

Catalysts for oxidative coupling of methane

Katalizatory dla procesu utleniającego sprzężenia metanu

DOI: dx.medra.org/10.12916/przemchem.2014.1166

A review, with 142 refs.

Przedstawiono aktualny stan wiedzy na temat katalizatorów dla procesu utleniającego sprzężenia metanu (OCM). Opisane w literaturze katalizatory sklasyfikowano w grupach w zależności od ich składu. Scharakteryzowano, każdą z grup katalizatorów, porównano właściwości katalityczne najbardziej obiecujących katalizatorów oraz opisano wady i zalety ich użytkowania. Ponadto, opisano wpływ właściwości, takich jak redukowalność, charakter kwasowo-zasadowy i przewodnictwo elektryczne materiałów katalitycznych na ich aktywność i selektywność w OCM.

Początki badań procesu utleniającego sprzężenia metanu OCM (*oxidative coupling of methane*) sięgają lat siedemdziesiątych XX w. Zgodnie z informacjami zawartymi w pracy Sineva i współpr.¹⁾, tworzenie etylenu i etanu z metanu zostało po raz pierwszy opisane w pracy doktorskiej Nersessyana w 1979 r. Nieco później w patencie Mitchella i Waghornea²⁾ z 1980 r. oraz w artykule Fanga i Yeh³⁾ z 1981 r. opisano reakcje konwersji metanu do wyższych węglowodorów, w której zaproponowano udział tlenu sieciowego pochodzącego z katalizatora heterogenicznego. Prawdziwy rozwój badań nad procesem OCM zainicjowała dopiero praca Kellera i Bhasina⁴⁾ opublikowana w 1982 r. Od tego momentu nie ustaje zainteresowanie procesami OCM, przy czym największa intensywność przypada na lata dziewięćdziesiąte XX w. (rysunek). Ówczesne analizy ekonomiczne wskazywały, że proces

OCM będzie opłacalny, gdy zostanie przekroczona 90-proc. selektywność łączna do etylenu i etanu (C₂) przy 30-proc. stopniu konwersji metanu⁵⁾. Niestety, mimo dużego zaangażowania wielu ośrodków badawczych, zarówno krajowych, jak i zagranicznych, do tej pory nie udało się skomercjalizować procesu OCM. Wciąż podstawowym problemem jest utrzymanie wysokiej selektywności do pożądaných produktów przy dostatecznie dużym stopniu konwersji metanu.

Postęp technologiczny poczyniony w ostatnim dwudziestolecu, m.in. związany z intensyfikacją procesów chemicznych i inżynierii reaktorów, przyczynił się do ponownego wzrostu zainteresowania OCM. Niewątpliwie atrakcyjnym z punktu widzenia ekonomicznego i technologicznego rozwiązaniem jest integracja OCM pod względem

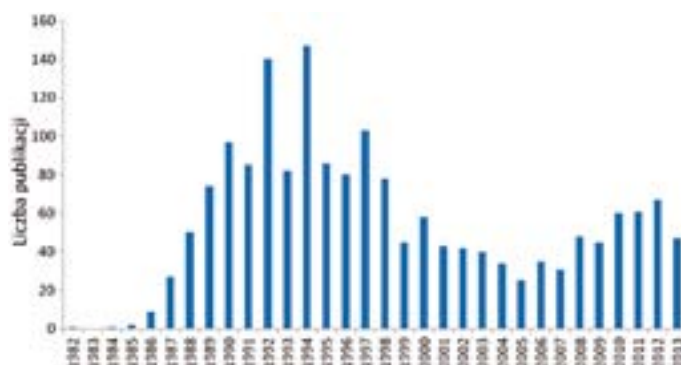


Fig. Number of publications concerning oxidative coupling of methane published in 1982–2013; estimation based on analysis of SCOPUS results (10th March 2014)

Rys. Liczba artykułów poświęconych tematyce OCM opublikowanych w latach 1982–2013; oszacowano na podstawie analizy wyników wyszukiwania w Bazie SCOPUS (10 marca 2014 r.)



Dr inż. Barbara MICHORCZYK w roku 2009 ukończyła studia na Międzynarodowym Studium Doktoranckim przy IKiFP-PAN we współpracy z WliTCh Politechniki Krakowskiej oraz z WCh Politechniki Rzeszowskiej. Stopień doktora uzyskała w 2012 r. na WliTCh Politechniki Krakowskiej. Obecnie jest asystentem w Instytucie Chemii i Technologii Organicznej na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Specjalność – procesy katalityczne.

