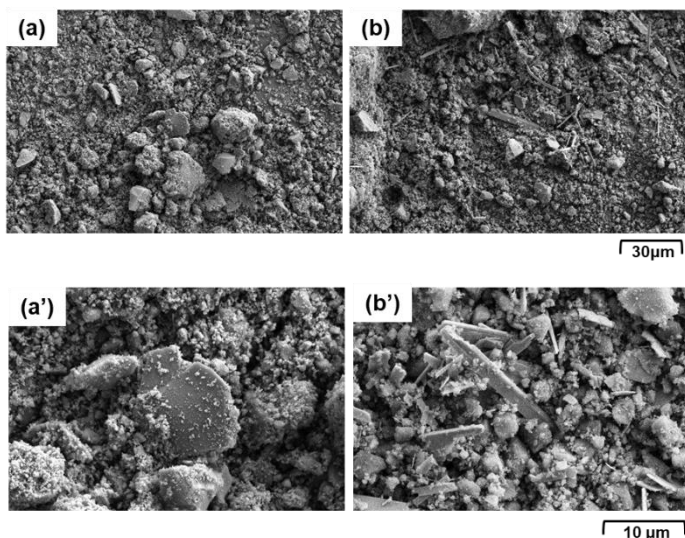
Rysunek 33 Profile TG serii katalizatorów $n\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$: (a) świeże katalizatory i MoO_3 jako próbka odniesienia, (b) powiększenie profilu $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, (c) profile katalizatorów $n\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ po wysokotemperaturowej aktywacji PDH 600°C , 30 min, (d) profile katalizatorów po wysokotemperaturowej aktywacji PDH 600°C , 30 min \rightarrow metateza.

W przypadku próbki o największej zawartości molibdenu ($20\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$) widoczne jest wyraźne maksimum w temperaturze 370°C , a następnie niewielki ubytek masy, co w przypadku tego katalizatora może świadczyć o dominacji procesu utleniania MoC_{1-x} i MoO_2 do MoO_3 . W przypadku pozostałych próbek dominuje efekt utleniania depozytu w efekcie czego masa próbki na krzywych TG maleje. Fazowa przemiana tlenku molibdenu do węgliku na katalizatorze po reakcjach PDH i PDH \rightarrow met została potwierdzona badaniami XRD. Powstawanie węglików na powierzchni również było zaobserwowano w trakcie wysokotemperaturowej aktywacji metanem katalizatora $20\text{MoO}_3/\text{SBA-1}$ [122].

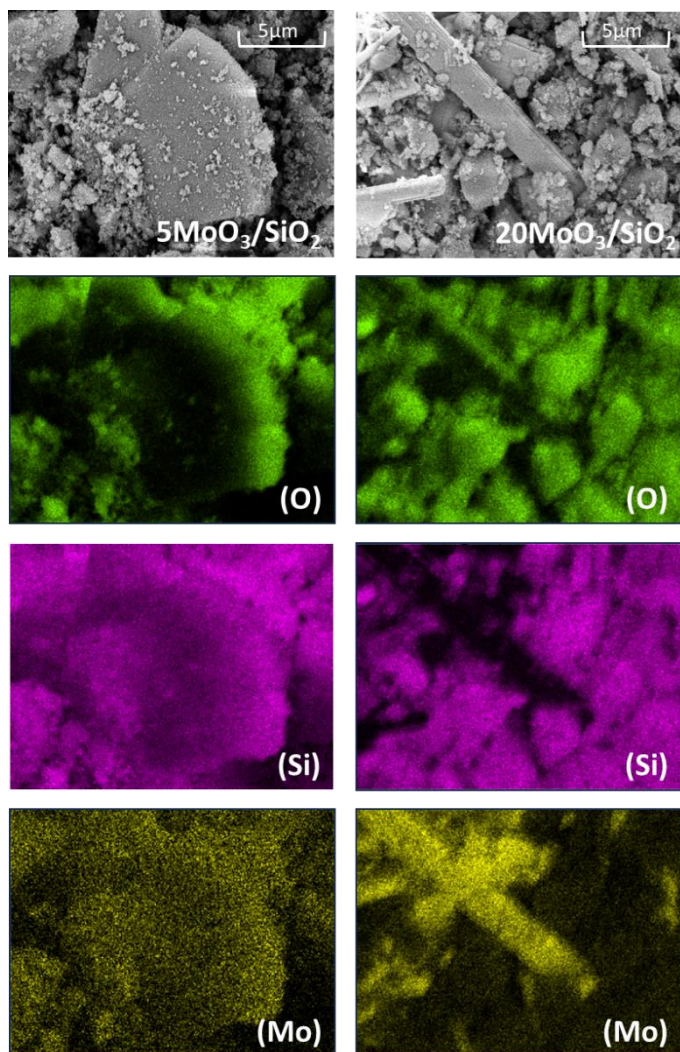
4.3.1.7. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

W celu poznania morfologii serii katalizatorów świeżych katalizatorów $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ i $20\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ i dyspersji Mo (na poziomie mikrometrycznym) próbki zbadano metodą SEM z analizą EDS.

Porównanie obrazów $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ i $20\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ (rysunek 34) wskazuje na to, że katalizator $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ nie posiada na swojej powierzchni dużych krystalitów MoO_3 . Z kolei na powierzchni katalizatora $20\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ już są obecne krystality MoO_3 w formie pałeczek i igieł, co jest zgodne z wynikami badań XRD. Podobne obserwacje zmiany morfologii wraz ze wzrostem zawartości MoO_3 na powierzchni nośnika był zaobserwowany przez Lou i innych [148]. Analiza EDS dowodzi (rysunek 35), że molibden w próbce $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ na poziomie mikrometrycznym został równomiernie rozłożony na powierzchni nośnika.



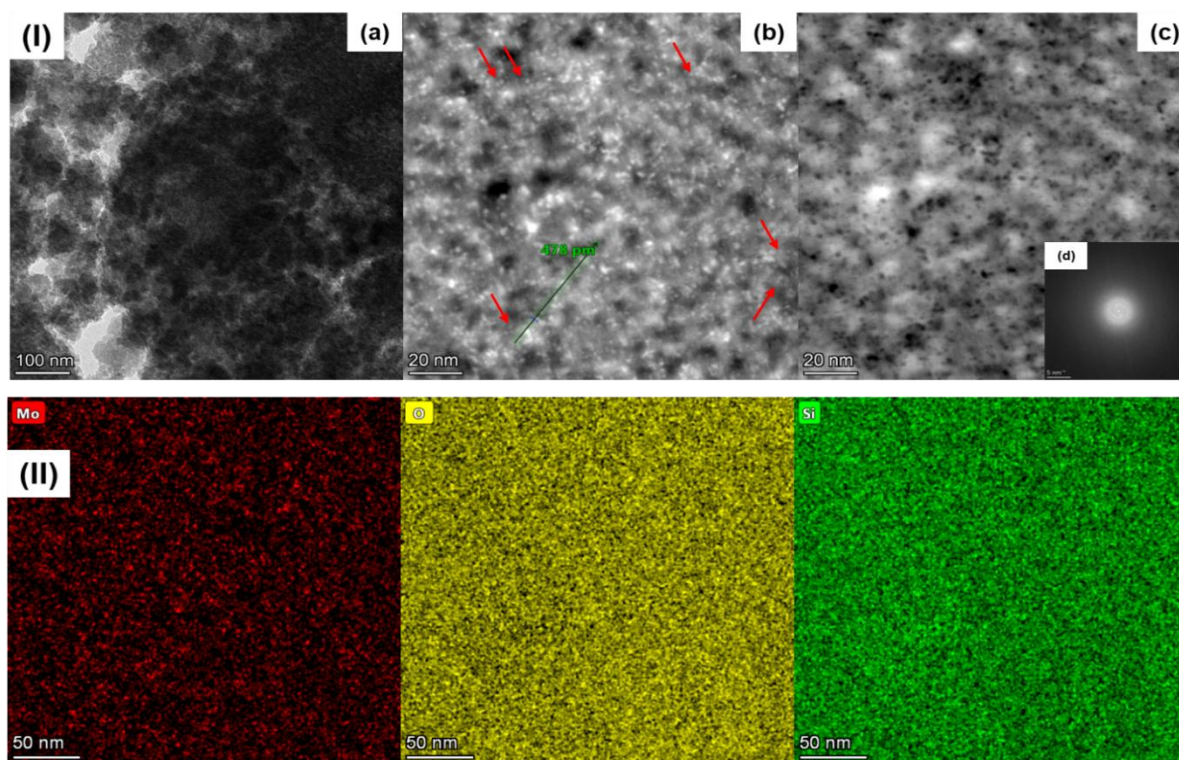
Rysunek 34 Obrazowanie SEM świeżych katalizatorów $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ (a) i $20\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ przy powiększeniach 2500 (a i b) i przy powiększeniach 10 000 (a' i b')



Rysunek 35 Mikrobrazowanie SEM z analizą EDS świeżych katalizatorów $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$; $20\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$

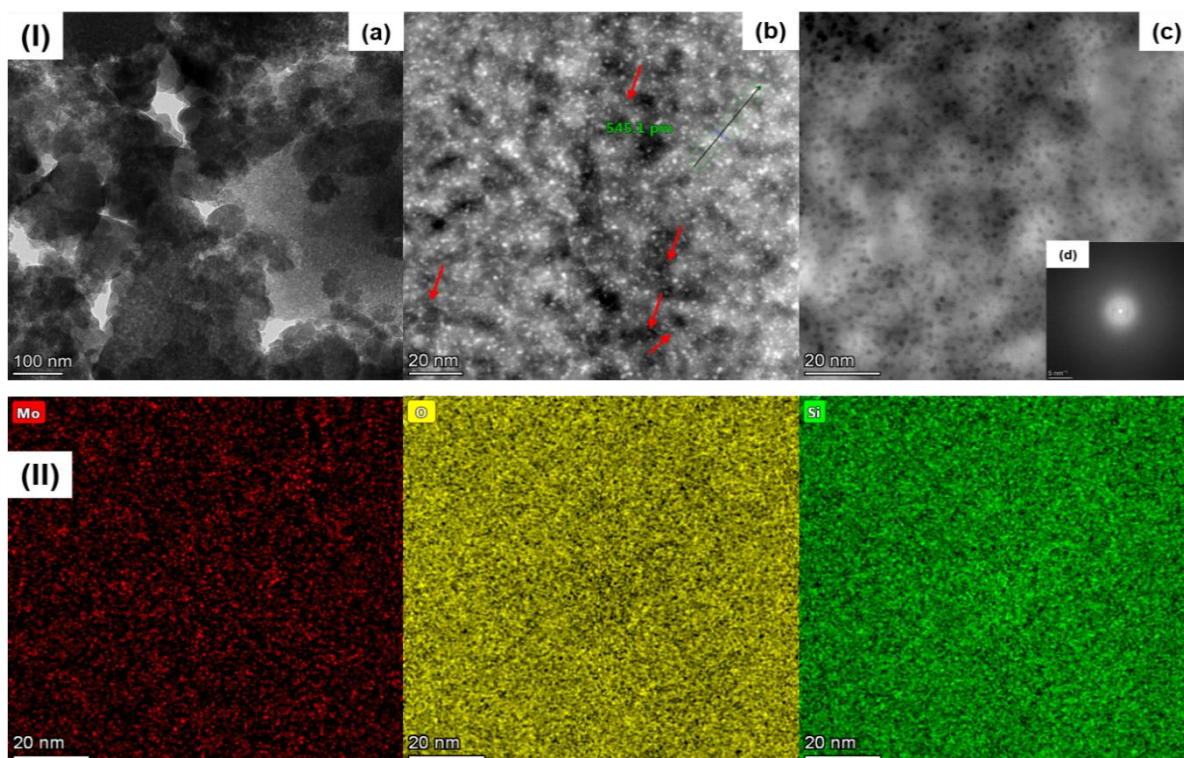
4.3.1.8. HRTEM

Mikroobrazowanie STEM z zastosowaniem pierścieniowego wysokokątowego detektora pola ciemnego (HAADF) oraz mapowanie pierwiastkowe (rysunki 36,37 i 38) posłużyło do uzyskania informacji o zmianie dyspersji i strukturze form Mo katalizatora $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ przed i po wysokotemperaturowej aktywacji w strumieniu Ar w temperaturze 600°C przez 60 min i po wysokotemperaturowej aktywacji/reakcji odwodornienia propanu w 600°C przez 30 min. Obrazowanie TEM (rysunki 36,37 i 38I-a) potwierdza porowatość katalizatorów. Na mikroobrazach STEM HAADF świeżego katalizatora (rysunek 36 I-b i c) obserwuje się jednocześnie współistnienie Mo rozproszonego w formie silnie zdyspergowanej (zaznaczone strzałkami czerwonymi) jak i w formie polimerycznej (małe skupiska).

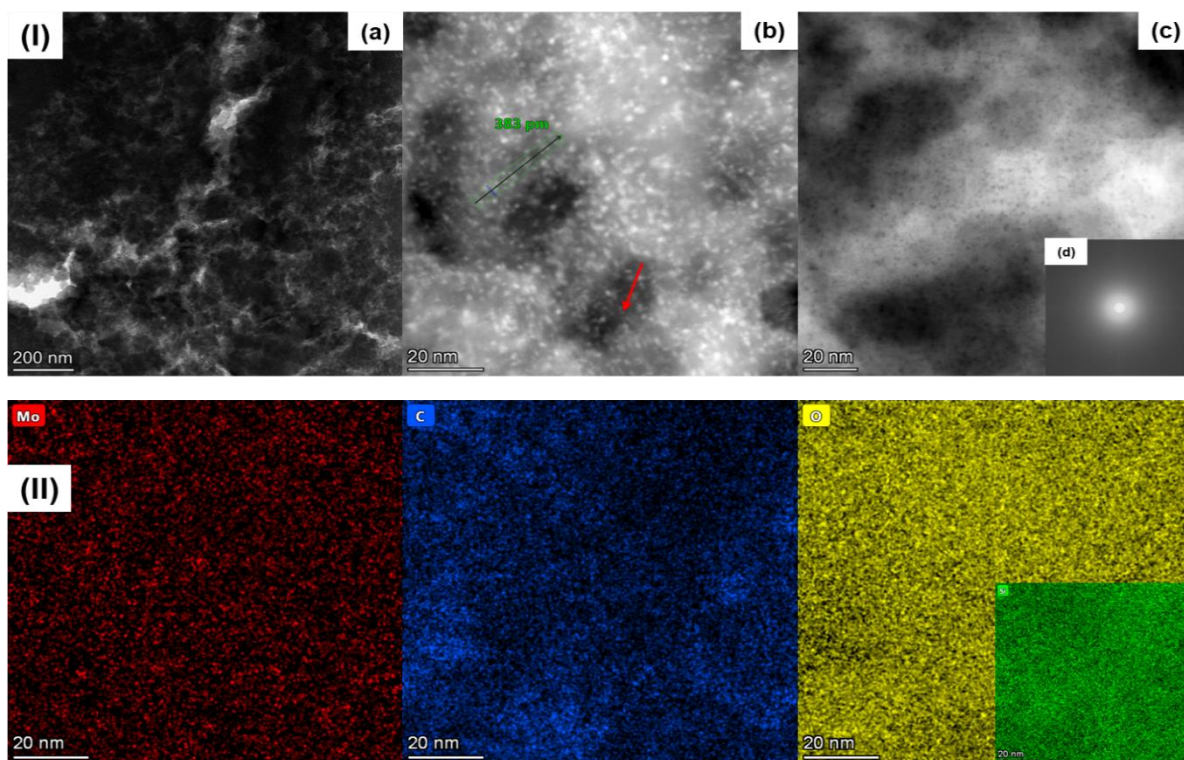


Rysunek 36 (I) Zdjęcie TEM (a), HAADF STEM (b), HAADF-STEM w ciemnym polu (c) i obraz dyfrakcyjny (d) oraz (II) mapowanie pierwiastkowe świeżego katalizatora $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$.

Obydwie formy są stabilne w wysokiej temperatury (600°C przez 30 lub 60 min) w strumieniu gazów (argon i mieszanka propan/argon). Na obrazach HAADF również zmierzona została odległość pomiędzy formami Mo-O-Mo na powierzchni (rysunek 39). Odległość między atomami Mo-Mo jest powyżej 0,3 nm i nie przekracza 1 nm. Według badań teoretycznych wykonanych w artykule [79], odległość między formami Mo-O-Mo powyżej 0,3 nm może być warunkiem do przypisania formy monomerycznej.

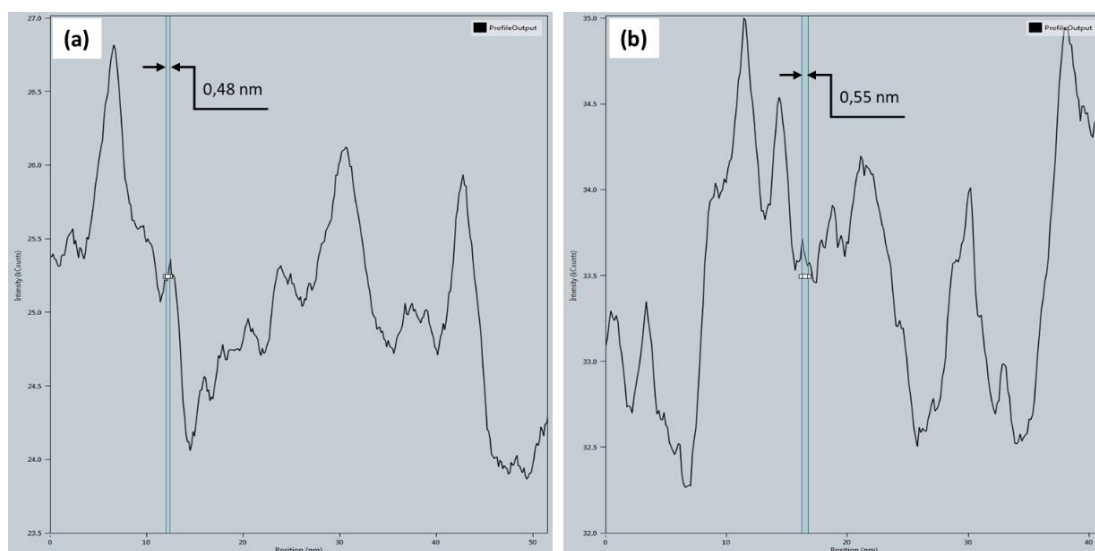


Rysunek 37 (I) Zdjęcie TEM (a), HAADF STEM (b), HAADF-STEM w ciemnym polu (c) i obraz dyfrakcyjny (d) oraz (II) mapowanie pierwiastkowe $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ po wysokotemperaturowej aktywacji w strumieniu Ar w temperaturze 600°C przez 60 min



Rysunek 38 (I) Zdjęcie TEM (a), HAADF STEM (b), HAADF-STEM w ciemnym polu (c) i obraz dyfrakcyjny (d) oraz (II) mapowanie pierwiastkowe katalizatora $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ po wysokotemperaturowej aktywacji PDH 600°C , 30 min

Analizy EDS wskazują na to, że Mo jest równomiernie zdyspergowany na powierzchni nośnika, w przypadku próbki katalizatora po wysokotemperaturowej aktywacji PDH w 600°C przez 30 min widać, że w trakcie reakcji na powierzchni katalizatora osadził się depozyt węglowy (rysunek 38 II), co prawdopodobnie jest przyczyną zaciemnienia na obrazie TEM tej próbki (rysunek 38I-a). Obrazy dyfrakcyjne (rysunek 36,37 i 38I-d) pokrywa się z dyfraktogramami próbek 5MoO₃/SiO₂ potwierdzając jego strukturę amorficzną.



Rysunek 39 Zintegrowany profil intensywności od położenia pomiędzy atomami Mo-Mo próbki świeżego katalizatora 5MoO₃/SiO₂ (a) i katalizatora 5MoO₃/SiO₂ po aktywacji w strumieniu argonu w 600°C przez 60 min

4.3.1.9. Skład pierwiastkowy

Wyniki analizy składu chemicznego uzyskane techniką XRF przedstawiono w tabeli 16. W serii katalizatorów wraz ze wzrostem zawartością MoO₃ zmniejsza się udział Si i O w próbkach. Końcowa oznaczona zawartość Mo jest bliska do obliczonej zawartości Mo. Utrata Mo podczas kalcynacji w wysokiej temperaturze (550°C) jest nieznaczna. Różnice w wartościach Mo oznaczonych i obliczonych w próbkach 5MoO₃/SiO₂ i 10MoO₃/SiO₂ mogą wynikać z tego, że analizy pierwiastkowo zostały wykonane w trybie analizy niestandardowej (bez wykonania krzywej kalibracyjnej).

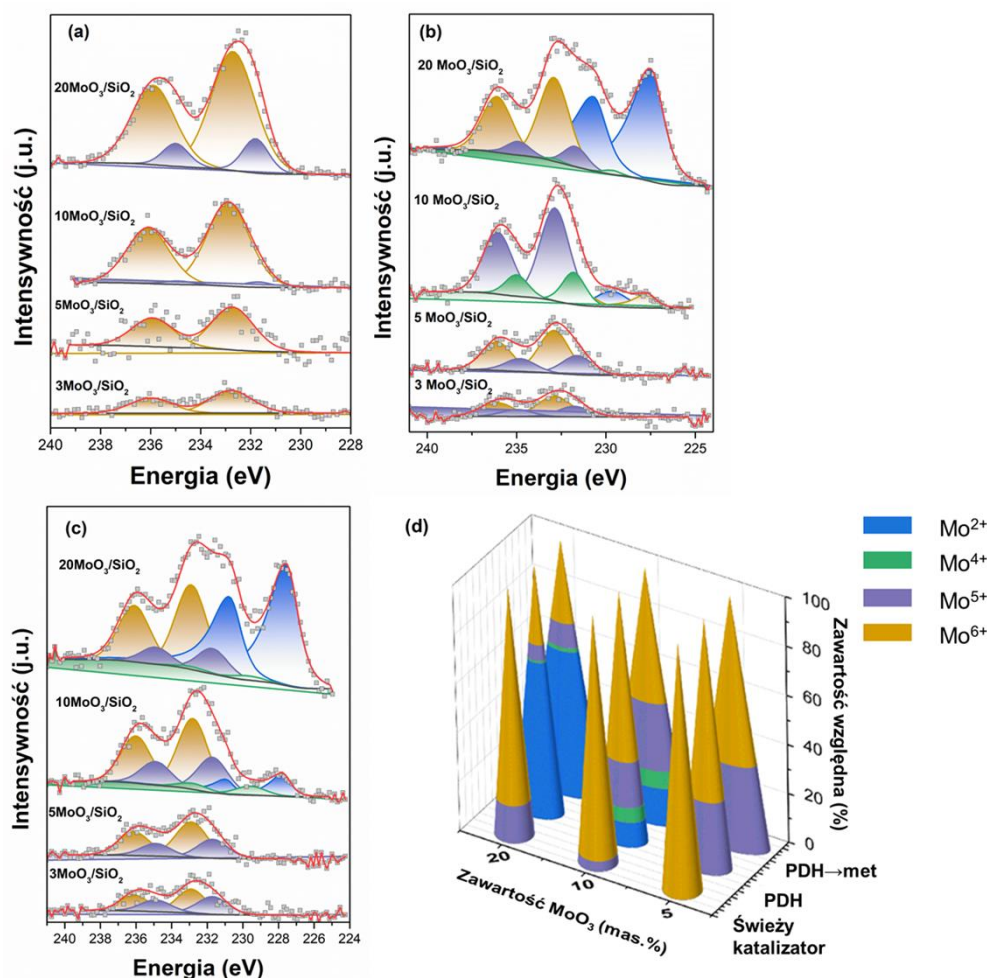
Tabela 16 Analiza składu chemicznego techniką XRF świeżych katalizatorów nMoO₃/SiO₂

Próbka	Oznaczona zawartość techniką XRF			Obliczona zawartość Mo (mas %)
	Si	O	Mo	
3% MoO ₃ /SiO ₂	44,4	52,5	2,0	2,0
5% MoO ₃ /SiO ₂	43,0	51,7	4,5	3,3
10% MoO ₃ /SiO ₂	40,1	50,6	8,3	6,7
20% MoO ₃ /SiO ₂	36,8	49,1	13,4	13,3

4.3.1.10. XPS

Rozkład powierzchniowych form molibdenu w katalizatorach nMoO₃/SiO₂ był zbadany techniką spektroskopii fotoelektronów XPS. Na rysunku 40c przedstawione są zestawienia widm XPS elektronów 3d molibdenu serii świeżych katalizatorów, katalizatorów po wysokotemperaturowej aktywacji PDH 600°C, 30 min oraz po wysokotemperaturowej aktywacji PDH 600°C, 30 min→met. Na powierzchni świeżych katalizatorów zidentyfikowano tylko formy Mo⁶⁺ i Mo⁵⁺. Dublet o największej intensywności przy 232,8 ± 0,1 eV (Mo 3d_{5/2}) i 236,0 ± 0,1 eV (Mo 3d_{3/2}), pochodzący od rozszczepienia spin-orbita, przepisuje się obecności Mo⁶⁺, dublet o niższej intensywności przy 231,7 ± 0,1 eV (Mo 3d_{5/2}) i 234,9 ± 0,1 eV (Mo 3d_{3/2}) odpowiada obecności Mo⁵⁺ [156]. Warto nadmienić, że obecność molibdenu na 5 stopniu utlenienia obserwuje się tylko w materiałach o wyższej zawartości MoO₃ (10 i 20%), związane jest to z tym, im większa zawartość Mo, tym większa skłonność fazy aktywnej do tworzenia częściowo zredukowanych form. Skład form powierzchniowych katalizatora znacznie zmienił się po odwodornieniu propanu. W próbkach 10 i 20MoO₃ pojawiają się dwa dodatkowe dublety przy 229,7 ± 0,1 eV (Mo 3d_{5/2}) i 232,9 ± 0,1 eV (Mo 3d_{3/2}), które odpowiadają za obecność Mo⁴⁺ w MoO₃ [122,157]. Ponadto, obecność węgliku molibdenu (II) (Mo₂C), wspomniana wcześniej przy analizach XRD (rysunek 29), potwierdza się dwoma asymetrycznymi pikami przy 227,7 ± 0,1 eV (Mo 3d_{5/2}) i 230,9 ± 0,1 eV (Mo 3d_{3/2}) [158,159]. Podobnie do próbek świeżego katalizatora, najgłębszej redukcji uległa próbka 20MoO₃. W tym przypadku, aż 61% Mo uległo fazowej przemianie do Mo₂C. Próbki po odwodornieniu propanu i następczej reakcji metatezy propylenu nie uległy tak istotnej zmianie, Następcza reakcja metatezy faworyzuje powstanie Mo na 5+ stopniu utleniania. Zmianę proporcji zidentyfikowanych form Mo zestawiono na rysunku 40 d. Ze względu na niską wiarygodność

dekonwolucji widm katalizatora o niskiej zawartości Mo ($3\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$), zostały one pominięte na tym zestawieniu.



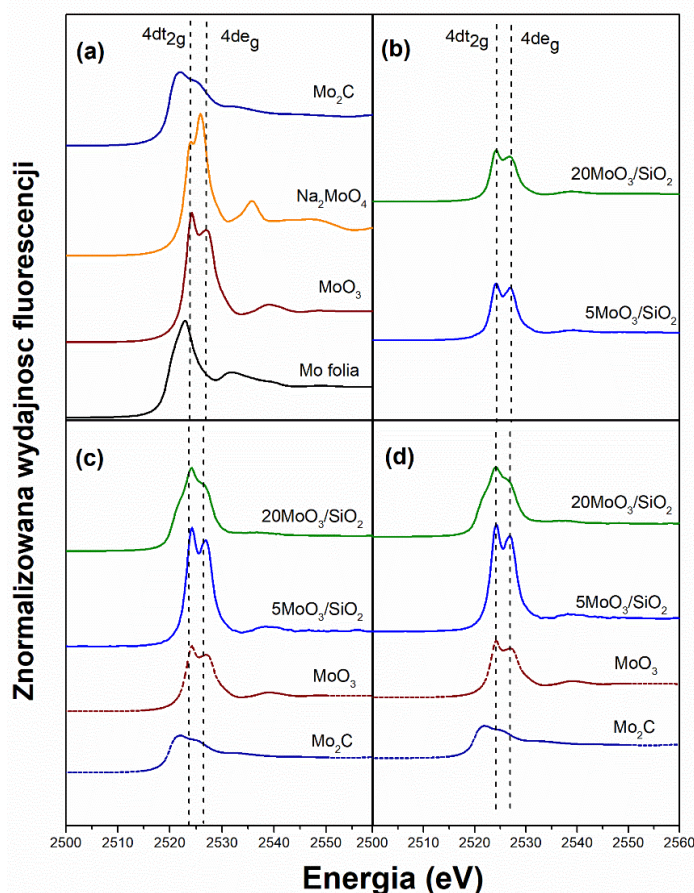
Rysunek 40 Widma XPS elektronów 3d Mo serii katalizatorów $n\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ (a), po wysokotemperaturowej aktywacji w strumieniu propanu w temperaturze 600°C przez 30 min (b) i katalizatora $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ po wysokotemperaturowej aktywacji w strumieniu propanu w temperaturze 600°C przez 30 min i następczej niskotemperaturowej reakcji metatezy propylenu w 50°C (c) oraz względna zawartość form Mo (d)

4.3.1.11. Badania lokalnej struktury

Widma XANES pozwalają uzyskać informację o lokalnej strukturze wokół absorbującego atomu. Powstają one w wyniku przejść elektronowych z poziomu rdzenia do nieobsadzonych stanów. Krawędzi K odpowiadają przejścia elektronowe z poziomu rdzenia 1s, dla krawędzi L₁ – 2s, natomiast krawędziom L₂ i L₃ odpowiednio – 2p_{1/2} i 2p_{3/2}. Teo i Lee wykazali [160], że dla krawędzi L₂ i L₃ przejście p → d jest 50 razy bardziej faworyzowane niż przejście p → s, dlatego krawędzie absorpcji (białe linie) dla krawędzi L mogą mierzyć niezajęte stany d. Rozszczepienia orbitali d pozwalają na rozróżnienie związków Mo skoordynowanych tetraedrycznie (MoO_4^{2-}) i oktaedrycznie (MoO_3) [161]. Intensywność rozszczepień orbitali

$t_{2g}:e_g$ dla pola krystalicznego o symetrii oktaedrycznej wynosi 3:2 a dla symetrii tetraedrycznej $t_{2g}:e_g=2:3$ [162].

Na rysunku 41 przedstawione są widma próbek odniesienia MoO_3 , Mo_2C , Na_2MoO_4 (rysunek 41a), próbek świeżych katalizatorów $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ i $20\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ (rysunek 41b), tych katalizatorów po wysokotemperaturowej aktywacji w strumieniu propanu w temperaturze 600°C przez 30 min (rysunek 41c), oraz próbek tych katalizatorów po wysokotemperaturowej aktywacji w strumieniu propanu w temperaturze 600°C przez 30 min i następczej niskotemperaturowej reakcji metatezy propylenu w 50°C (rysunek 41d).

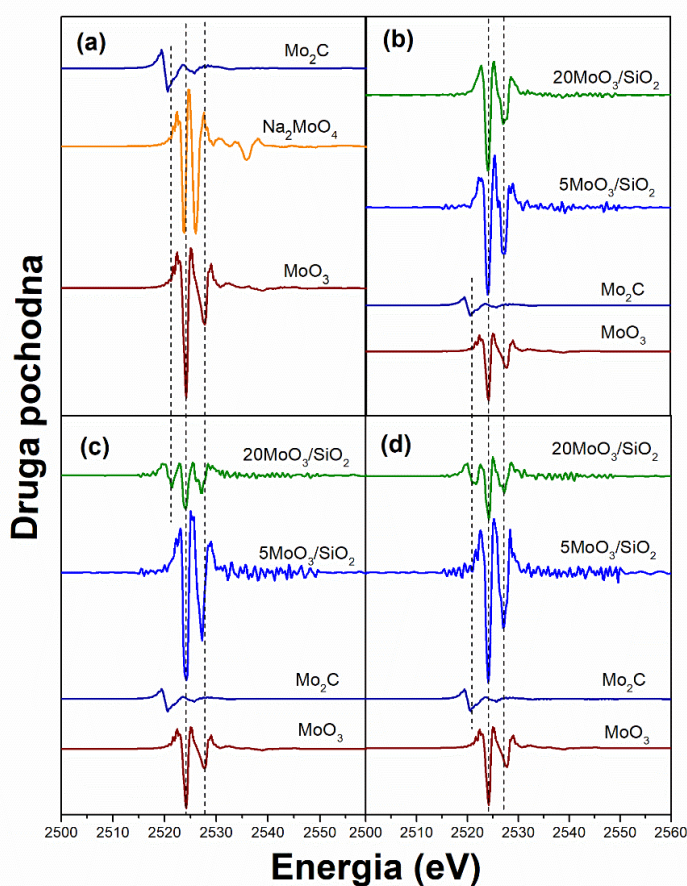


Rysunek 41 Widma XANES L_3 próbek odniesienia (a), próbek świeżych katalizatorów $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ i $20\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ (b), próbek katalizatorów $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ i $20\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ po wysokotemperaturowej aktywacji w strumieniu propanu w temperaturze 600°C przez 30 min (c) oraz katalizatorów $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ i $20\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ po wysokotemperaturowej aktywacji w strumieniu propanu w temperaturze 600°C przez 30 min i następczej niskotemperaturowej reakcji metatezy propylenu w 50°C (d)

Krawędzie absorpcji na widmach próbek MoO_3 i Mo_2C przy wyższych energiach ($\sim 2527\text{eV}$) mają niższą intensywność, w porównaniu do intensywności krawędzi absorpcji przy niższych energiach ($\sim 2520\text{eV}$). Stąd można wywnioskować te odnośniki posiadają symetrię oktaedryczną. Natomiast odnośnik Na_2MoO_4 posiada symetrię tetraedryczną, ponieważ krawędź absorpcji przy niższych energiach jest niższa niż krawędź absorpcji przy wyższych

energiach. Zbadane próbki świeżych katalizatorów zawierających 5 i 20% mas. MoO_3 na nośniku posiadają symetrię oktaedryczną.

Po wysokotemperaturowej aktywacji w strumieniu propanu widać, że próbka $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ nie uległa zmianie, natomiast próbka $20\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ posiada zdeformowane widmo w porównaniu do widma świeżej próbki. Aby wyjaśnić różnicę między polem rozszczepienia ligandów świeżych i zużytych katalizatorów, została przeprowadzona analiza miejsc zerowych w drugiej pochodnej widm absorpcyjnych (rysunek 42), która służy do dokładniejszego określenia wartości rozszczepienia pomiędzy orbitalami. Wartości rozszczepień pomiędzy orbitalami zestawiono w tabeli 17.



Rysunek 42 Drugie pochodne widm XANES krawędzi L_3 próbek odniesienia (a), próbek świeżych katalizatorów $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ i $20\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ (b), próbek katalizatorów $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ i $20\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ po wysokotemperaturowej aktywacji w strumieniu propanu w temperaturze 600°C przez 30 min (c) oraz katalizatorów $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ i $20\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ po wysokotemperaturowej aktywacji w strumieniu propanu w temperaturze 600°C przez 30 min i następczej niskotemperaturowej reakcji metatezy propylenu w 50°C (d)

Tabela 17 Rozszczepienie energetyczne orbitali d badanych próbek MoO₃ i próbki odniesienia MoO₃ (wartości wyznaczone na podstawie drugiej pochodnej)

Próbka		Energia krawędzi absorpcji (eV)			Wartość rozszczepienia (eV)	
		1	2	3	ΔeV_{2-1}	ΔeV_{3-2}
odnośniki	Mo ₂ C	2520,6	2525,8	-	5,2	-
	MoO ₃		2524,2	2527,8		3,6
	Na ₂ MoO ₄		2523,6	2526,0		2,4
Świeże katalizatory	5MoO ₃ /SiO ₂		2524,0	2527,2		3,2
	20MoO ₃ /SiO ₂		2524,0	2527,4		3,4
PDH 600°C, 30 min	5MoO ₃ /SiO ₂		2524,2	2527,2		3,0
	20MoO ₃ /SiO ₂	2521,4	2524,0	2527,0	3,0	2,6
PDH 600°C, 30min→metateza	5MoO ₃ /SiO ₂		2524,2	2527,0		2,8
	20MoO ₃ /SiO ₂	2521,4	2524,2	2527,2	3,0	2,8

Widma drugich pochodnych pokazują że w próbce 20MoO₃/SiO₂ po wysokotemperaturowej aktywacji w strumieniu propanu w 600°C przez 30 min zaszła przemiana fazowa. Przy czym widmo drugiej pochodnej tej próbki posiada 3 minima, dwa odpowiadają minimom odnośnika MoO₃ (2521,4 i przy 2527,0 eV) oraz jeden przy 2521,4eV odpowiadające minimum odnośnika Mo₂C.

Wartości w tabeli 17 są zgodne z danymi w pracach [162,163]. Wartości rozszczepienia pomiędzy krawędziami w zakresie 3,1-4,5eV odpowiadają związkom o symetrii oktaedrycznej.

Biorąc pod uwagę zachowanie zestawionych widm można wywnioskować, że próbka świeżego katalizatora 5MoO₃/SiO₂ posiada oktaedryczną strukturę Mo i nie ulega zmianie po wysokotemperaturowej aktywacji w strumieniu propanu. Natomiast w próbce 20MoO₃/SiO₂ zaszła zmiana do tlenowęgliku lub do węgliku Mo.

4.4. Aktywność katalityczna

4.4.1. Wpływ temperatury aktywacji w strumieniu argonu na aktywność katalityczną 5MoO₃/SiO₂

W pierwszej części sprawdzono wpływ temperatury aktywacji w przepływie Ar na aktywność katalityczną w reakcji metatezy propylenu w 50°C. W tabeli 18 przedstawione wartości początkowej aktywności katalitycznej uzyskanej po 5 min od rozpoczęcia reakcji metatezy propylenu.

Tabela 18 Początkowa aktywność katalityczna 5MoO₃/SiO₂ w reakcji metatezy propylenu po aktywacji w strumieniu argonu^a

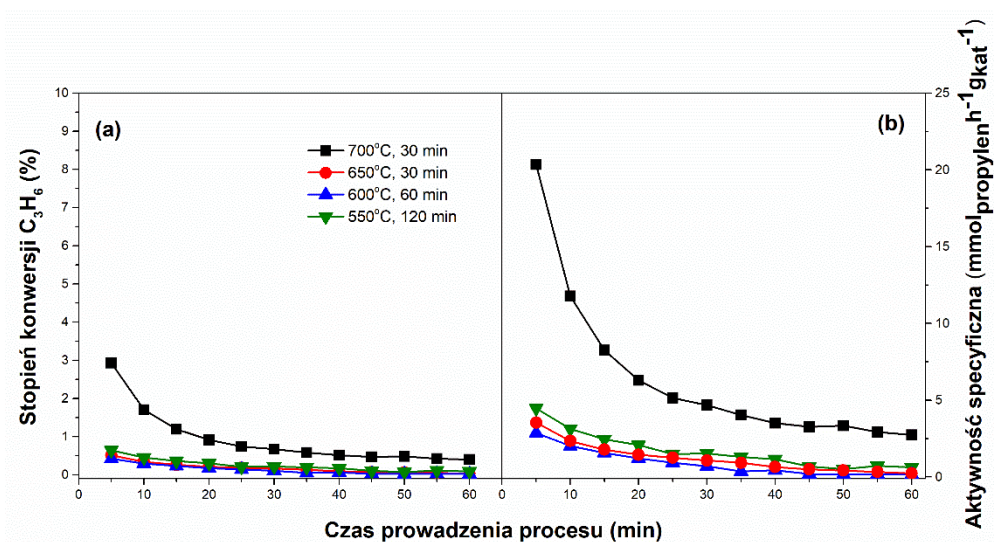
Warunki aktywacji (temperatura i czas)	TOF (h ⁻¹)	Aktywność specyficzna (mmol _{propylen} g _{kat} ⁻¹ h ⁻¹)	Stopień konwersji propylenu (%)	Proporcja cis/trans-2-buten (mol mol ⁻¹)
700°C, 30 min	17,7	20,3	2,9	0,8
650°C, 30 min	10,2	3,5	0,5	1,0
600°C, 60 min	8,3	2,9	0,4	1,0
550°C, 120 min	12,8	4,5	0,6	1,0

^a Warunki aktywacji w strumieniu argonu: $V_{Ar} = 45 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ zakres temperatury aktywacji = 500, 600, 650, 700°C; warunki metatezy propylenu: masa katalizatora $m_{kat} = 0,2 \text{ g}$, całkowite objętościowe natężenie przepływu $V_{całkowite} = 52 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ($V_{propylen} = 47 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $V_{Ar} = 5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Aktywność katalityczną mierzono po 5 min od rozpoczęcia reakcji.

Początkowa aktywność w reakcji metatezy propylenu zmienia się w szeregu: 700°C > 550°C > 650°C > 600°C. Zgodnie z obliczeniami w rozdziale 4.1.2. równowagowy stopień konwersji w danych warunkach prowadzenia metatezy propylenu powinien wynosić 42,9%. Zaobserwowanymi produktami metatezy propylenu były tylko etylen i 2-buteny. Jak widać z rysunku 43, po każdej temperaturze aktywacji nie obserwuje się okresu indukcji w reakcji metatezy propylenu. Aktywacja w 700°C skutkuje najwyższą początkową aktywnością, jednak wartość stopnia konwersji jest bardzo daleka od wartości równowagowej, a katalizator szybko ulega dezaktywacji. W pozostałych analizowanych temperaturach, po ogrzaniu w strumieniu gazu inertnego, uzyskiwane stopnie konwersji nie przekraczają 0,6%. Ponadto również i w tych przypadkach zaobserwowano spadek stopnia konwersji i aktywności specyficznej w funkcji czasu prowadzenia reakcji świadczące o dezaktywacji katalizatora.

Korzystny wpływ temperatury na aktywność metatetyczną jest zgodny z danymi literaturowymi [110,164]. W pracy [110] sprawdzali aktywność serii katalizatorów MoO₃/Al₂O₃ aktywowanych w strumieniu Ar w zakresach temperatur 520-900°C w reakcji metatezy propylenu w 200°C. Katalizatory aktywowane w bardzo wysokich temperaturach (750°C

i wyżej) charakteryzowały się wysoką aktywnością początkową, jednak szybko ulegały dezaktywacji ze względu na częściową redukcję Mo, a w przypadku wyższych zawartości Mo na nośniku, wyższe temperatury aktywacji powodowały sublimację MoO_3 i degradację nośnika. Dlatego dobierając temperaturę aktywacji należy brać pod uwagę zawartość fazy aktywnej oraz rodzaj wybranego nośnika.



Rysunek 43 Zależność stopnia konwersji (a) i aktywności specyficznej (b) katalizatora $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ od temperatury prowadzenia aktywacji w strumieniu argonu w reakcji metatezy propylenu.

Warunki aktywacji w strumieniu argonu: $V_{\text{Ar}}=45\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ zakres temperatury aktywacji = 550, 600, 650, 700°C; warunki metatezy propylenu: masa katalizatora $m_{\text{kat}}=0,2\text{g}$, całkowite objętościowe natężenie przepływu $V_{\text{całkowite}}=52\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ ($V_{\text{propylen}}=47\text{cm}^3\text{min}^{-1}$, $V_{\text{Ar}}=5\text{cm}^3\text{min}^{-1}$). Aktywność katalityczną mierzono po 5 min od rozpoczęcia reakcji.

4.4.2. Wpływ temperatury i czasu aktywacji w strumieniu alkanów

W kolejnej części sprawdzono wpływ warunków (czasu i temperatury) odwodornienia lekkich alkanów (etan i propan) na aktywność katalizatora $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ w reakcji metatezy propylenu w 50°C.

Na początku przetestowano zależność aktywności $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ w reakcji metatezy propylenu od czasu i temperatury prowadzenia reakcji odwodornienia etanu. Zgodnie z analizą termodynamiczną (rozdział 4.1.1.) oraz danymi literaturowymi, efektywne odwodornienie etanu zachodzi w zakresach temperatur 650-800°C [16,19], dlatego w tym rozdziale do badań aktywności katalitycznej $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ został wybrany zakres temperatur 600-700°C.

Początkową aktywność katalityczną i selektywność katalizatora $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ w odwodornieniu etanu w temperaturach, 600, 650 i 700°C zestawiono w tabeli 19. Aktywność katalityczna katalizatora $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ w reakcji EDH liczono nie uwzględniając tlenków węgla w produktach.