* Autor do korespondencji:

Instytut Chemii i Technologii Organicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, ul. Warszawska 24, 31-135 Kraków, tel.: (12) 628-27-29, fax: (12) 632-20-37, e-mail: bmichorczyk@indy.chemia.pk.edu.pl

Prof. dr hab. inż. Jan OGONOWSKI – notkę biograficzną i fotografię Autora drukujemy w bieżącym numerze na str. 1088.



Dr hab. inż. Piotr MICHORCZYK w roku 2000 ukończył studia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. W 2005 r. ukończył Międzynarodowe Studium Doktoranckie przy IKiFP-PAN we współpracy z WliTCh Politechniki Krakowskiej oraz z WCh Politechniki Rzeszowskiej. Obecnie pracuje na stanowisku adiunkta w Katedrze Technologii Organicznej i Procesów Rafineryjnych na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Specjalność – procesy katalityczne.

bilansu masowego i cieplnego z innymi procesami syntezy ważnych chemikaliów⁶⁻⁸). Dobrym przykładem jest zaprojektowana w Instytucie Technicznym w Berlinie instalacja w skali minipilotażowej, która łączy OCM z suchą konwersją metanu do gazu syntezowego DRM (*dry reforming of methane*)⁸). W zintegrowanym OCM z DRM otrzymywane są dwa końcowe produkty główne, tj. węglowodory (etylen i etan) w OCM oraz gaz syntezowy w DRM. Surowcami w DRM są nieprze-reagowany w OCM metan oraz powstający w tym procesie odpadowo ditlenek węgla. Dodatkową zaletą integracji wspomnianych procesów jest możliwość wykorzystania ciepła wytworzonego w egzotermicznym OCM do przeprowadzenia silnie endotermicznego procesu DRM.

Niewątpliwie zainteresowania procesami bezpośredniej konwersji metanu stymulują również uwarunkowania geopolityczne oraz informacje o coraz uboższych rezerwach ropy naftowej, która obecnie jest podstawowym surowcem petrochemicznym. Z raportu British Petroleum za 2012 r. wynika, że udokumentowane rezerwy ropy naftowej (z pominięciem piasków roponośnych) wystarczą na 52 lata, natomiast gazu ziemnego na 150 lat, bez uwzględniania jego niekonwencjonalnych źródeł, np. hydratów metanu czy gazu z łupków.

Dotychczasowe wyniki badań wskazują, że proces OCM przebiega wg złożonego mechanizmu heterogeniczno-homogenicznego. Dowiedziono, że warunki prowadzenia procesu (temperatura, ciśnienie i czas kontaktu), skład strumienia zasilającego, udział promotorów gazowych w strumieniu zasilającym (np. halogenków), sposób zasilania surowcem reaktora (współzasilanie, zasilanie naprzemienne metanem i tlenem) i jego budowa, w istotnym stopniu wpływają na skład produktów OCM.

Niezwykle ważnym zagadnieniem jest również dobór właściwego katalizatora, który musi się cechować nie tylko wysoką aktywnością i selektywnością, ale również wysoką hydrotermalną stabilnością, gdyż w warunkach procesu będzie musiał przez długi czas pracować w temp. 750–850°C w obecności pary wodnej.

W pracy przedstawiono aktualny stan wiedzy na temat katalizatorów dla procesu OCM. Opisane w publikacjach i patentach materiały katalityczne sklasyfikowano w czterech grupach. W szczególności zwrócono uwagę na katalizatory o potencjalnym znaczeniu przemysłowym.

Klasyfikacja katalizatorów procesu OCM

Jako katalizatory dla procesu OCM przebadano różne materiały tlenkowe (czyste, dotowane, mieszane i impregnowane), sole (np. halogenki, wolframiany) oraz inne mieszane wieloskładnikowe materiały, w skład których wchodzi niemal wszystkie pierwiastki układu okresowego. Ze względu na różnorodność stosowanych katalizatorów zaproponowano kilka kryteriów ich podziału uwzględniając ich różne właściwości fizykochemiczne^{5,9,10}). W tabeli 1 zestawiono wybrane klasyfikacje katalizatorów dla procesu OCM przedstawione w literaturze.

W niniejszej pracy, mając na uwadze najnowsze dane literaturowe, katalizatory dla procesu OCM sklasyfikowano w czterech grupach (tabela 2).