Tabela 19 Początkowa aktywność katalizatora 5MoO₃/SiO₂ w reakcji odwodornienia etanu^a

T (°C)	t (min)	Stopień konwersji etanu (%)	Selektywność do (%)		Wydajność etylenu (%)	Aktywność specyficzna ^b (mmol _{etan} g _{kat} ⁻¹ h ⁻¹)
			etylenu	łączna do C ₃		
700	30	14,5	97,8	2,2	14,5	2,7 x 10 ⁻³
	15	15,3	97,4	2,6	14,9	2,8 x 10 ⁻³
	10	15,0	96,3	3,7	14,4	2,8 x 10 ⁻³
	5	14,6	97,0	3,0	14,2	2,8 x 10 ⁻³
	2	13,2	92,8	7,2	13,1	2,5 x 10 ⁻³
	1	3,6	91,1	8,9	3,5	6,6 x 10 ⁻⁴
650	30	8,3	96,9	3,1	8,1	1,5 x 10 ⁻³
	15	8,9	96,9	3,1	8,6	1,6 x 10 ⁻³
	10	8,7	96,3	3,7	8,4	1,6 x 10 ⁻³
	5	8,9	96,6	3,4	8,6	1,6 x 10 ⁻³
	2	7,4	96,1	3,9	7,1	1,3 x 10 ⁻³
	1	4,9	95,1	4,9	4,7	9,1 x 10 ⁻⁴
600	120	1,2	88,9	11,1	1,0	2,2 x 10 ⁻⁴
	60	1,1	90,3	9,7	1,0	2,0 x 10 ⁻⁴
	30	1,1	86,6	13,4	1,0	2,0 x 10 ⁻⁴
	15	1,3	89,2	10,8	1,1	2,4 x 10 ⁻⁴

^awarunki reakcji EDH: masa katalizatora $m_{kat}=0,2g$, zakres temperatury=600,650,700°C, całkowite objętościowe natężenie przepływu $V_{calkowite}=50cm^3min^{-1}$ ($V_{etan}=5cm^3min^{-1}$, $V_{Ar}=45cm^3min^{-1}$). Aktywność katalityczną mierzono po 5 min od rozpoczęcia reakcji

^bAktywność specyficzna została obliczona jako liczba przereagowanych moli propanu g_{kat}^{-1}

Produktami odwodornienia były wodór, etylen oraz powstające w śladowych ilościach propylen i propan. Najwyższą aktywność uzyskano przy prowadzeniu odwodornienia etanu w 700°C, gdzie stopień konwersji nieznacznie wrastał w ciągu 20 min, po czym wrócił do swojej początkowej wartości. Z kolei, selektywność do etylenu, maleje z czasem prowadzenia reakcji. Mniejsza selektywność do etylenu przy prowadzeniu EDH przez 1 i 2 min może być związana z powstawaniem tlenków węgla CO_x, które powstają w pierwszych minutach reakcji, gdy zachodzi redukcja Mo⁶⁺ przez alkan w pierwsze minuty prowadzenia reakcji. Niższa selektywność do etylenu w pierwszych minutach reakcji EDH w 600 i 650°C również jest wynikiem powstawania tlenków węgla [165–168].

Śledząc zmianę aktywności EDH w czasie w 600°C (rysunek 44) obserwuje się ustalenie się stanu stacjonarnego po ok. 60 min. Po tym czasie, selektywność do etylenu rośnie do ok. 97%, wartości bliskiej do wartości początkowej selektywności uzyskanej przy prowadzeniu EDH w 700°C.

Początkową aktywność w reakcji metatezy propylenu w 50°C przedstawia tabela 20. Z zestawienia widać, że aktywacja katalizatora 5MoO₃/SiO₂ reakcją EDH poprawia aktywność katalityczną w reakcji metatezy propylenu w porównaniu z aktywacją tego katalizatora w strumieniu argonu (tabela 18). Dla każdej temperatury reakcji aktywacji istnieje odpowiedni czas, po którym uzyskuje się wysoką aktywność katalityczną metatezy propylenu. W tych przypadkach, wartości stopnia konwersji zbliżają się do wartości równowagowej przy wybranym składzie surowców i warunków prowadzenia reakcji (42,9% w 50°C). Podobnie do aktywacji w strumieniu Ar jedynymi obserwowanymi produktami były etylen i 2-buteny.

Tabela 20 Początkowa aktywność katalityczna w reakcji metatezy propylenu ^a

T ^b (°C)	t ^c (min)	TOF ^d (h ⁻¹)	Aktywność specyficzna ^e (mmol _{propylen} g _{kat} ⁻¹ h ⁻¹)	Stopień konwersji propylenu (%)	Proporcja cis/trans- 2-buten (mol/mol)	Masa depozytu węglowego ^c (%)
700	30	253,9	88,2	12,7	0,7	21,2
	15	382,3	132,8	19,2	0,6	19,1
	10	455,3	158,2	22,8	0,5	15,9
	5	594,5	206,5	29,7	0,5	12,8
	2	592,7	205,9	29,6	0,4	4,2
	1	600,4	208,6	30,1	0,4	0,9
650	30	487,7	169,4	24,6	0,5	14,7
	15	591,8	205,6	29,6	0,5	11,9
	10	648,8	225,4	32,4	0,4	10,0
	5	683,1	237,3	34,2	0,4	5,1
	2	719,8	250,1	35,9	0,4	1,6
	1	561,9	195,2	28,0	0,4	0,9
600	120	599,8	208,4	30,0	0,5	11,2
	60	676,4	235,0	33,8	0,4	5,5
	30	349,9	121,6	17,5	0,6	0,3
	15	81,3	28,2	4,1	0,9	0,1

^a Warunki metatezy propylenu: $V_{propylen} = 47 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $V_{Ar} = 5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $T = 50^\circ \text{C}$; masa katalizatora $m_{kat} = 0,2 \text{ g}$. Czas pomiaru od rozpoczęcia reakcji = 5 min

^b Temperatura aktywacji

^c czas aktywacji

^d wartość TOF liczona w odniesieniu do obliczonej zawartości Mo

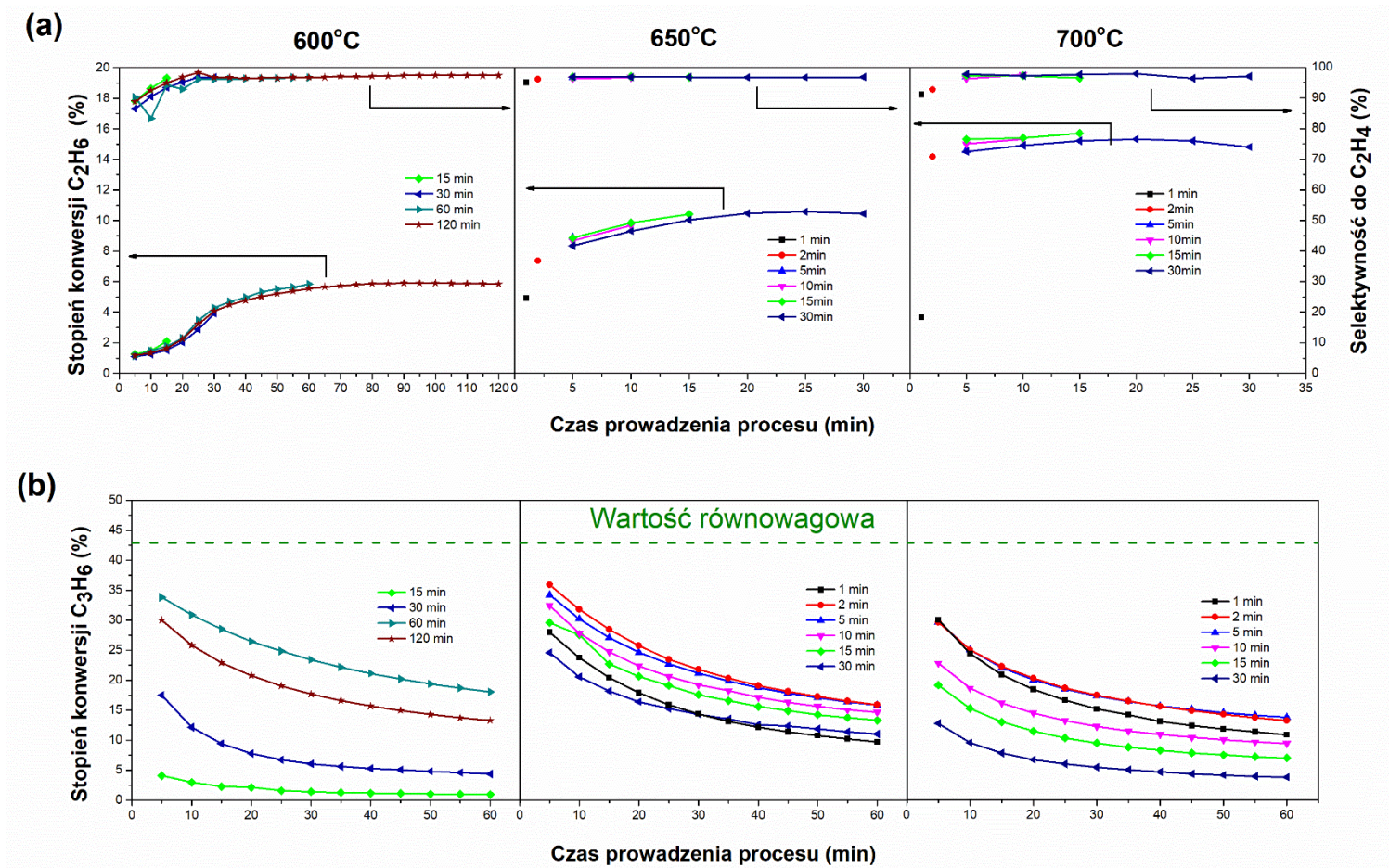
^e Masę węglowego oszacowano jako różnicę wartości ubytku masy między temperaturą ~450°C i ~600°C z profilu TG (rysunek 45)

Podsumowanie wpływu wysokotemperaturowej aktywacji (reakcji EDH) na zmianę stopnia konwersji propylenu w reakcji metatezy w funkcji czasu jest przedstawione na rysunku 44. We wszystkich przypadkach nie obserwuje się okresu indukcji. Aktywacja w 700°C przez 1 min skutkuje najwyższym stopniem konwersji propylenu, jednak już po 10 min prowadzenia reakcji

aktywność szybko zmniejsza się. Szybka dezaktywacja katalizatora również obserwuje się w przypadku aktywacji przez 2 min w 700°C oraz 1 i 2 minutowej aktywacji w 650°C. Związane to może być z krótkim czasem aktywacji, w którym zaszła tylko częściowa redukcja Mo^{6+} , podobnie jak w przypadku zbyt wysokiej temperatury aktywacji, gdzie początkowo katalizator charakteryzował się wysoką aktywnością i szybko tracił swoją aktywność [110].

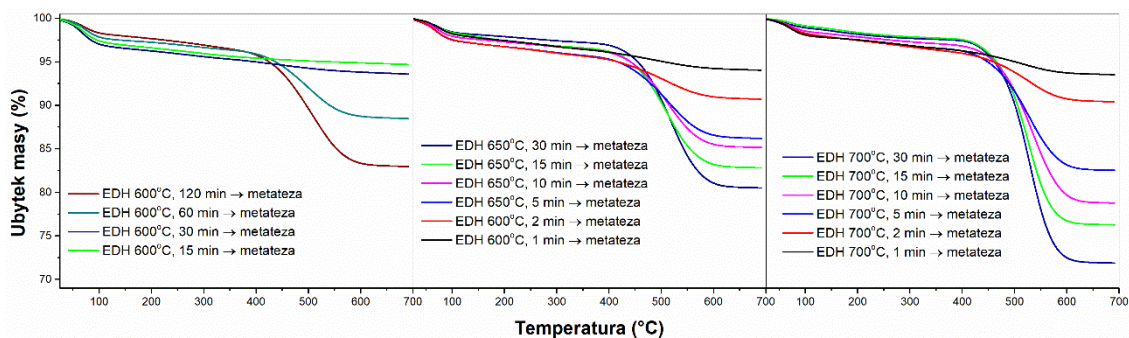
Po aktywacjach w 650°C i 700°C początkowy stopień konwersji propylenu i stabilność krzywej konwersji w czasie maleją w następującym szeregu: 5>10>15>30min. Dłuższy czas prowadzenia odwodornienia etanu prowadzi do osadzania się większej ilości depozytu węglowego (rysunek 45) na katalizatorze, co wpływa na blokowanie centrów aktywnych metatetycznie.

Krótką aktywacją (15 min) w temperaturze 600°C wnosi znikomy efekt w poprawę aktywności katalitycznej, natomiast wydłużenie aktywacji do 30 min znacząco poprawia początkową aktywność. Maksymalna początkowa aktywność została uzyskana po aktywacji w 600°C przez 60 min. Po aktywacji katalizatora przez 60 min również uzyskuje się najbardziej stabilną krzywą stopnia konwersji propylenu spośród serii aktywacji w 600°C. Wydłużenie czasu aktywacji do 120 min powoduje uzyskanie niższej wartości początkowej aktywności i szybką dezaktywację katalizatora.



Rysunek 44 Zmiana aktywności katalizatora 5MoO₃/SiO₂ w reakcji odwodornienia etanu w temperaturach 600-700°C (a), zmiana aktywności katalitycznej w reakcji metatezy propylenu w zależności od temperatury i czasu aktywacji (b).

Warunki reakcji EDH: masa katalizatora $m_{kat}=0,2g$, zakres temperatury=600,650,700°C, całkowite objętościowe natężenie przepływu $V_{całkowite}=50cm^3min^{-1}$ ($V_{etan}=5cm^3min^{-1}$, $V_{Ar}=45cm^3min^{-1}$). Warunki metatezy propylenu: $V_{propylen}=47cm^3min^{-1}$; $V_{Ar}=5cm^3min^{-1}$; $T=500°C$. Aktywność katalityczną mierzono po 5 min od rozpoczęcia reakcji



Rysunek 45 Profile TGA katalizatorów $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ po wysokotemperaturowej aktywacji EDH \rightarrow metateza.

W kolejnej części sprawdzono wpływ temperatury i czasu prowadzenia reakcji odwodornienia propanu na aktywność katalityczną w reakcji metatezy propylenu w 50°C . Tabela 21 przedstawia początkową aktywność katalizatora $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ w reakcji nieutleniającego odwodornienia propanu w temperaturach $550\text{--}650^\circ\text{C}$. Obserwowanymi produktami reakcji były propan, propylen, etan, etylen, wodór, metan oraz tlenki węgla CO_x . Aktywność katalityczna $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ w reakcji odwodornienia propanu była liczona nie uwzględniając tlenków węgla. Najwyższy stopień konwersji uzyskuje się przy prowadzeniu reakcji odwodornienia propanu w 650°C , co jednocześnie negatywnie odzwierciedla się na selektywności do propylenu. W tej temperaturze katalizowane są również reakcje uboczne, takie jak krawing (2) i hydrokrawing (3). Konwersja propanu w 650°C zachowuje się nieco odmiennie od krzywej konwersji etanu w 700°C . Różnice w zachowaniu się konwersji alkanów można wyjaśnić na bazie analizy termodynamicznej reakcji odwodornienia (rozdział 4.1.1.). Odwodornienie propanu wymaga mniejszej energii do rozpoczęcia reakcji, a w temperaturze 700°C reakcja już jest samorzutna ($\Delta G_{\text{C}_3\text{H}_8} = -6,5 \text{ kJ/mol}$).

Na rysunku 46 a zestawiono zachowanie katalizatora $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ w funkcji czasu w zależności od temperatury prowadzenia reakcji odwodornienia. W temperaturach 550 i 600°C obserwuje się okres indukcji, w przypadku 550°C trwa to przez 50-60 min, a w przypadku 600°C -15 min. W tym samym czasie maleje selektywność do propylenu, podobnie jak w przypadku odwodornienia etanu związane jest to z redukcją katalizatora przez alkan, w trakcie którego wydzielają się tlenki węgla CO_x [165–168]. Po ustaleniu stanu stacjonarnego selektywność już utrzymuje się na stałym poziomie.

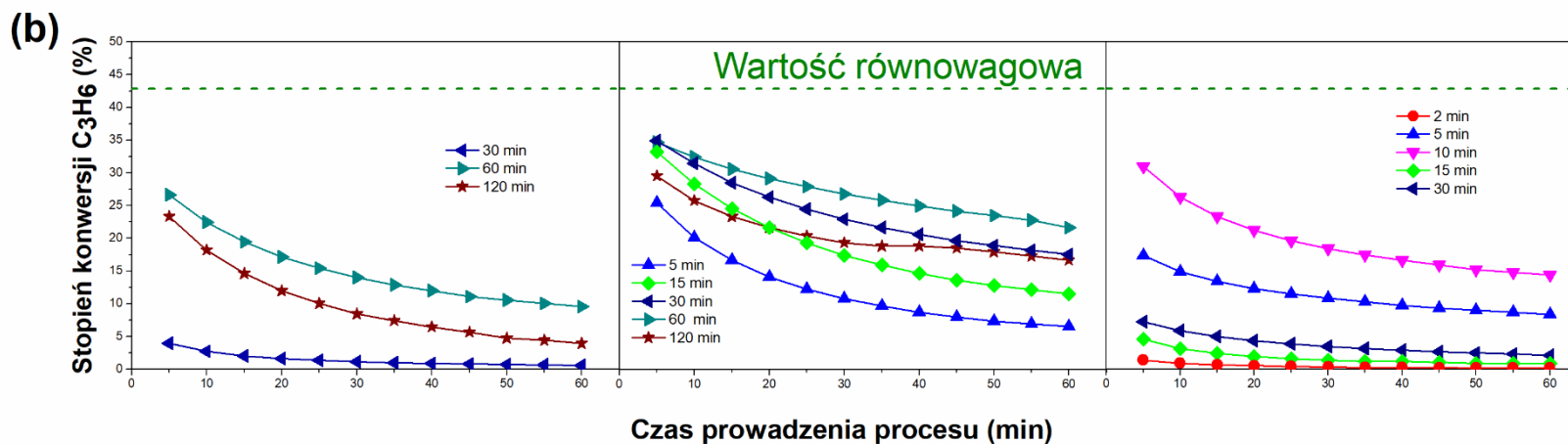
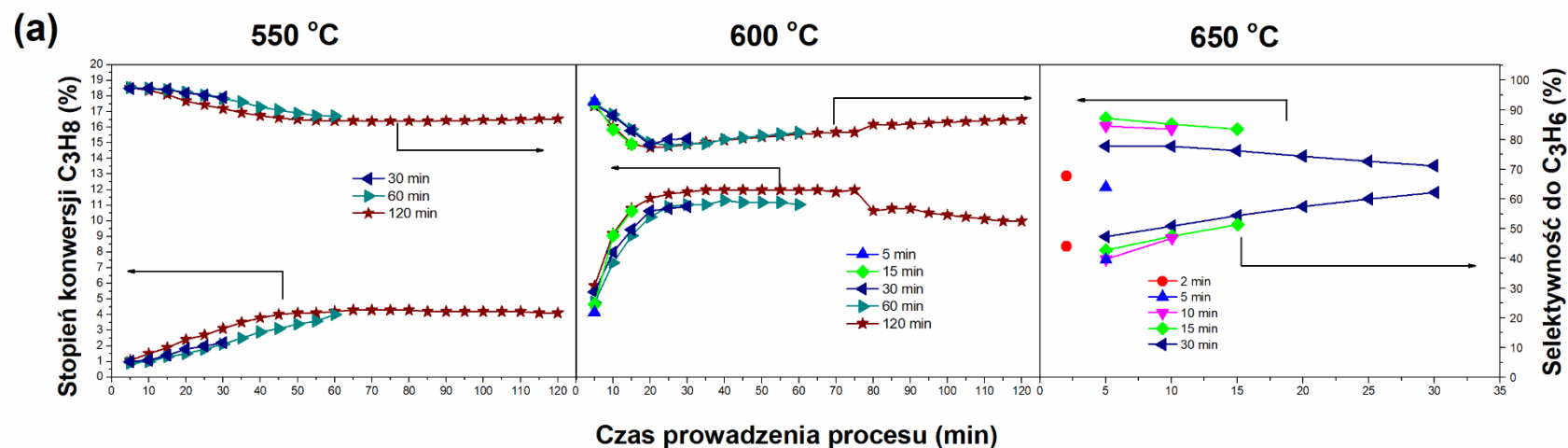
Tabela 21 Początkowa aktywność katalizatora 5MoO₃/SiO₂ w reakcji odwodornienia propanu^a

T (°C)	t (min)	Stopień konwersji propanu (%)	Selektywność do (%)		Wydajność propylenu (%)	Aktywność specyficzna ^b (mmol _{propan} g _{kat} ⁻¹ h ⁻¹)
			propylenu	etanu i etylenu		
650	30	14,8	47,3	52,7	7,0	2,7 x 10 ⁻³
	15	16,6	36,6	57,2	6,1	3,0 x 10 ⁻³
	10	16,1	39,6	60,4	6,4	3,0 x 10 ⁻³
	5	15,1	39,5	60,5	6,0	2,8 x 10 ⁻³
	2	12,9	44,1	55,9	5,7	2,4 x 10 ⁻³
600	120	4,4	86,5	13,5	3,8	8,1 x 10 ⁻⁴
	60	3,6	87,8	12,2	3,2	6,7 x 10 ⁻⁴
	30	4,1	87,1	12,9	3,6	7,7 x 10 ⁻⁴
	15	3,5	87,8	12,2	3,1	6,6 x 10 ⁻⁴
	5	3,1	92,7	7,3	2,9	5,8 x 10 ⁻⁴
550	120	1,1	97,3	2,7	0,8	2,0 x 10 ⁻⁴
	60	0,9	97,3	2,7	0,8	1,6 x 10 ⁻⁴
	30	1,0	97,0	3,0	1,0	1,9 x 10 ⁻⁴

^a warunki reakcji PDH: masa katalizatora $m_{kat} = 0,2g$, zakres temperatury = 550, 600 i 650°C, całkowite objętościowe natężenie przepływu $V_{alkowite} = 50cm^3min^{-1}$ ($V_{propan} = 5cm^3min^{-1}$, $V_{Ar} = 45cm^3min^{-1}$). Aktywność katalityczną mierzono po 5 min od rozpoczęcia reakcji

^b aktywność specyficzna została obliczona jako liczba przereagowanych moli propanu g_{kat}^{-1}

W tabeli 22 zestawiono wpływ temperatury i czasu prowadzenia reakcji PDH na początkową aktywność w reakcji metatezy propylenu prowadzonej w temperaturze 50°C. Podobnie jak i po aktywacji EDH nie obserwuje się okresu indukcji. Najwyższym stopniem konwersji po reakcji PDH w 650°C wykazał się katalizator po 10 min aktywacji. Skrócenie reakcji PDH do 5 min lub 2 min spowodowało znaczne zmniejszenie stopniem konwersji. Wydłużenie czasu reakcji PDH do 15 i 30 min również miało negatywnie wpływa na aktywność metatetyczną. Szybka dezaktywacja katalizatorów aktywowanych w 650°C reakcją PDH wynika większej ilości depozytu węglowego w porównaniu do aktywacji w niższych temperaturach (rysunek 47).



Rysunek 47 Zmiana aktywności katalizatora $5MoO_3/SiO_2$ w reakcji odwodornienia propanu w temperaturach 550-650°C (a), zmiana aktywności katalitycznej w reakcji metatezy propylenu w zależności od temperatury i czasu aktywacji (b). Warunki reakcji PDH: masa katalizatora $m_{kat} = 0,2g$, zakres temperatury = 550, 600, 650°C, całkowite objętościowe natężenie przepływu $V_{calkowite} = 50 \text{ cm}^3/\text{min}$ ($V_{propan} = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$, $V_{Ar} = 45 \text{ cm}^3/\text{min}$). Warunki metatezy propylenu: $V_{propylen} = 47 \text{ cm}^3/\text{min}^{-1}$; $V_{Ar} = 5 \text{ cm}^3/\text{min}^{-1}$; $T = 50^\circ\text{C}$. Aktywność katalityczną mierzono po 5 min od rozpoczęcia reakcji

Tabela 22 Początkowa aktywność katalityczna w reakcji metatezy propylenu^a

T ^b (°C)	t ^c (min)	TOF ^d (h ⁻¹)	Aktywność specyficzna ^e (mmol _{propylen} g _{kat} ⁻¹ h ⁻¹)	Stopień konwersji propylenu (%)	Proporcja cis/trans- 2-buten (mol/mol)	Masa depozytu węglowego ^c (%)
650	30	146,3	50,8	7,3	0,6	16,0
	15	91,7	31,9	4,6	0,9	12,5
	10	621,7	216,0	31,0	0,4	8,7
	5	346,4	120,3	17,3	0,5	2,2
	2	28,4	9,8	1,4	1,2	1,2
600	120	594,0	206,3	29,6	0,4	12,6
	60	692,4	240,5	34,7	0,4	7,4
	30	698,3	242,6	34,9	0,4	2,8
	15	664,6	230,9	33,2	0,4	1,3
	5	509,9	177,1	25,4	0,5	0,2
550	120	464,7	161,4	23,4	0,5	3,0
	60	535,4	186,0	26,7	0,5	0,3
	30	79,7	27,7	4,0	0,9	0,01

^aWarunki metatezy propylenu: $V_{propylen} = 47 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $V_{Ar} = 5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $T = 50^\circ \text{C}$; masa katalizatora $m_{kat} = 0,2 \text{ g}$. Aktywność katalityczną mierzono po 5 min od rozpoczęcia reakcji

^b Temperatura aktywacji

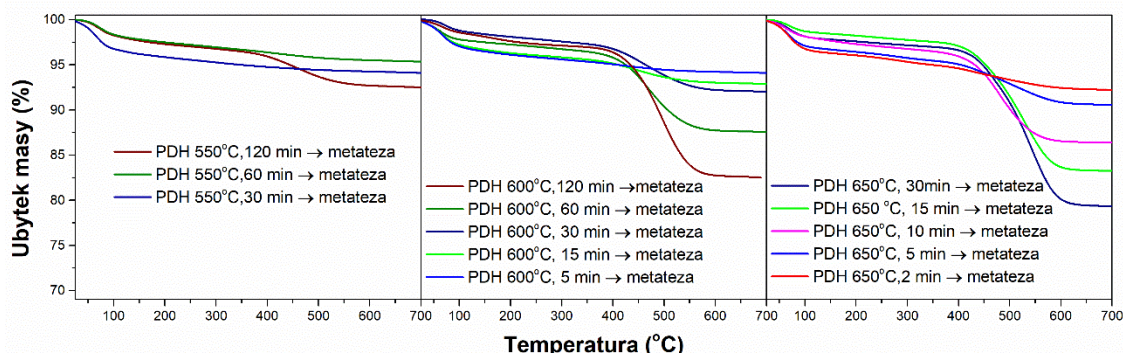
^c czas aktywacji

^d wartość TOF liczona w odniesieniu do obliczonej zawartości Mo

^e Masę węglowego oszacowano jako różnicę wartości ubytku masy między temperaturą $\sim 450^\circ \text{C}$ i $\sim 600^\circ \text{C}$ z profili TG (rysunek 46)

Najbardziej aktywne katalizatory uzyskano po aktywacji w 600°C . Początkowy stopień konwersji dla całej serii katalizatorów aktywowanych w 600°C jest powyżej 25%, a ułamek molowy cis/trans-2-buten jest bliski równowagowemu w danych warunkach prowadzenia reakcji metatezy.

W serii aktywacji w 550°C tylko aktywacja przez 30 min nie wniosła znacznej poprawy w aktywność katalityczną metatezy propenu. Aktywacja przez 60 min powoduje uzyskanie najbardziej stabilnego stopnia konwersji przez cały czas prowadzenia reakcji metatezy propylenu, w odróżnieniu od krzywej po aktywacji przez 120 min, która szybko ulega dezaktywacji.



Rysunek 46 Profile TGA katalizatorów $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ po wysokotemperaturowej aktywacji PDH→metateza.

Spośród serii przeprowadzonych eksperymentów wpływu wysokotemperaturowej aktywacji na aktywność w reakcji metatezy propylenu, można zauważyć, że molibdenowy katalizator ma umiarkowany potencjał do nieutleniającego odwodornienia lekkich alkanów w temperaturach 550-700°C. W pracach dotyczących odwodornienia etanu [167] i propanu [169] w obecności CO_2 na katalizatorze $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ w podobnych zakresach temperatur obserwuje się okres indukcji. Bazując się na wnioskach z pracy [166] dotyczącej aromatyzacji metanu na katalizatorze $2\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, można zasugerować następujący układ równań przebiegu odwodornienia (np. etanu) na katalizatorze $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$:

- Częściowa redukcja MoO_3 z Mo^{6+} do Mo^{4+} przez etan z powstaniem tlenków węgla CO_x i H_2O :



Ten etap tłumaczy okres indukcji, szczególnie w niższych temperaturach prowadzenia odwodornienia.

- Utleniające odwodornienie etanu z udziałem powierzchniowego tlenu $\text{O}_{(\text{pow.})}$:



- lub odwodornienie tradycyjne:



Częściowa redukcja Mo^{6+} do skoordynowanej nienasyconej formy Mo^{4+} była zaproponowana jako etap tworzenia się prekursorów centrów karbenowych na powierzchni katalizatora $\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$ [81,82]. Więc prawdopodobne jest to, że w pierwszym etapie wysokotemperaturowej reakcji odwodornienia dochodzi do redukcji powierzchniowych form

Mo⁶⁺ do skoordynowanie nienasyconej formy Mo⁴⁺,^a następnie zachodzi addycja powstających *in-situ* olefin przekształcają się do centrów karbenowych Mo=CHR [93,101,121,170].

Aktywność katalizatorów aktywowanych poprzez wysokotemperaturową reakcję odwodornienia etanu lub propanu prowadzi do uzyskania bardzo aktywnych katalizatorów, których aktywność specyficzna jest wyższa blisko o dwa rząd wielkości w porównaniu z katalizatorami aktywowanymi w wysokich temperaturach w strumieniu gazu inertnego (rozdział 4.4.1). Aktywność jednocześnie jest porównywalna do aktywności katalizatorów aktywowanych w strumieniu metanu [122], propylenu i etylenu [119] oraz katalizatorów uzyskanych metodą fotoredukcji MoO₃/SiO₂ i następnie chemisorpcji cyklopropanu i metylocyklopropanu [101–104], a wartości TOF są do 6 razy większe niż wartości uzyskane na katalizatorach o strukturze zdefiniowanej zsyntezowanych w ramach SOMC [143,144].

4.4.3. Stabilność pracy katalizatora i możliwość regeneracji katalizatora

W kolejnej części sprawdzono możliwość pracy katalizatora 5MoO₃/SiO₂ w cyklach oraz możliwość odzyskania jego początkowej aktywności po wysokotemperaturowej regeneracji. Po reakcji PDH w 600°C przez 30 min i następnie reakcji metatezy propylenu katalizator wygrzano w temperaturze 600°C przez 30 min w strumieniu argonu i znowu przeprowadzono reakcję metatezy propylenu. W tabeli 23 przedstawione są aktywności początkowe reakcji odwodornienia propanu uzyskane po 5 min od rozpoczęcia każdego z cyklu pracy.

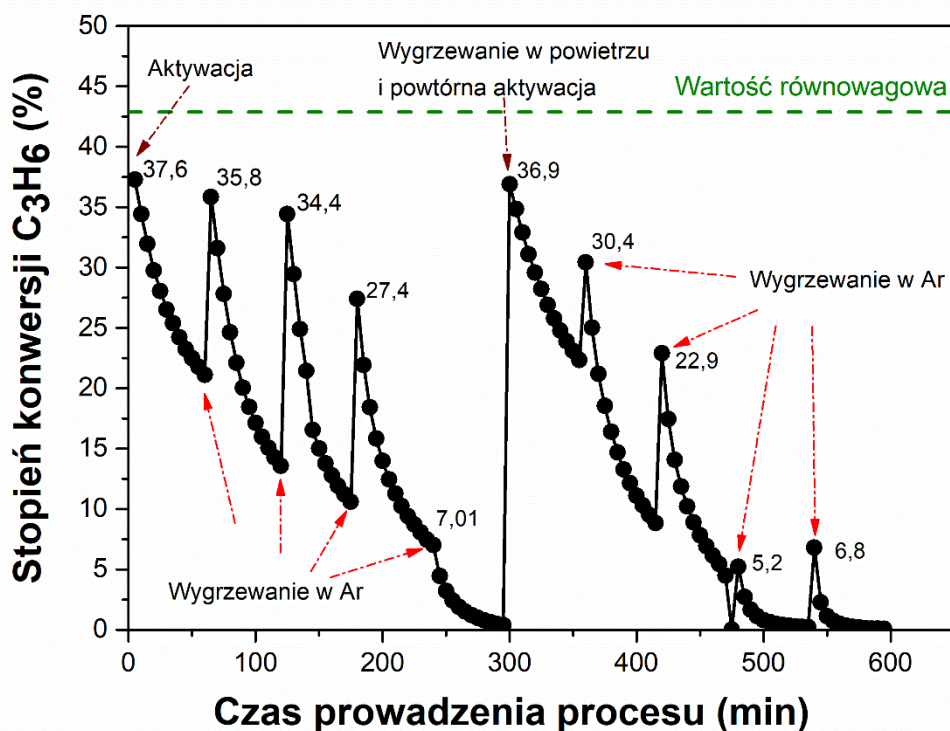
Tabela 23 Początkowa aktywność katalizatora 5MoO₃/SiO₂ w reakcji odwodornienia propanu^a

Krok	Stopień konwersji propanu (%)	Selektywność do (%)		Wydajność propylenu (%)	Aktywność specyficzna ^b (mmol _{propan} g _{kat} ⁻¹ h ⁻¹)
		propylenu	łączna do C ₂		
1 aktywacja	4,5	84,9	15,1	3,8	8,3 x 10 ⁻⁴
2 aktywacja	3,1	81,6	18,4	2,5	5,7 x 10 ⁻⁴

^a warunki reakcji PDH: masa katalizatora $m_{kat} = 0,2g$, temperatura reakcji $T = 600^{\circ}C$, czas reakcji $t = 30min$, całkowite objętościowe natężenie przepływu $V_{calkowite} = 50 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ ($V_{propan} = 5\text{cm}^3\text{min}^{-1}$, $V_{Ar} = 45 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$). Aktywność katalityczną mierzono po 5 min od rozpoczęcia reakcji

^baktywność specyficzna została obliczona jako liczba przereagowanych moli propanu g_{kat}^{-1}

Regeneracja w strumieniu powietrza częściowo przywraca aktywność odwodorniającą katalizatora. Trzeba zaznaczyć, że kolejne odwodornienie zostało przeprowadzono po tym, jak katalizator został 4 razy wygrzewany w 600°C w strumieniu argonu, co mogło doprowadzić do częściowej destrukcji nośnika.



Rysunek 47 Aktywność katalityczna $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ przy pracy w cyklach. Warunki reakcji PDH: masa katalizatora $m_{\text{kat}}=0,2\text{g}$, temperatura reakcji $T=600^\circ\text{C}$, czas reakcji $t=30\text{ min}$, całkowite objętościowe natężenie przepływu $V_{\text{całkowite}}=50\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ ($V_{\text{propan}}=5\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, $V_{\text{Ar}}=45\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$). Warunki metatezy propylenu: $V_{\text{propylen}}=47\text{cm}^3\text{min}^{-1}$; $V_{\text{Ar}}=5\text{cm}^3\text{min}^{-1}$; $T=50^\circ\text{C}$. Warunki wygrzewania w strumieniu argonu: $T=600^\circ\text{C}$, $t=30\text{ min}$, $V_{\text{Ar}}=45\text{cm}^3\text{min}^{-1}$. Warunki wygrzewania w strumieniu powietrza: $T=600^\circ\text{C}$, $t=30\text{ min}$, $V_{\text{Ar}}=45\text{cm}^3\text{min}^{-1}$. Aktywność katalityczną mierzono po 5 min od rozpoczęcia reakcji.

W tabeli 24 zestawione są początkowe aktywności w reakcji metatezy propylenu uzyskane po pierwszych pięciu minutach reakcji każdego cyklu pracy. Pierwsze wygrzewanie katalizatora przez 30 min w 600°C w strumieniu argonu skutecznie przywraca jego początkową aktywność. W trakcie reakcji katalizator zachowuje się w podobny sposób jak świeżo zaktywowany katalizator. Dopiero przy trzecim wygrzewaniu katalizatora obserwuje się szybszą utratę aktywności katalitycznej, natomiast po czwartym wygrzewaniu dochodzi do całkowitego zaniku aktywności pod koniec prowadzenia reakcji metatezy propylenu. Regeneracja katalizatora w strumieniu powietrza i ponowna jego aktywacja reakcją PDH w 600°C przez 30 min pozwoliła na przywrócenie pierwotnej aktywności katalitycznej. Kolejne wygrzewania w strumieniu argonu prowadzą do częściowego odzyskania aktywności, jednak z każdym kolejnym wygrzewaniem obserwuje się obniżanie się początkowego stopnia konwersji.

Tabela 24 Początkowa aktywność katalityczna w reakcji metatezy propylenu przy pracy w cyklach ^a

Krok	TOF ^b (h ⁻¹)	Aktywność specyficzna (mmol _{propylen} g _{kat} ⁻¹ h ⁻¹)	Stopień konwersji propylenu (%)	Proporcja cis/trans- 2-buten (mol/mol)
Aktywacja PDH	744,0	258,4	37,3	0,4
Wygrzewanie w Ar	715,4	248,5	35,8	0,4
Wygrzewanie w Ar	687,1	238,7	34,4	0,4
Wygrzewanie w Ar	546,7	189,9	27,4	0,5
Wygrzewanie w Ar	48,6	140,0	7,0	0,7
Wygrzewanie w powietrzu i powtórna aktywacja PDH	736,5	255,8	36,9	0,4
Wygrzewanie w Ar	607,1	210,9	30,4	0,4
Wygrzewanie w Ar	456,8	158,7	22,9	0,5
Wygrzewanie w Ar	104,1	36,2	5,2	0,8
Wygrzewanie w Ar	135,9	47,2	6,8	0,8

^a Warunki metatezy propylenu: $V_{propylen}=47\text{cm}^3\text{ min}^{-1}$; $V_{Ar}=5\text{cm}^3\text{ min}^{-1}$; $T=50^\circ\text{C}$, masa katalizatora $m_{kat}=0,2\text{g}$. Aktywność katalityczną mierzono po 5 min od rozpoczęcia reakcji

^b wartość TOF liczona w odniesieniu do obliczonej zawartości Mo

4.4.4. Wpływ zawartości fazy aktywnej na aktywność metatezy propylenu

W kolejnej części zbadano serię tlenkowych katalizatorów molibdenowych o różnej zawartości MoO₃ na nośniku aby zbadać wpływ zawartości fazy aktywnej na aktywność katalityczną w reakcji metatezy propylenu.

Cała seria katalizatorów była aktywowana za pomocą reakcji PDH w 600°C przez 30 min. Początkowa aktywność z uwzględnieniem tlenków węgla CO_x w reakcji PDH zestawiona w tabeli 25.

Tabela 25 Początkowa aktywność katalizatorów nMoO₃/SiO₂ w reakcji odwodornienia propanu^a

Katalizator	Stopień konwersji propanu (%)	Selektywność do (%)			Wydajność propylenu (%)	Aktywność specyficzna ^b (mmol _{propan} g _{kat} ⁻¹ h ⁻¹)
		propylenu	łącznie do C ₂	CO _x		
3MoO ₃ /SiO ₂	5,9	79,0	13,9	7,1	4,7	1,1 x 10 ⁻³
5MoO ₃ /SiO ₂	4,8	74,0	11,0	15,1	3,6	8,9 x 10 ⁻⁴
10MoO ₃ /SiO ₂	11,9	40,2	13,8	46,0	5,1	1,3 x 10 ⁻³
20MoO ₃ /SiO ₂	7,8	50,9	9,7	39,4	4,1	1,4 x 10 ⁻⁴

^a warunki reakcji PDH: masa katalizatora $m_{kat}=0,2g$, temperatura reakcji $T=600^{\circ}C$, czas reakcji $t=30$ min, całkowite objętościowe natężenie przepływu $V_{całkowite}=50cm^3min^{-1}$ ($V_{propan}=5cm^3min^{-1}$, $V_{Ar}=45cm^3min^{-1}$). Aktywność katalityczną mierzono po 5 min od rozpoczęcia reakcji

^b aktywność specyficzna została obliczona jako liczba przereagowanych moli propanu g_{kat}^{-1}

Zmianę aktywności serii katalizatorów nMoO₃/SiO₂ w PDH w czasie przestawiono na rysunku 48a. Katalizatory zawierające 3, 5 i 10% mas. MoO₃ wykazują podobne zachowanie. W początkowym etapie reakcji obserwuje się okres indukcji. Najwyższą początkową aktywnością wykazał się materiał zawierający 10% mas. MoO₃ na nośniku, jednak po 20 minutach prowadzenia reakcji odwodornienia stopień konwersji propanu zrównuje się z uzyskanym w obecności katalizatorów zawierających 3 i 5% mas. Tak jak wspomniano w poprzedniej części, w trakcie okresu indukcji zachodzi redukcja katalizatora, w tym czasie wydzielają się tlenki węgla ilość których wzrasta aż do momentu ustalenia się stanu stacjonarnego. Spora ilość tlenków węgla zaobserwowana była już po 5 min od rozpoczęcia reakcji PDH na katalizatorze 10MoO₃/SiO₂, która po 10 min zaczęła maleć. Może to wskazywać na szybszą redukcję z Mo⁶⁺ do Mo⁴⁺ w przypadku katalizatora 10MoO₃/SiO₂. Nieco inne zachowanie w reakcji PDH zaobserwowano w obecności katalizatora 20MoO₃/SiO₂. Obserwuje się nieznaczny wzrost stopnia konwersji w trakcie prowadzenia reakcji odwodornienia (do 1,5%), a selektywność praktycznie się nie zmienia. Odmienne zachowania tego katalizatora może wynikać z obecności krystalicznego MoO₃ na co wskazują wynik badań XRD (rysunek 29a). Redukcja krystalicznego MoO₃ w temperaturach 600-700°C w strumieniu CH₄/H₂ jest metodą syntezy Mo₂C [171]. Tak więc przebywanie katalizatora zawierającego krystaliczną formę MoO₃ na nośniku w wysokich temperaturach w strumieniu węglowodorów prowadzi do całkowitej/częściowej przemiany fazowej MoO₃→Mo₂C, co zostało potwierdzono badaniami XRD (rysunek 29b). Solymosi badań odwodornienie propanu w obecności CO₂ na katalizatorze Mo₂C/SiO₂ [169] i zaproponował, że pierwszym etapem jest utlenianie powierzchni Mo₂C przez CO₂ i powstanie tlenowęgliku molibdenu. Kolejne etapy są podobne do przebiegu odwodornienia na katalizatorach tlenkowych. Aktywacja propanu może zachodzić na powierzchni katalizatora z udziałem

powierzchniowego tlenu lub tlenu pochodzącego z tlenowgliku Mo, tak jak zaproponowano w reakcji 52.

Po reakcji odwodornienia propanu w 600°C przez 30 min katalizatory sprawdzono w reakcji metatezy propylenu w 50°C. Tabela 26 przedstawia początkowe aktywności.

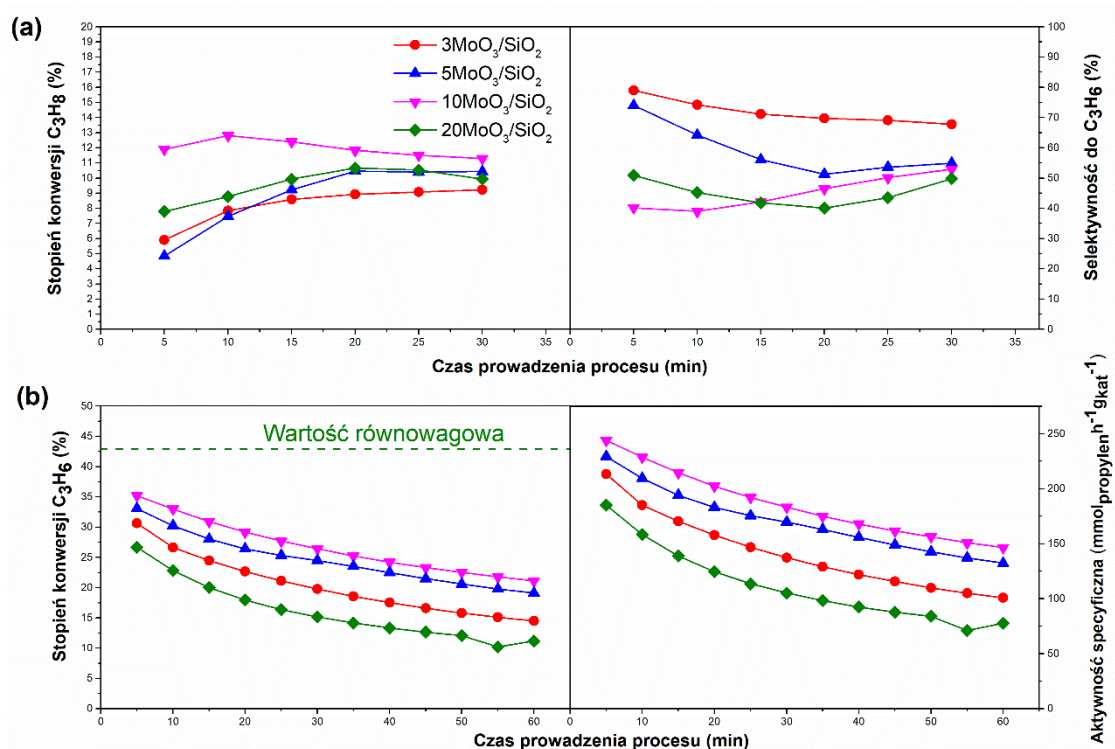
Tabela 26 Początkowa aktywność katalityczna w reakcji metatezy propylenu^a

Katalizator	TOF ^b (h ⁻¹)	Aktywność specyficzna (mmol _{propylen} g _{kat} ⁻¹ h ⁻¹)	Stopień konwersji propylenu (%)	Proporcja cis/trans- 2-buten (mol/mol)
3MoO ₃ /SiO ₂	1023,3	213,3	30,7	0,4
5MoO ₃ /SiO ₂	698,3	242,6	34,9	0,4
10MoO ₃ /SiO ₂	351,4	244,1	35,2	0,4
20MoO ₃ /SiO ₂	133,2	185,1	26,7	0,5

^a Warunki metatezy propylenu: $V_{propylen} = 47 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $V_{Ar} = 5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $T = 50^\circ \text{C}$; masa katalizatora $m_{kat} = 0,2 \text{ g}$. Aktywność katalityczną mierzono po 5 min od rozpoczęcia reakcji

^b wartość TOF liczona w odniesieniu do obliczonej zawartości Mo

Zmiana aktywności katalitycznej w reakcji metatezy propylenu w funkcji czasu prowadzenia procesu przedstawia rysunek 48b.