W skład katalizatorów sklasyfikowanych w pierwszej grupie wchodzi tlenki i sole metali alkalicznych, ziem alkalicznych oraz ziem rzadkich (tabela 3). W grupie tej najszerzej badane były katalizatory na osnowie silnie zasadowych metali alkalicznych. W postaci niedomieszkowanej, tlenki metali alkalicznych nie są stosowane

Table 1. Classifications of catalysts for oxidative coupling of methane (proposed in literature)

Tabela 1. Proponowane w literaturze klasyfikacje katalizatorów OCM

Grupa	Główne składniki
I ⁵⁾	zasadowe katalizatory tlenkowe, układy katalityczne zawierające tlenki lantanowców, układy katalityczne zawierające mangan, układy katalityczne zawierające ołów,
II ⁹⁾	zasadowe czyste tlenki, pierwiastki z grupy IA lub IIA naniesione na tlenki zasadowe, jednofazowe tlenki metali, tlenki metali przejściowych, zawierające jony grupy IA, tlenki metali promowane jonami chlorkowymi,
III ¹⁰⁾	redukowalne tlenki metali, nieredukowalne tlenki metali, katalizatory zawierające halogenki, stałe elektrolity.

Table 2. Classification of catalysts for oxidative coupling of methane proposed by authors

Tabela 2. Klasyfikacja katalizatorów OCM proponowana przez autorów

Grupa	Katalizatory
I	zawierające tlenki metali o charakterze zasadowym
II	zawierające mangan i/lub wolfram
III	zawierające ołów lub inne pierwiastki nie opisane w pozostałych grupach
IV	zawierające chlorowce

w procesie OCM ze względu na niską trwałość hydrotermalną. Ponadto, w warunkach reakcji OCM, tlenki metali alkalicznych w kontakcie z powstającą parą wodną łatwo przechodzą w wodorotlenki, które charakteryzują się znacznie niższymi niż tlenki temperaturami topnienia. Dlatego też metale alkaliczne są stosowane dopiero po naniesieniu ich różnymi technikami na powierzchnię nośników, bądź też są wprowadzane w niewielkich ilościach do matrycy nośnika na etapie jego syntezy. Najczęściej jako nośniki stosowane są tlenki metali ziem alkalicznych¹¹⁻⁴¹) i ziem rzadkich^{42,43}), które same w sobie charakteryzują się dużą aktywnością w procesie OCM oraz znacznie większą hydrotermalną stabilnością niż tlenki metali alkalicznych. Należący do tej grupy katalizator Li/MgO jest jednym z najwcześniej odkrytych, a zarazem jednym z najefektywniejszych katalizatorów procesu OCM^{9, 12-32, 44}). Jak wykazał Taniewski i współpracownicy²⁸), w optymalnych warunkach procesu stopień konwersji metanu utrzymuje się na poziomie 37–41,5%, selektywność łączna do etylenu i etanu 44–49%, natomiast wydajność łączna etylenu i etanu jest bliska 20%. Wadą katalizatora Li/MgO jest jego stopniowa dezaktywacja w warunkach reakcji, która jest spowodowana spiekaniem i utratą litu^{9, 28}). Jednym z proponowanych sposobów przywrócenia wysokiej początkowej aktywności i selektywności temu katalizatorowi jest jego regeneracja poza reaktorem, polegająca na uzupełnieniu litu, np. poprzez impregnację zużytego katalizatora octanem litu²⁸).

Kolejnym obiecującym katalizatorem należącym do tej grupy jest Na/CaO³⁴⁻⁴¹). Zaletą tego katalizatora jest jego duża stabilność w warunkach procesu³⁷). Nie bez znaczenia jest też niska cena stosowanych prekursorów, ich nietoksyczność oraz nieskomplikowana preparatyka. Machocki i współpracownicy³⁷) dowiedli, że katalizator o zadawalających osiągnięciach w OCM można uzyskać poprzez naniesienie metodą impregnacji prekursora sodowego (np. Na₂CO₃) na powierzchnię naturalnego kamienia wapiennego bez jego wstępnego oczyszczania z zanieczyszczeń. W optymalnych warunkach uzyskano stopień konwersji metanu 23,9%, selektywność do węglowodorów C₂–C₄ (selektywność do C₂₊) 67,5% oraz wydajność C₂₊ 16,1%. W przypadku katalizatora Na/CaO podjęto również dalsze badania nad poprawą jego



Mgr inż. Adam WĘGRZYŃIAK w roku 2012 ukończył studia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Obecnie pracuje na stanowisku starszego technika w Katedrze Technologii Organicznej i Procesów Rafineryjnych na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Specjalność – lekka technologia organiczna