Rysunek 48 Zmiana aktywności katalizatorów $n\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ w reakcji odwodornienia propanu w temperaturze 600°C (a), zmiana aktywności katalitycznej $n\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ w reakcji metatezy propylenu (b). Warunki reakcji PDH: masa katalizatora $m_{kat} = 0,2 \text{ g}$, temperatura 600°C, czas reakcji 30 min, całkowite objętościowe natężenie przepływu $V_{całkowite} = 50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ($V_{propan} = 5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $V_{Ar} = 45 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Warunki metatezy propylenu: $V_{propylen} = 47 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $V_{Ar} = 5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $T = 50^\circ \text{C}$. Aktywność katalityczną mierzono po 5 min od rozpoczęcia reakcji.

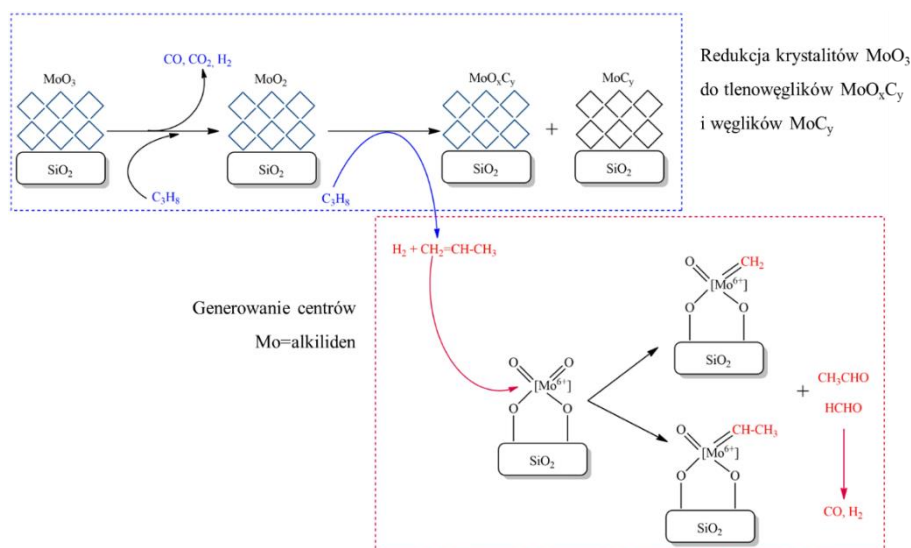
Wszystkie katalizatory wykazują wysoką aktywność i na żadnym z katalizatorów nie obserwuje się okresu indukcji. Początkowy ułamek molowy cis/trans-2-butenu wynosi 0,4-0,5 -bliski wartości równowagowej. Aktywności specyficzne liczone w odniesieniu do masy katalizatora, zmieniają się nieznacznie w funkcji zawartości MoO₃. Jest to zgodne z danymi literaturowymi, które wskazują, że tylko niewielka część osadzonego na powierzchni nośnika molibdenu wykazuje aktywność metatetyczną [172]. Początkowe wartości TOF, liczone w odniesieniu do zawartości Mo w katalizatorze, maleją wraz ze wzrostem zawartości fazy aktywnej na powierzchni nośnika, co wskazuje, iż zdyspergowane formy Mo są prekursorami aktywnych centrów w reakcji metatezy.

Najniższą aktywnością wykazał się katalizator o najwyższej zawartości MoO₃ na powierzchni nośnika -20MoO₃/SiO₂. Niższa aktywność tego katalizatora wynika z obecności krystalitów MoO₃ (dyfraktogram XRD rysunek 29a i obrazowanie SEM rysunek 34 b i b'), forma Mo, która jest uważana za nieaktywną w reakcji metatezy [173] Katalizatory o niższej zawartości fazy aktywnej -3, 5 i 10MoO₃/SiO₂ są bardziej aktywne, katalizator 3MoO₃/SiO₂ posiada niższą aktywność i z czasem obserwuje się szybszy zanik aktywności. Materiały te wykazują nieznacznie różną aktywność, jednak pod względem fizykochemicznym są bardzo podobne - analiza XRD pokazuje że z wyjątkiem 10MoO₃/SiO₂ materiały są amorficzne i mogą posiadać całkowicie zdyspergowane formy Mo na powierzchni. Dyfraktogram 10MoO₃/SiO₂ posiada refleksy o bardzo niskiej intensywności pochodzące od krystalitów MoO₃.

Widma XPS i wyniki badań XRD wykazują obecność węgliku molibdenu w próbce po 20MoO₃/SiO₂ po odwodornieniu propanu, co mówi o tym, że w trakcie reakcji PDH zachodzi przemiana fazowa MoO₃→MoO₂→Mo₂C. Podobnie w pracy [122] po aktywacji katalizatora 20MoO₃/SBA-1 w strumieniu metanu w 650°C przez 30 i 60 min widma XPS wskazały obecność Mo-C, przy czym intensywność tego pasma była najwyższa w przypadku dłuższej aktywacji. Oznacza to że dłuższe przebywanie katalizatora w strumieniu metanu prowadzi do powstania węglików i depozytu węglowego, ostatni może być przyczyną szybszej dezaktywacji w reakcji metatezy propylenu. Autorzy zaproponowali następującą ścieżkę aktywacji katalizatora:

- Podobnie jak zaproponowano w pracy dotyczącej aromatyzacji metanu na MoO₃/SiO₂ [166] w strumieniu CH₄ zachodzi częściowa redukcja MoO₃ do MoO₂ z wydzielaniem CO i CO₂;

- Na częściowo zredukowanym tlenku molibdenu (MoO_2) zachodzi rozkład CH_4 z powstaniem etanu/etylenu z przemianą fazową tlenowęglików lub węglików molibdenu;
- W obecności etylenu w wysokich temperaturach powstają centra karbenowe, np. według mechanizmu *pseudo*-Wittiga, jak zaproponowano w pracy [119], które odpowiadają za aktywność w reakcji metatezy propylenu.



Rysunek 49 Proponowana ścieżka aktywacji katalizatorów $n\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ podczas wysokotemperaturowej aktywacji w strumieniu propanu. Na podstawie [119,166]

Biorąc powyższe pod uwagę oraz zachowanie katalizatorów $10\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ i $20\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ w reakcji metatezy propylenu można zasugerować, że istnieje pewna graniczna zawartość krystalicznej formy MoO_3 na powierzchni nośnika powyżej której ta forma przy kontakcie z węglowodorami przechodzi w węgliki Mo, które nie są aktywne w reakcji metatezy propylenu, a wysokie temperatury sprzyjają rozkładowi węglowodorów z utworzeniem się depozytu węglowego. Dlatego reakcja PDH w 600°C przez 30 min prowadzi do utraty aktywności katalizatora $20\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ w reakcji metatezy propylenu.

4.4.5. Badanie wpływu zanieczyszczenia surowca

Z badań literaturowych wynika, przytoczonych wcześniej wynika, że liczba centrów aktywnych stanowi niewielki ułamek całkowitej masy naniesionego na krzemionkę molibdenu. Zwykle szacuje się, że 1-2 % Mo naniesionego jest aktywna metatetycznie. Mając na uwadze powyższe należy przypuszczać, że zanieczyszczenia takie jak np. tlen z powietrza mogą w istotny sposób wpływać stężenie centrów aktywnych. W niniejszym rozdziale zbadano wpływ dodatku tlenu na przebieg metatezy propylenu. W tym celu po procesie EDH w 650°C

przez 2min lub PDH w 600°C przez 30 min przed reakcją metatezy do reaktora wstrzyknięto 2cm³ powietrza w temperaturze 50°C. Początkowa aktywność katalityczna w reakcji metatezy po adsorpcji powietrza przedstawia tabela 27, natomiast zmiana aktywności katalitycznej w funkcji czasu prowadzenia procesu ilustrowano na rysunku 50.

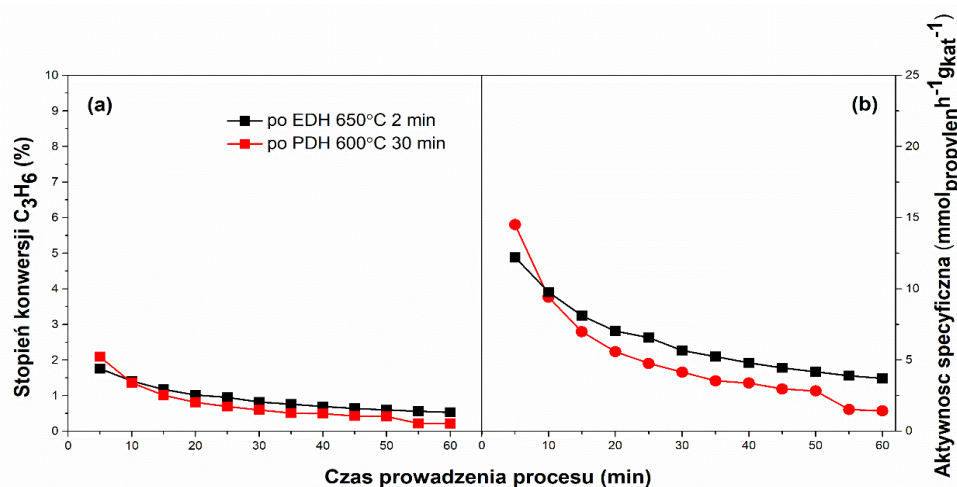
Tabela 27 Początkowa aktywność katalityczna w reakcji metatezy propylenu katalizatora 5MoO₃/SiO₂ po adsorpcji niewielkiej ilości powietrza^a

Aktywacja	TOF ^b (h ⁻¹)	Aktywność specyficzna (mmol _{propylen} g _{kat} ⁻¹ h ⁻¹)	Stopień konwersji propylenu (%)	Proporcja cis/trans-2-buten (mol/mol)
EDH 650°C 2 min	35,1	12,2	1,8	1,2
PDH 600°C 30 min	41,8	14,5	2,1	1,1

^a Warunki metatezy propylenu: $V_{propylen} = 47 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $V_{Ar} = 5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $T = 50^\circ\text{C}$; masa katalizatora $m_{kat} = 0,2 \text{ g}$. Aktywność katalityczną mierzono po 5 min od rozpoczęcia reakcji

^b wartość TOF liczona w odniesieniu do obliczonej zawartości Mo

Podobnie jak w pracy nad fotoredukowanymi katalizatorami MoO₃/SiO₂ [100] po adsorpcji niewielkiej ilości utleniaczy (O₂ lub N₂O) katalizatory straciły swoją aktywność. W przypadku fotoredukowanego katalizatora, jeżeli liczba moli zaabsorbowanego na powierzchni utleniacza odpowiadała liczbie moli wcześniej zmierzonej liczbie moli Mo⁴⁺ powstałej na powierzchni zredukowanego katalizatora, to katalizator całkowicie tracił swoją aktywność. Natomiast jeżeli liczba moli utleniacza była mniejsza niż liczba moli Mo⁴⁺ to katalizator tracił swoją aktywność częściowo. W przeprowadzonym eksperymencie w niniejszej pracy użyto 2 cm³ powietrza, co spowodowało duży spadek aktywności (o rząd wielkości) lecz nie całkowity. W świetle opisanych powyżej wyników badań literaturowych może to wskazywać, że zredukowane formy Mo⁴⁺/Mo⁵⁺ nie zostały całkowicie utlenione do Mo⁶⁺.



Rysunek 50 Zmiana stopnia konwersji (a) i aktywności specyficznej (b) w reakcji metatezy propylenu katalizatora 5MoO₃/SiO₂ aktywowanego reakcją EDH w 650°C przez 2 min oraz reakcją PDH 600°C 30 min po adsorpcji 2 cm³min⁻¹ powietrza przed reakcją metatezy. Warunki metatezy propylenu: masa katalizatora $m_{kat} = 0,2 \text{ g}$, $V_{propylen} = 47 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $V_{Ar} = 5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $T = 50^\circ\text{C}$. Aktywność katalityczną mierzono po 5 min od rozpoczęcia reakcji

4.4.6. Integracja reakcji odwodornienia etanu (EDH) w obecności $5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ i reakcji metatezy w obecności $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$

W kolejnym etapie badań zbadano możliwość zintegrowania w jednym reaktorze katalizatora chromowego i molibdenowego. Celem była próba zwiększenia stopnia przereagowania etanu do etylenu poprzez zastosowanie dedykowanego dla reakcji odwodornienia katalizatora. Poprzez użycie bardzo aktywnego w odwodornieniu katalizatora chromowego próbowano uzyskać skokowy wzrost stężenia olefiny niezbędnej do aktywacji katalizatora molibdenowego dla reakcji metatezy. Jako katalizator odwodornienia wybrano 5% mas. Cr_2O_3 osadzony na SiO_2 znany z literatury ze swojej wysokiej aktywności w odwodornieniu węglowodorów $\text{C}_2\text{-C}_4$ [23]. Dla porównania zdolności katalizatorów $5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ i $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ do odwodornienia etanu, przeprowadzono testy katalityczne w temperaturze 550°C przez 30 min. W tabeli 28 zestawione są aktywności początkowe katalizatorów $5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ i $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ w reakcji EDH.

Tabela 28 Początkowa aktywność katalizatorów $5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ i $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ w reakcji odwodornienia etanu^a

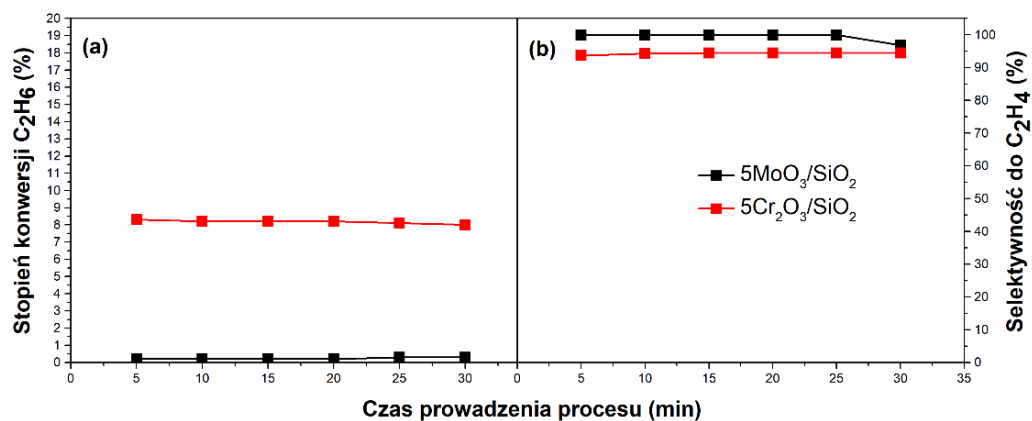
Katalizator ^b	Stopień konwersji etanu (%)	Selektywność do (%)		Wydajność etylenu (%)	Aktywność specyficzna ^c ($\text{mmol}_{\text{etylen}}\text{g}_{\text{kat}}^{-1}\text{h}^{-1}$)
		etylenu	łącznie do C_3		
$5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	8,3	100,0	0,0	8,0	$1,5 \times 10^{-3}$
$5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$	0,2	100,0	0,0	0,2	$3,1 \times 10^{-5}$

^a warunki reakcji EDH: masa katalizatora $m_{\text{kat}} = 0,2\text{g}$, temperatura reakcji $T = 550^\circ\text{C}$, czas reakcji $t = 30\text{ min}$, całkowite objętościowe natężenie przepływu $V_{\text{całkowite}} = 50\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ ($V_{\text{etan}} = 5\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, $V_{\text{Ar}} = 45\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$). Aktywność katalityczną mierzono po 5 min od rozpoczęcia reakcji

^b masa katalizatora = 0,2g

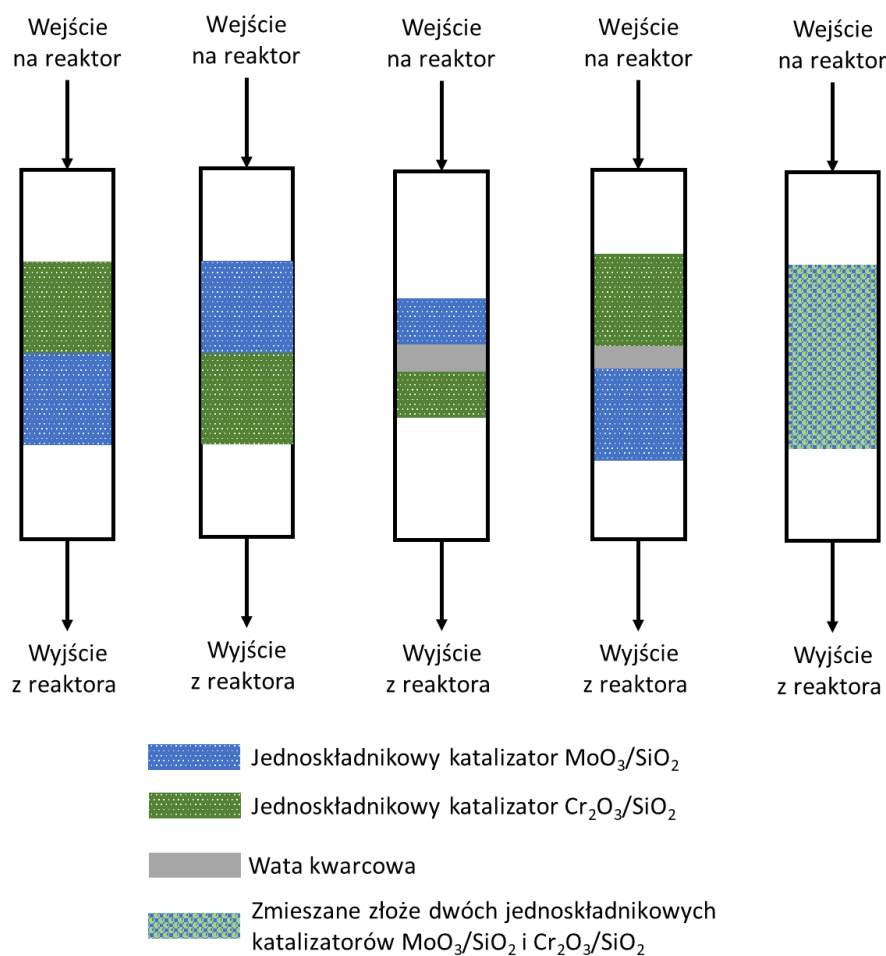
^c aktywność specyficzna została obliczona jako liczba przereagowanych moli propanu $\text{g}_{\text{kat}}^{-1}$

Ze zmian aktywności na rysunku 51 widać, że chromowy katalizator wykazuje się dużo wyższą aktywnością w reakcji odwodornienia etanu w temperaturze 550°C w porównaniu z katalizatorem $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$. Ponadto, jak można zauważyć na stopień konwersji etanu i selektywność na katalizatorze $5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ nieznacznie zmieniają się wraz z czasem prowadzenia EDH.



Rysunek 51 Zmiana stopnia konwersji (a) i selektywności (b) w reakcji EDH w temperaturze 550°C prowadzonej przez 30 min na katalizatorach. Warunki reakcji EDH: masa katalizatora $m_{kat} = 0,2$ g, temperatura 550°C, czas reakcji 30 min, całkowite objętościowe natężenie przepływu $V_{całkowite} = 50$ cm³min⁻¹ ($V_{etan} = 5$ cm³min⁻¹, $V_{Ar} = 45$ cm³min⁻¹).

W kolejnym etapie sprawdzono jak różne ułożenia złóż katalizatorów w reaktorze wpływają na właściwości katalityczne w reakcji odwodornienia etanu i metatezy propylenu (rysunek 52).



Rysunek 52 Schemat ułożenia katalizatorów EDH (Cr₂O₃/SiO₂) i metatezy propylenu (MoO₃/SiO₂) w reaktorze

Początkowa aktywność w różnych konfiguracjach ułożenia katalizatorów w reaktorze w reakcji odwodornienia etanu i metatezy propylenu zestawiono w tabelach 29 i 30.

Tabela 29 Początkowa aktywność katalizatorów $5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ w reakcji odwodornienia etanu^a

Układ złoża katalizatorów	Stopień konwersji etanu (%)	Selektywność do (%)		Wydajność etylenu (%)	Aktywność specyficzna ^b ($\text{mmol}_{\text{etylen}}\text{g}_{\text{kat}}^{-1}\text{h}^{-1}$)
		etylenu	łączna do C_3		
$5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	8,3	100,0	0,0	8,0	$1,5 \times 10^{-3}$
$5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ - $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ^c	9,1	97,9	2,1	8,6	$1,7 \times 10^{-3}$
$5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ - $5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ^c	9,2	97,8	2,2	8,8	$1,7 \times 10^{-3}$
$5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ -wata kwarcowa- $5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ^d	5,3	95,1	4,9	4,8	$1,9 \times 10^{-3}$
$5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ - wata kwarcowa - $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ^c	8,5	97,1	2,9	8,1	$1,6 \times 10^{-3}$
Wymieszane złożo $5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ i $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ^c	8,1	97,6	2,4	7,7	$1,5 \times 10^{-3}$

^a warunki reakcji EDH: masa katalizatora $m_{\text{kat}}=0,1\text{g}$ lub $0,2\text{g}$, temperatura reakcji $T=550^\circ\text{C}$, czas reakcji $t=30\text{ min}$, całkowite objętościowe natężenie przepływu $V_{\text{całkowite}}=50\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ ($V_{\text{etan}}=5\text{cm}^3\text{min}^{-1}$, $V_{\text{Ar}}=45\text{cm}^3\text{min}^{-1}$). Aktywność katalityczną mierzono po 5 min od rozpoczęcia reakcji

^b aktywność specyficzna została obliczona jako liczba przereagowanych moli propanu $\text{g}_{\text{kat}}^{-1}$

^c masa $5\text{Cr}_2\text{O}_3=0,2\text{g}$, masa $5\text{MoO}_3=0,2\text{g}$

^d masa $5\text{Cr}_2\text{O}_3=0,1\text{g}$, masa $5\text{MoO}_3=0,1\text{g}$

Z kolei na rysunku 53 przedstawiona zmiana właściwości katalitycznych w funkcji czasu prowadzenia reakcji. Z przebiegu krzywych zmiany stopnia konwersji etanu i selektywności do etylenu widać, że wartości te bardzo wolno zmieniają się w czasie. Najniższą aktywnością w reakcji EDH wykazało się tylko złożo które zawierało po 0,1 g każdego katalizatora, jednak zachowanie aktywności tego złoża w trakcie prowadzenia EDH jest podobne do zachowania innych złóż i aktywność zmienia się bardzo wolno. Wyższy stopień konwersji obserwowany w przypadku złóż zawierających katalizatory chromowy i molibdenowy, prawdopodobnie wynika to ze wspólnego efektu pracy dwóch katalizatorów. Jednak dodatek katalizatora molibdenowego również wpływa również na selektywność. W tych przypadkach, jest obserwowane powstanie propylenu, który z czasem zanika.

Tabela 30 Początkowa aktywność katalityczna w reakcji metatezy propylenu przy różnych układach katalizatorów $5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ i $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ^a

Katalizator	TOF ^b (h ⁻¹)	Aktywność specyficzna (mmol _{propylen} g _{kat} ⁻¹ h ⁻¹)	Stopień konwersji propylenu (%)	Proporcja cis/trans- 2-buten (mol/mol)
$5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	0,0	0,0	0,0	0,0
$5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ - $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ^c	371,0	128,9	18,6	0,5
$5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ - $5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ^c	35,8	12,4	1,8	0,9
$5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ -wata kwarcowa- $5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ^d	102,5	35,6	2,6	0,7
$5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ - wata kwarcowa - $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ^c	255,5	88,8	12,9	0,5
Wymieszane złożo $5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ i $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ^c	42,8	14,9	2,1	0,9

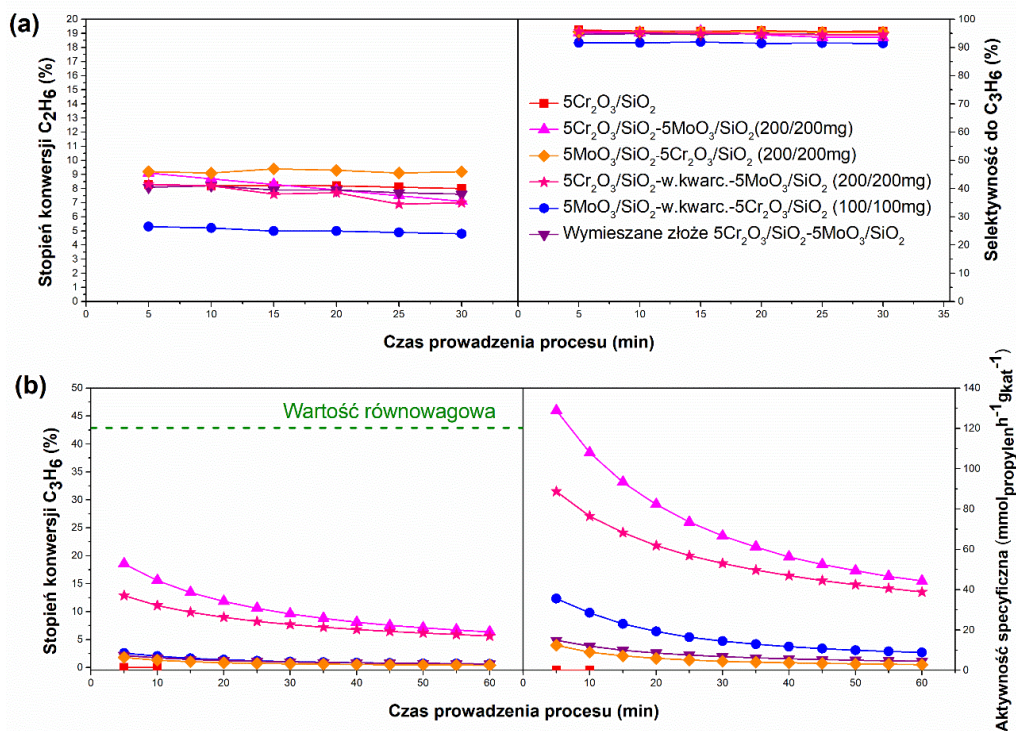
^a Warunki metatezy propylenu: $V_{\text{propylen}} = 47 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $V_{\text{Ar}} = 5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $T = 50^\circ\text{C}$; masa katalizatora = 0,2g. Aktywność katalityczną mierzono po 5 min od rozpoczęcia reakcji

^b wartość TOF liczona w odniesieniu do obliczonej zawartości Mo

^c masa $5\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0,2\text{g}$, masa $\text{MoO}_3 = 0,2\text{g}$

^d masa $5\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0,1\text{g}$, masa $\text{MoO}_3 = 0,1\text{g}$

Z krzywych zmian aktywności katalitycznej w reakcji metatezy (rysunek 53b) wynika, że najlepszy efekt daje konfiguracja, w której katalizatory są rozdzielone a górnym złożem jest katalizator chromowy. Reakcja metatezy przebiega na złożu $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ponieważ katalizator chromowy nie wykazuje zdolności do katalizowania reakcji metatezy propylenu. Analizując przebieg aktywności szybszy zanik aktywności złoża $5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ - $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ w porównaniu do układu $5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -wata kwarcowa- $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ można przypuszczać że na powierzchni górnego złoża ($5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) osadza się depozyt węglowy, który blokuje reagentom dostęp do powierzchni katalizatora molibdenowego. Niższa aktywność układu $5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -wata kwarcowa- $5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ prawdopodobnie wynika z tego, że warstwa waty kwarcowej blokowała pełny dostęp propylenu do katalizatora. W przypadku wymieszanego złoża katalizatorów prawdopodobnie depozyt węglowy osadził się równomiernie na powierzchni katalizatorów.



Rysunek 53 Zmiana aktywności w reakcji EDH w temperaturze 550°C prowadzonej przez 30 min (a) oraz w reakcji metatezy propylenu (b) w zależności od ułożenia złożów katalizatorów 5Cr₂O₃/SiO₂ oraz 5MoO₃/SiO₂ w jednym reaktorze. Warunki reakcji EDH : masa katalizatora $m_{kat}=0,1g$ lub $0,2 g$, temperatura 550°C, czas reakcji 30 min, całkowite objętościowe natężenie przepływu $V_{calokowite}=50cm^3min^{-1}$ ($V_{etan}=5cm^3min^{-1}$, $V_{Ar}=45cm^3min^{-1}$). Warunki metatezy propylenu: masa katalizatora $m_{kat}=0,1g$ lub $0,2 g$, $V_{propylen}=47cm^3min^{-1}$; $V_{Ar}=5cm^3min^{-1}$; $T=50°C$. Aktywność katalityczną mierzono po 5min od rozpoczęcia reakcji.

Konfiguracja, w której górne złoże stanowił katalizator molibdenowy była rozwiązaniem prowadzącym do najniższej aktywności w procesie metatezy. Stopień konwersji uzyskany w konfiguracji 5MoO₃/SiO₂-5Cr₂O₃/SiO₂ jest prawie 3 razy wyższy w porównaniu z katalizatorem aktywowanym w strumieniu argonu. Aktywność w reakcji odwodornienia w tym przypadku jest podobna do aktywności katalizatora 5MoO₃/SiO₂ aktywowanego reakcją EDH w 650°C. Słaba aktywność w reakcji metatezy może być związana z tym, że przebywanie katalizatora w temperaturze 550°C przez 30 min nie jest wystarczające aby zredukować katalizator molibdenowy 6+ do formy 4+ żeby wygenerować centra karbenowe z powstającymi olefinami w trakcie reakcji EDH.

Zastosowanie dodatkowego złoża odwodornienia etanu pozwala uzyskać wyższą wydajność etylenu w reakcji odwodornienia etanu a także prowadzić reakcję EDH w niższych temperaturach przy zadowalających aktywnościach. Jednak większe ilości etylenu prawdopodobnie nadmiernie redukują 5MoO₃/SiO₂ oraz powstający w reakcji EDH depozyt węglowy negatywnie wpływają na aktywność katalizatora, co prowadzi do szybkiego zaniku aktywności w reakcji metatezy propylenu.

Zastosowanie złoża odwodornienia etanu wymaga optymalizacji warunków (dobór odpowiedniego czasu, temperatury lub masy katalizatora) prowadzenia reakcji odwodornienia, które pozwolą poprawić aktywność katalityczną i uzyskać stabilną pracę katalizatora metatezy propylenu.

5. Wnioski

Przeprowadzone badania dotyczące sposobu generowania centrów metatetycznych oraz możliwości integracji surowcowej tej reakcji z odwodornieniem alkanów w jednym reaktorze pozwalają sformułować następujące wnioski:

1. Modyfikacja nośnika krzemionkowego (SBA-1) poprzez izomorficzne wprowadzenie glinu wpływa na kwasowości, redukowalności oraz strukturę centrów molibdenowych, co wpływa korzystnie na aktywność katalityczną w metatezie propylenu. W przypadku $5\text{MoO}_3/\text{AlSBA-1}$ (5) modyfikacja nośnika pozwoliła zwiększyć aktywność katalityczną pięciokrotnie.
2. Wysokotemperaturowa aktywacja katalizatora molibdenowego w strumieniu etanu i propanu pozwala uzyskać aktywność w reakcji metatezy propylenu o 2 rzędy wielkości wyższą w porównaniu do wysokotemperaturowej aktywacji w strumieniu gazów inertnych. Aktywność metatetyczna katalizatora molibdenowego aktywowanego w strumieniu różnych alkanów jest podobna do aktywności w strumieniu metanu i propylenu.
3. Dla każdej temperatury aktywacji w strumieniu alkanów istnieje optymalny czas aktywacji, po którym uzyskiwana jest najwyższa aktywność w reakcji metatezy propylenu. Niższa temperatura wymaga dłuższego czasu aktywacji (prowadzenia procesu odwodornienia).
4. Cykliczne przepłukiwanie katalizatora gazem internym w temperaturze 600°C przez 30min po procesie metatezy pozwala odzyskać aktywność katalityczną. Jakkolwiek, po pięciu cyklach widoczna była dezaktywacja, którą można było usunąć poprzez regenerację powietrzem i powtórna wysokotemperaturową aktywację.
5. Metatetycznie aktywne centra prawdopodobnie powstają w trakcie reakcji odwodornienia na drodze redukcji form tlenkowych Mo^{6+} do Mo^{4+} , a w następnym etapie olefiny, powstające *in-situ* w reakcji odwodornienia alkanów generują centra alkilidenowe, np. zgodnie z mechanizmem *pseudo*-Wittiga. W przypadku katalizatorów zawierających fazę krystaliczną MoO_3 aktywacja w węglowodorach w pierwszym etapie prowadzi do redukcji krystalitów tlenku molibdenu do węgliku lub tlenowęgliku molibdenu.

6. Tlen jest trucizną dla aktywnej formy katalizatora molibdenowego metatezy olefinowej. Niewielkie ilości tlenu wprowadzona do reaktora po procesie odwodornienia (aktywacji) powodują utratę aktywności i konieczność powtórnej aktywacji.
7. Zwiększenie stężenia olefiny w strefie reakcji poprzez dołączenie katalizatora chromowego wpływa na zwiększenie aktywności zarówno w reakcji odwodornienia jak i metatezy olefinowej.
8. Konfiguracja, w której w górnym złożu jest katalizator chromowy, a w dolnym molibdenowy pozwala uzyskać porównywalny stopień przereagowania etanu w reakcji EDH w temperaturze o 100°C niższej w porównaniu z analogicznym procesem przeprowadzonym wyłącznie w obecności katalizatora molibdenowego. Niższa natomiast była aktywność w konfiguracji z podwójnym złożem w procesie metatezy propylenu. Wskazuje to na konieczność optymalizacji czasu prowadzenia reakcji EDH do rozwiązania z podwójnym złożem.

Literatura:

1. *Global Olefins Market Size Expected to Acquire USD 348 Billion by 2030, At a CAGR of 4.76%; 2023;*
2. Akah, A.; Williams, J.; Ghrami, M. An Overview of Light Olefins Production via Steam Enhanced Catalytic Cracking. *Catal. Surv. from Asia* **2019**, *23*, 265–276, doi:10.1007/s10563-019-09280-6.
3. Radaelli, G.; Jonnavittula, D.; Zaziski, D.; McCormick, J. *Low-Energy, Low Cost Production of Ethylene by Low Temperature Oxidative Coupling of Methane*; 2016;
4. Monai, M.; Gambino, M.; Wannakao, S.; Weckhuysen, B.M. Propane to Olefins Tandem Catalysis: A Selective Route towards Light Olefins Production. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 11503–11529, doi:10.1039/d1cs00357g.
5. Chernyak, S.A.; Corda, M.; Dath, J.P.; Ordonsky, V. V.; Khodakov, A.Y. Light Olefin Synthesis from a Diversity of Renewable and Fossil Feedstocks: State-of-the-Art and Outlook. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 7994–8044, doi:10.1039/d1cs01036k.
6. *Butene Market Trends, 2021-2030*; 2021;
7. Phung, T.K.; Pham, T.L.M.; Vu, K.B.; Busca, G. (Bio)Propylene Production Processes: A Critical Review. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 105673, doi:10.1016/j.jece.2021.105673.
8. Global Propylene Market Is Estimated to Account for 145.3 Million Metric Tons by End of 2027, Says Coherent Market Insights (CMI) Available online: <https://www.globenewswire.com/en/news-release/2021/05/25/2235631/0/en/Global-Propylene-Market-is-estimated-to-account-for-145-3-Million-Metric-Tons-by-end-of-2027-Says-Coherent-Market-Insights-CMI.html>.
9. On Purpose – What’s Driving New Propane Dehydrogenation Projects in North America? Available online: <https://www.nexant.com/resources/purpose-what-s-driving-new-propanedehydrogenation-projects-north-america>.
10. Plotkin, J.S. The Changing Dynamics of Olefin Supply/Demand. *Catal. Today* **2005**, *106*, 10–14, doi:10.1016/j.cattod.2005.07.174.
11. Rahimi, N.; Karimzadeh, R. Catalytic Cracking of Hydrocarbons over Modified ZSM-5 Zeolites to Produce Light Olefins: A Review. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *398*, 1–17, doi:10.1016/j.apcata.2011.03.009.
12. Grzywa, E.; Molenda, J. *Technologia Podstawowych Syntez Organicznych*; Wydawnictwo Naukowo-Techniczne: Warszawa, 1987;
13. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; Ertl, G., Knozinger, H., Schuth, F., Weitkamp, J., Eds.; Second.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2008; Vol. 1; ISBN 978-3-527-31241-2.
14. Habib, E.T.; Zhao, X.; Yaluris, G.; Cheng, W.C.; Boock, L.T.; Gilson, J.P. Advances in Fluid Catalytic Cracking. *Catal. Sci. Ser. Zeolites Clean. Technol.* **2002**, 105–130, doi:10.1201/b10380.
15. Mathieu, Y.; Corma, A.; Echard, M.; Bories, M. Single and Combined Effects of Bottom Cracking (BCA) and Propylene Booster (PBA) Separate Particles Additives Addition to a Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalyst on the FCC Product Distribution and Quality. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *439–440*, 57–73, doi:10.1016/j.apcata.2012.06.043.
16. Sattler, J.J.H.B.; Ruiz-Martinez, J.; Santillan-Jimenez, E.; Weckhuysen, B.M. Catalytic Dehydrogenation of Light Alkanes on Metals and Metal Oxides. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10613–10653, doi:10.1021/cr5002436.
17. Otroshchenko, T.; Jiang, G.; Kondratenko, V.A.; Rodemerck, U.; Kondratenko, E. V Current

- Status and Perspectives in Oxidative, Non-Oxidative and CO₂-Mediated Dehydrogenation of Propane and Isobutane over Metal Oxide Catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 473–527, doi:10.1039/d0cs01140a.
18. Carter, J.H.; Bere, T.; Pitchers, J.R.; Hewes, D.G.; Vandegheuchte, B.D.; Kiely, C.J.; Taylor, S.H.; Hutchings, G.J. Direct and Oxidative Dehydrogenation of Propane: From Catalyst Design to Industrial Application. *Green Chem.* **2021**, *23*, 9747–9799, doi:10.1039/d1gc03700e.
 19. Nakagawa, K.; Kajita, C.; Okumura, K.; Ikenaga, N.; Nishitani-Gamo, M.; Ando, T.; Kobayashi, T.; Suzuki, T. Role of Carbon Dioxide in the Dehydrogenation of Ethane over Gallium-Loaded Catalysts. *J. Catal.* **2001**, *203*, 87–93, doi:10.1006/jcat.2001.3306.
 20. Heinritz-Adrian, M.; Wenzel, S.; Youssef, F. Advanced Propane Dehydrogenation. *Pet. Technol. Q.* **2008**, *13*, 1–8.
 21. Chaiyavech, P. Commercialization of the World's First Oleflex Unit. *J. R. Inst. Thail.* **2002**, *27*, 1–7.
 22. Degnan, T. Commercial Catalytic Propane Dehydrogenation (PDH) Technology Offerings Broadened. *Focus Catal.* **2019**, *2019*, 1, doi:10.1016/j.focat.2019.10.001.
 23. Nawaz, Z. Light Alkane Dehydrogenation to Light Olefin Technologies: A Comprehensive Review. *Rev. Chem. Eng.* **2015**, *31*, 413–436, doi:10.1515/revce-2015-0012.
 24. Nawaz, Z.; Wei, F. Integrated Bi-Modal Fluidized Bed Reactor for Butane Dehydrogenation to Corresponding Butylenes. *Chem. Eng. J.* **2014**, *238*, 249–253, doi:10.1016/j.cej.2013.07.103.
 25. Pretz, M.; Fish, B.; Luo, L.; Stears, B.A. Shaping the Future of On-Purpose Propylene Production Available online: <https://www.hydrocarbonprocessing.com/magazine/2017/april-2017/special-focus-petrochemical-developments/shaping-the-future-of-on-purpose-propylene-production>.
 26. Chen, S.; Chang, X.; Sun, G.; Zhang, T.; Xu, Y.; Wang, Y.; Pei, C.; Gong, J. Propane Dehydrogenation: Catalyst Development, New Chemistry, and Emerging Technologies. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 3315–3354, doi:10.1039/d0cs00814a.
 27. Dehydrogenation, K.B.R.P.; Production, O.P. K-PRO™ KBR Propane Dehydrogenation (PDH)Technology for On-Purpose Propylene Production Available online: https://www.kbr.com/sites/default/files/2022-07/olefins_k-pro_2022feb.pdf.
 28. Nawaz, Z.; Chu, Y.; Yang, W.; Tang, X.; Wang, Y.; Wei, F. Study of Propane Dehydrogenation to Propylene in an Integrated Fluidized Bed Reactor Using Pt-Sn/Al-SAPO-34 Novel Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 4614–4619, doi:10.1021/ie902043w.
 29. Aresta, M.; Dibenedetto, A. Industrial Utilization of Carbon Dioxide (CO₂). In *Developments & Innovations in CCS Technology*; 2010; Vol. 2, pp. 377–410.
 30. Aresta, M.; Tomassi, I. Carbon Dioxide Utilisation in the Chemical Industry. *Energy Convers. Manag.* **1997**, *38*, 373–378.
 31. Zhou, H.; Yi, X.; Hui, Y.; Wang, L.; Chen, W.; Qin, Y.; Wang, M.; Ma, J.; Chu, X.; Wang, Y.; et al. Isolated Boron in Zeolite for Oxidative Dehydrogenation of Propane. *Science (80-.)*. **2021**, *372*, 76–80, doi:10.1126/science.abe7935.
 32. Zangeneh, F.T.; Taeb, A.; Gholivand, K.; Sahebdehfar, S. Thermodynamic Equilibrium Analysis of Propane Dehydrogenation with Carbon Dioxide and Side Reactions. *Chem. Eng. Commun.* **2016**, *203*, 557–565, doi:10.1080/00986445.2015.1017638.
 33. Balogun, M.L.; Adamu, S.; Ba-Shammakh, M.S.; Hossain, M.M. Promotional Effects of CO₂ on the Oxidative Dehydrogenation of Propane over Mesoporous VO_x/Al₂O₃ Catalysts. *J. Ind. Eng. Chem.* **2021**, *96*, 82–97, doi:10.1016/j.jiec.2020.12.022.
 34. Banks, R.L.; Bailey, G.C. Olefin Disproportionation. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1964**, *3*, 170–173, doi:10.1021/i360011a002.