Table 3. Catalytic properties of selected catalysts of group I

Tabela 3. Właściwości katalityczne wybranych katalizatorów grupy I

Katalizator ^a	Stosunek molowy CH ₄ :O ₂ :inert	Temperatura, K	GHSV, cm ³ /(g·h)	Stopień konwersji metanu, %	Selektywność do C ₂ , %	Stosunek C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	Literatura
Li/MgO (Li/Mg = 0,05)	8:1:0	1024	10,300	20,3	71,2 ^b	0,7	22
Li/MgO (Li/Mg = 0,1)	4:1:0	1023	10320	27,6	64,0	0,85	29
Na/MgO (Na/Mg = 0,1)	4:1:0	1023	10320	26,6	58,7	0,88	29
K/MgO (K/Mg = 0,1)	4:1:0	1023	10320	22,4	34,9	0,6	29
Rb/MgO (Rb/Mg = 0,1)	4:1:0	1023	10320	20,7	29,9	0,52	29
Cs/MgO (Cs/Mg = 0,1)	4:1:0	1023	10320	5,1	42,5	0,19	29
Sm ₂ O ₃	4:1:0	1073	102000	24,3	51,0	1,0	52
Eu ₂ O ₃	4:1:0	1073	102000	22,8	47,8	0,99	52
BaO	2,5:1,0:11,4	973	6000	3,0	41,2	0,02	54
Gd ₂ O ₃	2,5:1,0:11,4	973	6000	25,6	28,9	1,3	54
30% mas. BaO/Gd ₂ O ₃	2,5:1,0:11,4	973	6000	30,9	45,6	0,9	54
La-MgO (La/Mg = 0,11)	4:1:0	1073	51600	17,7	75,8 ^b	0,66	55
Ce-MgO (Ce/Mg = 0,11)	4:1:0	1073	51600	19,8	71,5 ^b	0,85	55
Nd-MgO (Nd/Mg = 0,11)	4:1:0	1073	51600	16,4	66,3 ^b	0,84	55
Eu-MgO (Eu/Mg = 0,11)	4:1:0	1073	51600	19,6	73,1 ^b	0,91	55
Yb-MgO (Yb/Mg = 0,11)	4:1:0	1073	51600	12,6	45,3 ^b	0,55	55
CaO	8:1:0	1073	51360	13,3	49,3	0,6	56
La-CaO (La/Ca = 0,05)	8:1:0	1073	51360	19,8	67,2	0,7	56
Ce-CaO (Ce/Ca = 0,05)	8:1:0	1073	51360	17,7	65,0	0,7	56
CaO (Sm/Ca = 0,05)	8:1:0	1073	51360	18,7	62,5	0,7	56
Nd-CaO (Nd/Ca = 0,05)	8:1:0	1073	51360	19,5	70,8	0,7	56
Yb-CaO (Yb/Ca = 0,05)	8:1:0	1073	51360	20,1	66,4	0,8	56
5% mas. Sr-5% mas. La/MgO	5:1:3,7	973	35,088	35,8	33,8	1,12	64
90% mas. La-10% mas. Ce	5:1:0	1048	43512	31,0	66,0	0,79	75
Sm ₂ O ₃	4:1:0	1123	108000	24,0	48,9	1,04	76
Eu ₂ O ₃	4:1:0	1123	108000	22,8	44,5	1,14	76
Yb ₂ O ₃	4:1:0	1123	108000	12,9	48,5	1,2	76
Mg/La ₂ O ₃ (Mg/La = 0,1)	4:1:0	1073	102000	26,1	49,7	1,09	79
Ca/La ₂ O ₃ (Ca/La = 0,1)	4:1:0	1073	102000	25,6	49,0	1,05	79
Sr/La ₂ O ₃ (Sr/La = 0,1)	4:1:0	1073	102000	26,7	56,4	1,05	79
La ₂ O ₃	4:1:0	1073	102000	24,5	51,2	0,96	79
20% mas. La-20% mas. Sr/CaO	2:1:26,3	1073	6000 ^c	31	40	0,62	81
20% mas. La-10% mas. Sr/CaO	2:1:26,3	1073	6000 ^c	28	39	0,81	81
La ₂ O ₃	2,5:1:0	823	42,000	32,8	40,0	-	80
5% mol. BaCO ₃ /La ₂ O ₃	2,5:1:0	823	42,000	34,1	44,0	-	80
La ₂ O ₃ -CeO ₂ (La/Ce = 15) nanopłaczki	7:1:0	630 ^d	90000	27,7	65	-	84
MgO	4:1:0	1073	102,000	2,6-25,3	30,3-59 ^b	0,19-1,34	85
CeO ₂	4,8:1:5,6	1053	3600	14,2	6,3	0,8	86
Pr ₆ O ₁₁	4,8:1:5,6	1053	3600	21,2	9,2	0,8	86
30% mol. MgO/Y ₂ O ₃	2,47:1:11,4	1073	6000	24,8	24,8	2,49	87
30% mol. CaO/Y ₂ O ₃	2,47:1:11,4	1073	6000	36,7	29,1	2,5	87
30% mol. BaO/Y ₂ O ₃	2,47:1:11,4	1073	6000	39,1	31,3	1,79	87
30% mol. SrO/Y ₂ O ₃	2,47:1:11,4	1073	6000	36,6	37,6	3,0	87