35. Heckelsberg, L.F. Conversion of Olefins 1965.
36. Keim, W. Oligomerization of Ethylene to α -Olefins: Discovery and Development of the Shell Higher Olefin Process (SHOP). *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 12492–12496, doi:10.1002/anie.201305308.
37. Mol, J.C. Industrial Applications of Olefin Metathesis. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2004**, *213*, 39–45, doi:10.1016/j.molcata.2003.10.049.
38. Cosyns, J.; Chodorge, J.; Commereuc, D.; Torck, B. Maximize Propylene Production : Petrochemical Developments. *Hydrocarb. Process.* **1998**, *77*, 61–66.
39. Chang, C.D.; Lang, W.H. Process for Manufacturing Olefins, US Patent US4025576A 1977.
40. Xu, S.; Zhi, Y.; Han, J.; Zhang, W.; Wu, X.; Sun, T.; Wei, Y.; Liu, Z. *Advances in Catalysis for Methanol-to-Olefins Conversion*; 1st ed.; Elsevier Inc., 2017; Vol. 61;.
41. Peng, S.; Gao, M.; Li, H.; Yang, M.; Ye, M.; Liu, Z. Control of Surface Barriers in Mass Transfer to Modulate Methanol-to-Olefins Reaction over SAPO-34 Zeolites. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2020**, *59*, 21945–21948, doi:10.1002/anie.202009230.
42. Wang, N.; Zhi, Y.; Wei, Y.; Zhang, W.; Liu, Z.; Huang, J.; Sun, T.; Xu, S.; Lin, S.; He, Y.; et al. Molecular Elucidating of an Unusual Growth Mechanism for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Confined Space. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, doi:10.1038/s41467-020-14493-9.
43. Xue, Y.; Li, J.; Wang, P.; Cui, X.; Zheng, H.; Niu, Y.; Dong, M.; Qin, Z.; Wang, J.; Fan, W. Regulating Al Distribution of ZSM-5 by Sn Incorporation for Improving Catalytic Properties in Methanol to Olefins. *Appl. Catal. B Environ.* **2021**, *280*, 119391, doi:10.1016/j.apcatb.2020.119391.
44. Lin, L.; Fan, M.; Sheveleva, A.M.; Han, X.; Tang, Z.; Carter, J.H.; da Silva, I.; Parlett, C.M.A.; Tuna, F.; McInnes, E.J.L.; et al. Control of Zeolite Microenvironment for Propene Synthesis from Methanol. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 1–9, doi:10.1038/s41467-021-21062-1.
45. Olsbye, U.; Svelle, S.; Bjrgen, M.; Beato, P.; Janssens, T.V.W.; Joensen, F.; Bordiga, S.; Lillerud, K.P. Conversion of Methanol to Hydrocarbons: How Zeolite Cavity and Pore Size Controls Product Selectivity. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 5810–5831, doi:10.1002/anie.201103657.
46. Koempel, H.; Liebner, W. Lurgi's Methanol To Propylene (MTP®) Report on a Successful Commercialisation. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *167*, 261–267, doi:10.1016/S0167-2991(07)80142-X.
47. Boswell, R. Is Gas Hydrate Energy within Reach? *Science (80-.)*. **2009**, *325*, 957–958, doi:10.1126/science.1175074.
48. Zavyalova, U.; Holena, M.; Schlögl, R.; Baerns, M. Statistical Analysis of Past Catalytic Data on Oxidative Methane Coupling for New Insights into the Composition of High-Performance Catalysts. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1935–1947, doi:10.1002/cctc.201100186.
49. Karakaya, C.; Kee, R.J. Progress in the Direct Catalytic Conversion of Methane to Fuels and Chemicals. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2016**, *55*, 60–97, doi:10.1016/j.peccs.2016.04.003.
50. Arinaga, A.M.; Ziegelski, M.C.; Marks, T.J. Alternative Oxidants for the Catalytic Oxidative Coupling of Methane. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2021**, *60*, 10502–10515, doi:10.1002/anie.202012862.
51. Özdemir, H.; Öksüzömer, M.A.F.; Ali Gürkaynak, M. Studies on Oxidative Coupling of Methane Using Sm₂O₃-Based Catalysts. *Chem. Eng. Commun.* **2019**, *206*, 48–60, doi:10.1080/00986445.2018.1471400.
52. Shen, Q.; Cao, C.; Huang, R.; Zhu, L.; Zhou, X.; Zhang, Q.; Gu, L.; Song, W. Single Chromium Atoms Supported on Titanium Dioxide Nanoparticles for Synergic Catalytic Methane Conversion under Mild Conditions. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2020**, *59*, 1216–1219,

doi:10.1002/anie.201913309.

53. Sun, J.; Thybaut, J.W.; Marin, G.B. Microkinetics of Methane Oxidative Coupling. *Catal. Today* **2008**, *137*, 90–102, doi:10.1016/j.cattod.2008.02.026.
54. Wang, D.; Rosynek, M.P.; Lunsford, J.H. Oxidative Coupling of Methane over Oxide-Supported Sodium-Manganese Catalysts. *J. Catal.* 1995, *155*, 390–402.
55. Noon, D.; Zohour, B.; Senkan, S. Oxidative Coupling of Methane with La₂O₃-CeO₂ Nanofiber Fabrics: A Reaction Engineering Study. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2014**, *18*, 406–411, doi:10.1016/j.jngse.2014.04.004.
56. Pak, S.; Lunsford, J.H. Thermal Effects during the Oxidative Coupling of Methane over Mn/Na₂WO₄/SiO₂ and Mn/Na₂WO₄/MgO Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **1998**, *168*, 131–137, doi:10.1016/S0926-860X(97)00340-2.
57. Malekzadeh, A.; Abedini, M.; Khodadadi, A.A.; Amini, M.; Mishra, H.K.; Dalai, A.K. Critical Influence of Mn of Low-Temperature Catalytic Activity of Mn/Na₂WO₄/SiO₂ Catalyst for Oxidative Coupling of Methane. *Catal. Letters* **2002**, *84*, 45–51, doi:10.1023/A:1021020516674.
58. Valadkhani, A.; Shahrokhi, M.; Pishvaie, M.R.; Zarrinpashneh, S. Simulation and Experimental Studies of Methane Oxidative Coupling Reaction in a Bench Scale Fixed Bed Reactor. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* **2013**, *35*, 1418–1426, doi:10.1080/15567036.2010.520070.
59. Aseem, A.; Jeba, G.G.; Conato, M.T.; Rimer, J.D.; Harold, M.P. Oxidative Coupling of Methane over Mixed Metal Oxide Catalysts: Steady State Multiplicity and Catalyst Durability. *Chem. Eng. J.* **2018**, *331*, 132–143, doi:10.1016/j.cej.2017.08.093.
60. Holst, N.; Jašo, S.; Godini, H.R.; Glöser, S.; Arellano-Garcia, H.; Wozny, G.; Steinbach, J. Two-Dimensional Model for Oxidative Coupling of Methane in a Packed-Bed Membrane Reactor. *Chem. Eng. Technol.* **2012**, *35*, 294–301, doi:10.1002/ceat.201100473.
61. Esche, E.; Arellano-Garcia, H.; Biegler, L.T. Optimal Operation of a Membrane Reactor Network. *AIChE J.* **2014**, *60*, 170–180, doi:10.1002/aic.
62. Lwin, S.; Wachs, I.E. Olefin Metathesis by Supported Metal Oxide Catalysts. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2505–2520, doi:10.1021/cs500528h.
63. Debecker, D.P.; Stoyanova, M.; Rodemerck, U.; Gaigneaux, E.M. Preparation of MoO₃/SiO₂-Al₂O₃ Metathesis Catalysts via Wet Impregnation with Different Mo Precursors. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2011**, *340*, 65–76, doi:10.1016/j.molcata.2011.03.011.
64. Tian, H.; Roberts, C.A.; Wachs, I.E. Molecular Structural Determination of Molybdena in Different Environments: Aqueous Solutions, Bulk Mixed Oxides, and Supported MoO₃ Catalysts. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 14110–14120, doi:10.1021/jp103269w.
65. Debecker, D.P.; Bouchmella, K.; Poleunis, C.; Eloy, P.; Bertrand, P.; Gaigneaux, E.M.; Mutin, P.H. Design of SiO₂-Al₂O₃-MoO₃ Metathesis Catalysts by Nonhydrolytic Sol - Gel. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2817–2824, doi:10.1021/cm900490t.
66. Debecker, D.P.; Schimmoeller, B.; Stoyanova, M.; Poleunis, C.; Bertrand, P.; Rodemerck, U.; Gaigneaux, E.M. Flame-Made MoO₃/SiO₂-Al₂O₃ Metathesis Catalysts with Highly Dispersed and Highly Active Molybdate Species. *J. Catal.* **2011**, *277*, 154–163, doi:10.1016/j.jcat.2010.11.003.
67. Debecker, D.P.; Stoyanova, M.; Rodemerck, U.; Eloy, P.; Le, A.; Su, B.; Gaigneaux, E.M. Thermal Spreading As an Alternative for the Wet Impregnation Method: Advantages and Downsides in the Preparation of MoO₃/SiO₂-Al₂O₃ Metathesis Catalysts. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 18664–18673.
68. Banares, M.A.; Hu, H.; Wachs, I.E. Molybdena on Silica Catalysts: Role of Preparation Methods on the Structure-Selectivity Properties for the Oxidation of Methanol. *J. Catal.* **1994**, *150*, 407–

420.

69. Hu, H.; Wachs, I.E.; Bare, S.R. Surface Structures of Supported Molybdenum Oxide Catalysts. Characterization by Raman and Mo L3-Edge XANES. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10897–10910, doi:10.1021/j100027a034.
70. Williams, C.C.; Ekerdt, J.G.; Jehng, J.M.; Hardcastle, F.D.; Wachs, I.E. A Raman and Ultraviolet Diffuse Reflectance Spectroscopic Investigation of Silica-Supported Molybdenum Oxide. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8781–8791, doi:10.1021/j100175a067.
71. Williams, C.C.; Ekerdt, J.G.; Jehng, J.M.; Hardcastle, F.D.; Wachs, I.E. A Raman and Ultraviolet Diffuse Reflectance Spectroscopic Investigation of Alumina-Supported Molybdenum Oxide. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8791–8797, doi:10.1021/j100175a068.
72. Kim, D.S.; Segawa, K.; Soeya, T.; Wachs, I.E. Surface Structures of Supported Molybdenum Oxide Catalysts under Ambient Conditions. *J. Catal.* **1992**, *136*, 539–553, doi:10.1016/0021-9517(92)90084-U.
73. Wachs, I.E. Raman and IR Studies of Surface Metal Oxide Species on Oxide Supports: Supported Metal Oxide Catalysts. *Catal. Today* **1996**, *27*, 437–455.
74. Lee, E.L.; Wachs, I.E. In Situ Raman Spectroscopy of SiO₂-Supported Transition Metal Oxide Catalysts: An Isotopic ¹⁸O - ¹⁶O Exchange Study. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 6487–6498.
75. Lee, E.L.; Wachs, I.E. In Situ Spectroscopic Investigation of the Molecular and Electronic Structures of SiO₂ Supported Surface Metal Oxides. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14410–14425.
76. Amakawa, K.; Sun, L.; Guo, C.; Hävecker, M.; Kube, P.; Wachs, I.E.; Lwin, S.; Frenkel, A.I.; Patlolla, A.; Hermann, K.; et al. How Strain Affects the Reactivity of Surface Metal Oxide Catalysts. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 13553–13557, doi:10.1002/anie.201306620.
77. Radhakrishnan, R.; Reed, C.; Oyama, S.T.; Seman, M.; Kondo, J.N.; Domen, K.; Ohminami, Y.; Asakura, K. Variability in the Structure of Supported MoO₃ Catalysts: Studies Using Raman and X-Ray Absorption Spectroscopy with Ab Initio Calculations. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8519–8530, doi:10.1021/jp0117361.
78. Ohler, N.; Bell, A.T. Study of the Elementary Processes Involved in the Selective Oxidation of Methane over MoO_x/SiO₂. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2700–2709, doi:10.1021/jp058229u.
79. Thielemann, J.P.; Ressler, T.; Walter, A.; Tzolova-Müller, G.; Hess, C. Structure of Molybdenum Oxide Supported on Silica SBA-15 Studied by Raman, UV-Vis and X-Ray Absorption Spectroscopy. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *399*, 28–34, doi:10.1016/j.apcata.2011.03.032.
80. Ivin, K.C.; Mol, J.C. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*; Academic Press: London, 1997; ISBN 0-12377045-9.
81. Amakawa, K.; Wrabetz, S.; Kröhnert, J.; Tzolova-Müller, G.; Schlögl, R.; Trunschke, A. In Situ Generation of Active Sites in Olefin Metathesis. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11462–11473, doi:10.1021/ja3011989.
82. Amakawa, K.; Kröhnert, J.; Wrabetz, S.; Frank, B.; Hemmann, F.; Jäger, C.; Schlögl, R.; Trunschke, A. Active Sites in Olefin Metathesis over Supported Molybdena Catalysts. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 4059–4065, doi:10.1002/cctc.201500725.
83. Mol, J.C. General Properties of Supported Metathesis Catalysts. In *Olefin Metathesis and Polymerization Catalysts*; İmamoğlu, Y., Zümreoğlu-Karan, B., Amass, A.J., Eds.; Springer Dordrecht: London, 1990; p. 247 ISBN 978-94-011-3328-9.
84. Rodríguez-Ramos, I.; Guerrero-Ruiz, A.; Homs, N.; Ramírez de la Piscina, P.; Fierro, J.L.G. Reactions of Propene on Supported Molybdenum and Tungsten Oxides. *J. Mol. Catal. A. Chem.* **1995**, *95*, 147–154, doi:10.1016/1381-1169(94)00017-4.
85. Ross-Medgaarden, E.I.; Wachs, I.E. Structural Determination of Bulk and Surface Tungsten

- Oxides with UV - Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy and Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 15089–15099.
86. Basrur, A.G.; Patwardhan, S.R.; Vyas, S.N. Propene Metathesis over Silica-Supported Tungsten Oxide Catalyst-Catalyst Induction Mechanism. *J. Catal.* **1991**, *127*, 86–95, doi:10.1016/0021-9517(91)90211-L.
 87. Andreini, A.; Mol, J.C. Activity of Supported Tungsten Oxide Catalysts for the Metathesis of Propene. *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, *84*, 57–65, doi:10.1016/0021-9797(81)90259-9.
 88. Thomas, R.; Moulijn, J.A.; De Beer, V.H.J.; Medema, J. Structure/Metathesis-Activity Relations of Silica Supported Molybdenum and Tungsten Oxide. *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 161–174.
 89. Vaghi, A.; Castellan, A.; Bart, J.C.; Giardano, N.; Ragaini, V. Activity of MoO₃ * SiO₂ Systems. *J. Catal.* **1976**, *42*, 381–387.
 90. Hérisson, Jean-Louis, P.; Chauvin, Y. Catalyse de Transformation Des Olefines Par Les Complexes Du Tungstene. *Die Makromol. Chemie* **1970**, *141*, 161–176.
 91. Chauvin, Y.; Commereuc, D. Chemical Counting and Characterization of the Active Sites in the Rhenium Oxide/Alumina Metathesis Catalyst. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 462–464.
 92. Fischer, E.O.; Hollfelder, H.; Kreissl, F.R.; Uedelhoven, W. Übergangsmetall-Carben-Komplexe. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *113*, C31–C34, doi:10.1016/s0022-328x(00)87339-8.
 93. Iwasawa, Y.; Kubo, H.; Hamamura, H. Olefin Metathesis over Al₂O₃ or SiO₂-Attached Molybdenum Catalysts: Active Structures and Mechanism for Initial Carbene Formation. *J. Mol. Catal.* **1985**, *28*, 191–208, doi:10.1016/0304-5102(85)87028-0.
 94. Grubbs, R.H.; Swetnick, S.J. Mechanism of Olefin Metathesis over a Supported Molybdenum Catalyst. *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 25–36.
 95. McCoy, J.R.; Faron, M.F. Olefin Metathesis over a Re₂O₇ / Al₂O₃ Metathesis Catalyst : Mechanism for Initial Metallacarbene Formation. *J. Mol. Catal.* **1991**, *66*, 51–58.
 96. Sherman, E.O.; Schreiner, P.R. Oxidative-Addition of Tertiary Phosphine-Ruthenium Complexes to Allylic Carbon-Hydrogen Bonds. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 223–224, doi:10.1039/C39780000223.
 97. Rappe, A.K.; Goddard, W.A. Olefin Metathesis. A Mechanistic Study of High-Valent Group 6 Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 448–456.
 98. Goldwasser, J.; Engelhardt, J.; Hall, W.K. The Isomerization and Metathesis of N-Butenes. I. Unreduced Molybdena-Alumina Catalysts. *J. Catal.* **1981**, *70*, 275–286, doi:10.1016/0021-9517(81)90340-7.
 99. Elev, I. V.; Shelimov, B.N.; Kazansky, V.B. Method of Preparing Catalyst for Disproportioning Olefins 1968.
 100. Shelimov, B.N.; Elev, I. V.; Kazansky, V.B. Use of Photoreduction for Activation of Silica-Molybdena Catalysts for Propylene Metathesis: Comparison with Thermal Reduction. *J. Catal.* **1986**, *98*, 70–81, doi:10.1016/0021-9517(86)90296-4.
 101. Shelimov, B.N.; Elev, I. V.; Kazansky, V.B. Spectroscopic Study of Formation of Active Metal-Carbene Species in Photoreduced Silica-Molybdena Catalysts for Olefin Metathesis. *J. Mol. Catal.* **1988**, *46*, 187–200, doi:10.1016/0304-5102(88)85093-4.
 102. Vikulov, K.A.; Elev, I. V.; Shelimov, B.N.; Kazansky, V.B. Ir and UV-Vis Spectroscopic Studies of the Stable MoCH₂ Carbene Complexes over Photoreduced Silica-Molybdena Catalysts with Chemisorbed Cyclopropane, and Their Role in Olefin Metathesis Reactions. *J. Mol. Catal.* **1989**, *55*, 126–145, doi:10.1016/0304-5102(89)80248-2.
 103. Kazansky, V.B.; Shelimov, B.N. Supported Silica-Molybdena Catalysts for Olefin Metathesis Activated By Photoreduction. *Res. Chem. Intermed.* **1991**, *15*, 1–16.

104. Vikulov, K.A.; Shelimov, B.N.; Kazansky, V.B. IR and UV-Vis Spectroscopic Studies of the Surface MoCH₂ and MoCH-CH₃ Carbene Complexes Produced by Methylcyclopropane Chemisorption over Photoreduced Silica-Molybdena Catalysts. *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, 393–402, doi:10.1016/0304-5102(91)85074-C.
105. Vikulov, K.A.; Shelimov, B.N.; Kazansky, V.B. Formation of MoCH₂ Carbene Complex on the Surface of Photoreduced Silica-Molybdena Catalyst Treated with 1,3,5-Cycloheptatriene. *J. Mol. Catal.* **1992**, *72*, 117–125, doi:10.1016/0304-5102(92)80035-F.
106. Vikulov, K.A. Получение карбеновых комплексов молибдена на поверхности фотовосстановленных катализаторов MoO₃/SiO₂ и роль этих комплексов в реакции метатезиса олефинов. Pdf, 1992.
107. Luckner, R.C.; Wills, G.B. Transient Kinetics of the Disproportionation of Propylene over a Tungsten Oxide on Silica Catalyst. *J. Catal.* **1973**, *28*, 83–91, doi:10.1016/0021-9517(73)90182-6.
108. Gangwal, S.K.; Fathi-kalajahl, J.; Wills, G.B. Break-in Behavior of a Tungsten Oxide on Silica Catalyst in Propylene Disproportionation. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1977**, *16*, 237–241, doi:10.1021/i360063a009.
109. Howell, J.G.; Li, Y.P.; Bell, A.T. Propene Metathesis over Supported Tungsten Oxide Catalysts: A Study of Active Site Formation. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7728–7738, doi:10.1021/acscatal.6b01842.
110. Grünert, W.; Stakheev, A.Y.; Feldhaus, R.; Anders, K.; Shpiro, E.S.; Minachev, K.M. Reduction and Metathesis Activity of MoO₃/Al₂O₃ Catalysts II. The Activation of MoO₃/Al₂O₃ Catalysts. *J. Catal.* **1992**, *135*, 287–299, doi:10.1016/0021-9517(92)90286-Q.
111. Grünert, W.; Feldhaus, R.; Anders, K.; Shpiro, E.S.; Minachev, K.M. Reduction Behavior and Metathesis Activity of WO₃/Al₂O₃ Catalysts: III. *J. Catal.* **1989**, *456*, 444–456.
112. Grünert, W.; Stakheev, A.Y.; Mörke, W.; Feldhaus, R.; Anders, K.; Shpiro, E.S.; Minachev, K.M. Reduction and Metathesis Activity of MoO₃/Al₂O₃ Catalysts: I. an XPS Investigation of MoO₃/Al₂O₃ Catalysts. *J. Catal.* **1992**, *286*, 269–286.
113. Handzlik, J.; Ogonowski, J.; Stoch, J.; Mikołajczyk, M.; Michorczyk, P. Properties and Metathesis Activity of Molybdena-Alumina, Molybdena-Silica-Alumina and Molybdena-Silica Catalysts—a Comparative Study. *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *312*, 213–219, doi:10.1016/j.apcata.2006.07.002.
114. Spronk, R.; Andreini, A.; Mol, J.C. Deactivation of Rhenium-Based Catalysts for the Metathesis of Propene. *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, 219–235.
115. Mol, J.C. Olefin Metathesis over Supported Rhenium Oxide Catalysts. *Catal. Today* **1999**, *51*, 289–299, doi:10.1246/nikkashi.1976.221.
116. Nakamura, R.; Echigoya, E. Structure and Nature of Active Sites on an O₂/Re Oxide/Alumina Metathesis Catalyst. *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 147–156.
117. Andreini, A. Review and Re-Oxide-Silica-Alumina Metathesis Catalysts: Role of Genesis and Modification of Precursor Structures, and Lack of Activity of the Low-Loading Re-Oxide-Alumina Catalyst. *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, 359–376.
118. Sibeijn, M.; Mol, J.C. Activity of Supported Re₂O₇ Catalysts for the Metathesis of Methyl Oleate. *Appl. Catal.* **1990**, *67*, 279–295.
119. Ding, K.; Gulec, A.; Johnson, A.M.; Drake, T.L.; Wu, W.; Lin, Y.; Weitz, E.; Marks, L.D.; Stair, P.C. Highly Efficient Activation, Regeneration, and Active Site Identification of Oxide-Based Olefin Metathesis Catalysts. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 5740–5746, doi:10.1021/acscatal.6b00098.
120. Popoff, N.; Mazoyer, E.; Pelletier, J.; Gauvin, R.M.; Taoufik, M. Expanding the Scope of

- Metathesis: A Survey of Polyfunctional, Single-Site Supported Tungsten Systems for Hydrocarbon Valorization. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9035–9054, doi:10.1039/c3cs60115c.
121. Iwasawa, Y.; Ichinose, H.; Ogasawara, S.; Soma, M. Olefin Metathesis over Well-Defined Active Fixed Molybdenum Catalysts. *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1* **1981**, 1763–1777.
 122. Michorzyc, P.; Węgrzyniak, A.; Węgrzynowicz, A.; Handzlik, J. Simple and Efficient Way of Molybdenum Oxide-Based Catalyst Activation for Olefins Metathesis by Methane Pretreatment. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 11461–11467, doi:10.1021/acscatal.9b03714.
 123. Schwach, P.; Pan, X.; Bao, X. Direct Conversion of Methane to Value-Added Chemicals over Heterogeneous Catalysts: Challenges and Prospects. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8497–8520, doi:10.1021/acs.chemrev.6b00715.
 124. Kim, M.J.; Ryoo, R. Synthesis and Pore Size Control of Cubic Mesoporous Silica SBA-1. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 487–491, doi:10.1021/cm980691m.
 125. Kao, H.M.; Ting, C.C.; Chao, S.W. Post-Synthesis Alumination of Mesoporous Silica SBA-15 with High Framework Aluminum Content Using Ammonium Hexafluoroaluminate. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2005**, *235*, 200–208, doi:10.1016/j.molcata.2005.03.026.
 126. Handzlik, J.; Ogonowski, J. *Ćwiczenia Tablecowe z Technolgii Organicznej*; Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki: Kraków, 1995; ISBN 83-903878-2-4.
 127. Atkins, P.W. *Chemia Fizyczna*; Wydawnictwo Naukowe PWN: Warszawa, 2001; ISBN 8301135026.
 128. Weber, R.S. Effect of Local Structure on the UV-Visible Absorption Edges of Molybdenum Oxide. *J. Catal.* **1995**, *151*, 470–474.
 129. Gholampour, N.; Yusubov, M.; Verpoort, F. Investigation of the Preparation and Catalytic Activity of Supported Mo, W, and Re Oxides as Heterogeneous Catalysts in Olefin Metathesis. *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **2016**, *58*, 113–156, doi:10.1080/01614940.2015.1100871.
 130. Debecker, D.P.; Bouchmella, K.; Stoyanova, M.; Rodemerck, U.; Gaigneaux, E.M.; Mutin, P.H. A Non-Hydrolytic Sol–Gel Route to Highly Active MoO₃–SiO₂–Al₂O₃ Metathesis Catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 1157–1164, doi:10.1039/c2cy00475e.
 131. Handzlik, J.; Ogonowski, J.; Stoch, J.; Mikołajczyk, M. Anchored and Impregnated Molybdena-Alumina Metathesis Catalysts - A Comparative Study. *Appl. Catal. A Gen.* **2004**, *273*, 99–104, doi:10.1016/j.apcata.2004.06.018.
 132. Balcar, H.; Mishra, D.; Marceau, E.; Carrier, X.; Žilková, N.; Bastl, Z. Molybdenum Oxide Catalysts for Metathesis of Higher 1-Alkenes via Supporting MoO₂(Acetylacetonate)₂ and MoO₂(Glycolate)₂ on SBA-15 Mesoporous Molecular Sieves. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *359*, 129–135, doi:10.1016/j.apcata.2009.02.037.
 133. Debecker, D.P.; Hauwaert, D.; Stoyanova, M.; Barkschat, A.; Rodemerck, U.; Gaigneaux, E.M. Opposite Effect of Al on the Performances of MoO₃/SiO₂-Al₂O₃ Catalysts in the Metathesis and in the Partial Oxidation of Propene. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *391*, 78–85, doi:10.1016/j.apcata.2010.06.021.
 134. Hahn, T.; Bentrup, U.; Armbrüster, M.; Kondratenko, E. V.; Linke, D. The Enhancing Effect of Brønsted Acidity of Supported MoO_x Species on Their Activity and Selectivity in Ethylene / Trans -2-Butene Metathesis. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 1664–1672, doi:10.1002/cctc.201400040.
 135. Ookoshi, T.; Onaka, M. A Remarkable Mo Catalyst for Olefin Metathesis: Hexagonal Mesoporous Silica-Supported Molybdenum Oxide (MoO₃/HMS). *Chem. Commun.* **1998**, *2*, 2399–2400, doi:10.1039/a806233a.
 136. Topka, P.; Balcar, H.; Rathouský, J.; Žilková, N.; Verpoort, F.; Čejka, J. Metathesis of 1-Octene over MoO₃ Supported on Mesoporous Molecular Sieves: The Influence of the Support Architecture. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *96*, 44–54,

doi:10.1016/j.micromeso.2006.06.016.

137. Kruk, M.; Jaroniec, M.; Ryoo, R.; Kim, J.M. Characterization of High-Quality MCM-48 and SBA-1 Mesoporous Silicas. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2568–2572, doi:10.1021/cm990276+.
138. Rodríguez-González, L.; Hermes, F.; Bertmer, M.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A.; Simon, U. The Acid Properties of H-ZSM-5 as Studied by NH₃-TPD and 27Al-MAS-NMR Spectroscopy. *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *328*, 174–182, doi:10.1016/j.apcata.2007.06.003.
139. Li, X.; Zhang, D.; Zhu, X.; Chen, F.; Liu, S.; Xie, S.; Xu, L. 1-Butene Metathesis over Mo/Mordenite-Alumina Catalyst: Effect of Sodium Exchange Degree in Mordenite Zeolite. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2013**, *372*, 121–127, doi:10.1016/j.molcata.2013.02.015.
140. Jeziorowski, H.; Knözinger, H. Raman and Ultraviolet Spectroscopic Characterization of Molybdena on Alumina Catalysts. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 1166–1173, doi:10.1021/j100472a012.
141. Matsuoka, M.; Kamegawa, T.; Takeuchi, R.; Anpo, M. In Situ Characterization of the Highly Dispersed Mo⁶⁺-Oxide Species Supported onto Various Oxides and Their Photocatalytic Reactivities. *Catal. Today* **2007**, *122*, 39–45, doi:10.1016/j.cattod.2007.01.025.
142. Debecker, D.P.; Stoyanova, M.; Colbeau-justin, F.; Rodemerck, U.; Boissi, C.; Gaigneaux, E.M.; Sanchez, C. One-Pot Aerosol Route to MoO₃-SiO₂-Al₂O₃ Catalysts with Ordered Super Microporosity and High Olefin Metathesis Activity. *Angew. Chemie* **2012**, *51*, 2129–2131, doi:10.1002/anie.201106277.
143. Merle, N.; Quémener, F. Le; Bouhoute, Y.; Szeto, K.C.; Mallmann, A. De; Barman, S.; Samantaray, M.K.; Delevoye, L.; Gauvin, R.M.; Taoufik, M.; et al. Well-Defined Molybdenum Oxo Alkyl Complex Supported on Silica by Surface Organometallic Chemistry: A Highly Active Olefin Metathesis Precatalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2144–2147, doi:10.1021/jacs.6b11220.
144. Pucino, M.; Inoue, M.; Gordon, C.P.; Schowner, R.; Stöhr, L.; Sen, S.; Hegedüs, C.; Robé, E.; Tóth, F.; Buchmeiser, M.R.; et al. Promoting Terminal Olefin Metathesis with a Supported Cationic Molybdenum Imido Alkylidene N-Heterocyclic Carbene Catalyst. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2018**, *57*, 14566–14569, doi:10.1002/anie.201808233.
145. Vikulov, K.A.; Elev, I. V.; Shelimov, B.N.; Kazansky, V.B. First IR Spectroscopic Observation of the Stable Mo=CH₂ Carbene Complex on the Surface of an Active Catalyst for Olefin Metathesis: Photoreduced Silica-Molybdena with Chemisorbed Cyclopropane. *Catal. Letters* **1989**, *2*, 121–124.
146. Handzlik, J.; Kurlito, K.; Gierada, M. Computational Insights into Active Site Formation during Alkene Metathesis over a MoO_x/SiO₂ Catalyst: The Role of Surface Silanols. *ACS Catal.* **2021**, 13575–13590, doi:10.1021/acscatal.1c03912.
147. Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Hual, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems — with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619, doi:10.1351/pac198557040603.
148. Lou, Y.; Wang, H.; Zhang, Q.; Wang, Y. SBA-15-Supported Molybdenum Oxides as Efficient Catalysts for Selective Oxidation of Ethane to Formaldehyde and Acetaldehyde by Oxygen. *J. Catal.* **2007**, *247*, 245–255, doi:10.1016/j.jcat.2007.02.011.
149. Rahman, M.; Sridhar, A.; Khatib, S.J. Impact of the Presence of Mo Carbide Species Prepared Ex Situ in Mo/HZSM-5 on the Catalytic Properties in Methane Aromatization. *Appl. Catal. A Gen.* **2018**, *558*, 67–80, doi:10.1016/j.apcata.2018.03.023.
150. Marcinkowska, K.; Rodrigo, L.; Kaliaguine, S.; Roberge, P.C. UV Characterization of Octahedrally Coordinated Mo(VI) Supported on SiO₂: The Effect of Surface Hydration. *J. Mol. Catal.* **1985**, *33*, 189–200.

151. Puurunen, R.L.; Beheydt, B.G.; Weckhuysen, B.M. Monitoring Chromia/Alumina Catalysts in Situ during Propane Dehydrogenation by Optical Fiber UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy. *J. Catal.* **2001**, *204*, 253–257, doi:10.1006/jcat.2001.3372.
152. Weckhuysen, B.M.; Puurunen, R.L. Spectroscopic Study on the Irreversible Deactivation of Chromia/Alumina Dehydrogenation Catalysts. *J. Catal.* **2002**, *210*, 418–430, doi:10.1006/jcat.2002.3686.
153. Kosinov, N.; Coumans, F.J.A.G.; Li, G.; Uslamin, E.; Mezari, B.; Wijkema, A.S.G.; Pidko, E.A.; Hensen, E.J.M. Stable Mo/HZSM-5 Methane Dehydroaromatization Catalysts Optimized for High-Temperature Calcination-Regeneration. *J. Catal.* **2017**, *346*, 125–133, doi:10.1016/j.jcat.2016.12.006.
154. Myradova, M.; Węgrzynowicz, A.; Węgrzyniak, A.; Gierada, M.; Jodłowski, P.; Łojewska, J.; Handzlik, J.; Michorczyk, P. Tuning the Metathesis Performance of a Molybdenum Oxide-Based Catalyst by Silica Support Acidity Modulation and High Temperature Pretreatment. *Catal. Sci. Technol.* **2022**, *12*, 2134–2145, doi:10.1039/d1cy02064a.
155. Setnička, M.; Tišler, Z.; Kubička, D.; Bulánek, R. Activity of Molybdenum Oxide Catalyst Supported on Al₂O₃, TiO₂, and SiO₂ Matrix in the Oxidative Dehydrogenation of n-Butane. *Top. Catal.* **2015**, *58*, 866–876, doi:10.1007/s11244-015-0453-2.
156. Tran, H.N.; Park, S.; Wibowo, F.T.A.; Krishna, N.V.; Kang, J.H.; Seo, J.H.; Nguyen-Phu, H.; Jang, S.Y.; Cho, S. 17% Non-Fullerene Organic Solar Cells with Annealing-Free Aqueous MoO_x. *Adv. Sci.* **2020**, *7*, 1–11, doi:10.1002/advs.202002395.
157. Lv, W.; Hu, X.; Zhu, Y.; Xu, Y.; Liu, S.; Chen, P.; Wang, C.; Ma, L. Molybdenum Oxide Decorated Ru Catalyst for Enhancement of Lignin Oil Hydrodeoxygenation to Hydrocarbons. *Renew. Energy* **2022**, *188*, 195–210, doi:10.1016/j.renene.2021.12.148.
158. Lu, C.; Tranca, D.; Zhang, J.; Rodríguez Hernández, F.; Su, Y.; Zhuang, X.; Zhang, F.; Seifert, G.; Feng, X. Molybdenum Carbide-Embedded Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanosheets as Electrocatalysts for Water Splitting in Alkaline Media. *ACS Nano* **2017**, *11*, 3933–3942, doi:10.1021/acsnano.7b00365.
159. Murugappan, K.; Anderson, E.M.; Teschner, D.; Jones, T.E.; Skorupska, K.; Román-Leshkov, Y. Operando NAP-XPS Unveils Differences in MoO₃ and Mo₂C during Hydrodeoxygenation. *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 960–967, doi:10.1038/s41929-018-0171-9.
160. Teo, B.-K.; Lee, P.A. Ab Initio Calculations of Amplitude and Phase Functions for Extended X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2815–2832.
161. Hedman, B.; Penner-Hahn, J.E.; Hodgson, K.. Molybdenum LII,III Edge Studies. In Proceedings of the EXAFS and Near Edge Structure III. Springer Proceedings in Physics; Springer, Berlin, Heidelberg, 1984; Vol. 2, pp. 64–66.
162. Aritani, H.; Tanaka, T.; Funabiki, T.; Yoshida, S.; Eda, K.; Sotani, N.; Kudo, M.; Hasegawa, S. Study of the Local Structure of Molybdenum-Magnesium Binary Oxides by Means of Mo L₃-Edge XANES and UV-Vis Spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19495–19501, doi:10.1021/jp9615464.
163. Bare, S.R.; Mitchell, G.E.; Maj, J.J.; Vrieland, G.E.; Gland, J.L. Local Site Symmetry of Dispersed Molybdenum Oxide Catalysts: XANES at the Mo L_{2,3}-Edges. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6048–6053, doi:10.1021/j100124a043.
164. Handzlik, J. Theoretical Investigations of Isolated Mo(VI) and Mo(IV) Centers of a Molybdena-Silica Catalyst for Olefin Metathesis. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 9337–9348, doi:10.1021/jp071568y.
165. Harlin, M.E.; Krause, A.O.I.; Heinrich, B.; Pham-Huu, C.; Ledoux, M.J. Part II. Dehydrogenation of n-Butane over Carbon Modified MoO₃ Supported on SiC. *Appl. Catal. A Gen.* **1999**, *185*, 311–322, doi:10.1016/S0926-860X(99)00190-8.

166. Solymosi, F.; Erdöhelyi, A.; Szöke, A. Dehydrogenation of Methane on Supported Molybdenum Oxides. Formation of Benzene from Methane. *Catal. Letters* **1995**, *32*, 43–53, doi:10.1007/BF00806100.
167. Solymosi, F.; Németh, R. The Oxidative Dehydrogenation of Ethane with CO₂ over Mo₂C/SiO₂ Catalyst. *Catal. Letters* **1999**, *62*, 197–200, doi:10.1023/a:1019027912597.
168. Weckhuysen, B.M.; Schoonheydt, R.A. Alkane Dehydrogenation over Supported Chromium Oxide Catalysts. *Catal. Today* **1999**, *51*, 223–232.
169. Solymosi, F.; Németh, R.; Oszkó, A. The Oxidative Dehydrogenation of Propane with CO₂ over Supported Mo₂C Catalyst. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *136*, 339–344, doi:10.1016/s0167-2991(01)80326-8.
170. Iwasawa, Y.; Hamamura, H. Mechanism for Initial Carbene Formation in Olefin Metathesis over Fixed Mo Catalysts. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 130–132.
171. Lee, J.S.; Oyama, S.T.; Boudart, M. Molybdenum Carbide Catalysts. I. Synthesis of Unsupported Powders. *J. Catal.* **1987**, *106*, 125–133, doi:10.1016/0021-9517(87)90218-1.
172. Handzlik, J.; Ogonowski, J. Dynamic Chemical Counting of Active Centers of Molybdena – Alumina Metathesis Catalysts. *Catal. Letters* **2003**, *88*, 119–122.
173. Zhang, B.; Liu, N.; Lin, Q.; Jin, D. The Effects of MO Oxidation States on Olefin Metathesis. *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, 15–28.

Wykaz dorobku naukowego

Publikacje w czasopismach:

1. *Tuning the metathesis performance of a molybdenum oxide-based catalyst by silica support acidity modulation and high temperature pretreatment*, Mariya Myradova, Adam Węgrzynowicz, Adam Węgrzyniak, Maciej Gierada, Przemysław Jodłowski, Joanna Łojewska, Jarosław Handzlik, Piotr Michorczyk, *Catalysis Science & Technology*, 2022,12, 2134-2145, (i.f.: 5.0).
2. *Monolithic composites with geometry controlled by polymeric 3D printed templates: characterization and catalytic performance in OCM*, Elżbieta Bogdan, Barbara Michorczyk, Anna Rokicińska, Marcelina Basta, Mariya Myradova, Piotr Kuśtrowski, Piotr Michorczyk *Applied Surface Science*, 2021, 553, 1-11 (i.f. 6.2).

Wystąpienia na konferencjach naukowych:

1. **27.08.2023-1.09.2023** *EuropaCat 2023*, European Federation of Catalysis Societies , Praga, Czechy, **wystąpienie ustne**-*Tuning the metathesis performance of a molybdenum oxide-based catalyst by silica support acidity modulation and high temperature pretreatment*, Mariya Myradova, Adam Węgrzynowicz, Adam Węgrzyniak, Maciej Gierada, Przemysław Jodłowski, Joanna Łojewska, Jarosław Handzlik, Piotr Michorczyk.
2. **27.08 – 1.09.2023** *EuropaCat 2023*, European Federation of Catalysis Societies , Praga, Czechy, **poster** - *Multicomponent monolithic catalysts prepared in 3D printing assistance for oxidative coupling of methane*, Piotr Michorczyk, Elżbieta Bogdan, Marcelina Nowakowska, Mariya Myradova, Anna Rokicińska, Piotr Kuśtrowski.
3. **27.02-03.03.2023** *Bioref Winter School 2023*, Politechnika Krakowska, Kraków, **poster**- *Activation of molybdenum based catalyst for the olefin metathesis reaction*- Mariya Myradova, Piotr Michorczyk.
4. **20-23.06.2022** *XV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie* Wydział Chemii UMK, Toruń, **wystąpienie ustne**- *Zintegrowany proces odwodornienia alkanów i metatezy alkenów*- Mariya Myradova, Anna Rokicińska, Piotr Kuśtrowski, Piotr Michorczyk.
5. **11-14.05.2022** *X Kongres Technologii Chemicznej*, Politechnika Wrocławska, Wrocław, nagroda za najlepszy referat zaprezentowany w sesji doktoranckiej, **wystąpienie ustne**- *Tlenkowe katalizatory molibdenowe do procesu metatezy propylenu*- Mariya Myradova, Anna Rokicińska, Piotr Kuśtrowski, Piotr Michorczyk.
6. **21-25.02.2022** *Bioref Winter School 2022*, Politechnika Krakowska, Kraków, **wystąpienie ustne** - *Heterogeneous and homogeneous catalysts for fatty acid transesterification: the*

- comparison of properties, Mariya Myradova, Marcelina Nowakowska, Monika Kowal, Patrycja Szczepanik, Barbara Michorczyk, Piotr Michorczyk.
7. **22-24.09.2021** Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera, PAN, Kraków, **wystąpienie ustne** - *Tuning metathesis activity of molybdenum catalyst by high temperature pretreatment procedure*, Mariya Myradova, Adam Węgrzynowicz, Adam Węgrzyniak, Maciej Gierada, Przemysław Jodłowski, Joanna Łojewska, Jarosław Handzlik, Piotr Michorczyk.
 8. **20-22.09.2021** XIV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, Wydział Chemii UMK, Toruń, **wystąpienie ustne** - *Porównanie właściwości katalizatorów homogenicznych oraz heterogenicznych w reakcji transestryfikacji tłuszczów zwierzęcych i olejów roślinnych*, Mariya Myradova, Marcelina Nowakowska, Monika Kowal, Patrycja Szczepanik, Barbara Michorczyk, Piotr Michorczyk
 9. **20-22.09.2021** XIV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, Wydział Chemii UMK, Toruń, **poster** - *Integracja procesów utleniającego sprzęgania metanu oraz odwodornienia na dwufunkcyjnych katalizatorach monolitycznych*, Marcelina Nowakowska, Mariya Myradova, Jakub Krawczyk, Piotr Michorczyk
 10. **25-27.11.2020** Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera, PAN, Kraków, **wystąpienie ustne**- *Printed catalysts: synthesis and application*, Mariya Myradova, Marcelina Nowakowska, Piotr Michorczyk.
 11. **25-27.11.2020** Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera, PAN, Kraków, **wystąpienie ustne** - *Oxidative coupling of methane over Mn-containing monoliths prepared in 3D printing assistance: effect of channels size and density*, Marcelina Basta, Elżbieta Bogdan, Mariya Myradova, Barbara Michorczyk, Anna Rokocińska, Piotr Kuśtrowski, Piotr Michorczyk.

Udział w projektach:

1. **01.04.2023-30.09.2023** Wykonawca w projekcie Opus 23 (projektu 2022/45/B/ST8/01798): Połączenie odwodornienia z metatezą jako sposób integracji surowcowej oraz efektywna metoda generowania metatetycznych centrów aktywnych
2. **22-24.09.2023** Badania w Narodowym Centrum Promieniowania Synchrotronowego Solaris, wniosek: *Study of the local structure of the molybdenum catalyst after high-temperature reduction in hydrocarbons atmosphere.*

3. **20.06.2022-12.08.2022** Wykonawca w projekcie realizowanym przez Politechnikę Krakowską wraz z firmą ReEnergology: Opracowanie technologii ciągłej pirolizy odpadowych poliolefin wspomaganą katalitycznie w promieniowaniu mikrofalowym
4. Kierownik projektu Subwencji Naukowo-Badawczej w roku **2022** „Zintegrowane katalityczne procesy syntezy olefin”.
5. Kierownik projektu Subwencji Naukowo-Badawczej w roku **2021** „Zintegrowane katalityczne procesy syntezy olefin”.

Zgłoszenia patentowe:

Zgłoszenie PCT/PL2023/050012 *Sposób aktywacji heterogenicznego katalizatora tlenkowego do zastosowania w reakcji metatezy olefin*

Staże naukowe:

07.2019–08.2019 Staż naukowy, kierownik: prof. dr hab. Ewa Serwicka-Bahranowska, zespół *Minerały Warstwowe, Tlenki Mezoporowate, Nanostruktury*, Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera, Polskiej Akademii Nauk.

Działalność organizacyjna:

1. **2021-2023** Członek Senackiej Komisji Gospodarki, Budżetu i Finansów Politechniki Krakowskiej, Przedstawiciel URSD.
2. **29.09.2023** Pomoc przy organizacji Małopolskiej Nocy Naukowców.
3. **11-12.09.2023** Członek Komisji Rekrutacyjnej do Szkoły Doktorskiej PK, Przedstawiciel URSD.
4. **2019-2023** Członek Uczelnianej Rady Samorządu Doktorantów Politechniki Krakowskiej.
5. **23.10.2023** Prezentacja laboratoriów dla delegacji z Ecole Centrale de Lille we Francji.
6. **27.02-03.03.2023** Członek komitetu organizacyjnego Bioref Winter School 2023, Politechnika Krakowska, Kraków.
7. **12-13.09.2023** Członek Komisji Rekrutacyjnej do Szkoły Doktorskiej PK, Przedstawiciel URSD.
8. **14.06.2022** Spotkanie informacyjne dla osób zainteresowanych kształceniem w Szkole Doktorskiej Politechniki Krakowskiej.
9. **30.05.2022** Pokazy chemiczne dla uczniów Szkoły Podstawowej.
10. **21-25.02.2022** Członek komitetu organizacyjnego Bioref Winter School 2022, Politechnika Krakowska, Kraków.
11. **6-8.12.2019** Udział w XVI Zwyczajnym Zjeździe Delegatów Krajowej Reprezentacji Doktorantów.