^aw opisie katalizatorów wartość w nawiasach wyraża stosunek molowy lub atomowy^bsumaryczna selektywność do węglowodorów (etan, etylen, propan i propen)^cwartość GHSV przeliczono na objętość nasypową złoża i podano w jednostkach (h⁻¹)^dmaksymalna temperatura w złożu katalizatora

właściwości katalitycznych poprzez zastosowanie różnych prekursorów sodowych (np. Na_2SO_4 , NaCl , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ i NaOH), nośników oraz innych dodatków^{36, 38-41}.

W grupie katalizatorów o charakterze zasadowym wysoką aktywność w procesie OCM wykazały układy katalityczne powstałe w wyniku domieszkiwania tlenków metali ziem rzadkich tlenkami metali ziem alkalicznych⁴⁵⁻⁵⁴ lub odwrotnie^{30, 31, 35, 55-60}. Wśród tych połączeń na szczególną uwagę zasługuje katalizator $\text{SrCO}_3/\text{Sm}_2\text{O}_3$, wobec którego wykazano możliwość autotermicznego prowadzenia procesu OCM⁶¹. Wysoką aktywnością w procesie OCM charakteryzują się również katalizatory stanowiące mieszaninę różnych tlenków metali ziem alkalicznych^{30, 62-66}, metali ziem alkalicznych modyfikowanych jonami metali przejściowych oraz innymi jonami, np. Pb , Bi ^{14, 30, 67-68}. W procesie OCM prowadzonym wobec katalizatora stanowiącego mieszane tlenki $\text{SrO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, uzyskano wyniki podobne, jak w przypadku zastosowania katalizatora $\text{Mn}\cdot\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$, stanowiącego jeden z najlepszych katalizatorów tego procesu⁶⁹.

Spśród katalizatorów na osnowie metali ziem rzadkich największą uwagę badaczy zwrócił tlenek lantanu, który jest jednym z najczęściej badanych tlenków w procesie OCM, zarówno w postaci niedomieszkiwanej^{52,70-76}, jak też jako komponent wieloskładnikowych katalizatorów^{42, 43, 48, 52, 64, 77-81}. W tej grupie układów katalitycznych na szczególną uwagę zasługują katalizatory $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, które obok wysokiej aktywności i selektywności charakteryzują się dużą stabilnością hydrotermalną. Badania ujawniły synergizm w działaniu mieszanych tlenków ceru i lantanu (10% mas. CeO_2 i 90% mas. La_2O_3)⁷⁵. Zasugerowano, że oddziaływanie pomiędzy tymi tlenkami generują dodatkowe wakancje tlenowe niezbędne w procesie OCM⁷⁵. Właściwości katalityczne tlenku lantanu, ceru a także ich mieszaniny, badano również po ich naniesieniu na MgO oraz po wprowadzeniu (na etapie syntezy) do amorficznej krzemionki, jednak w obu przypadkach uzyskana wydajność C_{2+} nie dorów-

nywała otrzymanym dla mieszanego katalizatora $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ ^{75, 82, 83}. Najnowsze doniesienia literaturowe wskazują, że katalizator $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ w postaci nanopateczek wykazuje zaskakująco wysoką aktywność w niskich temperaturach. Noon i współpracownicy⁸⁴ wykazali, że w obecności nanopateczek $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ o stosunku atomowym $\text{La}/\text{Ce} = 15/1$ reakcja OCM zachodzi, gdy temperatura pieca osiąga 470°C (w złożu katalizatora 630°C). W tej temperaturze, przy składzie molowym surowca $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 7:1$ uzyskano wydajność i selektywność do C_{2+} , odpowiednio 18% i 65%. Niewątpliwie obiecujące doniesienia dotyczące właściwości katalitycznych nanocząstek wskazują na możliwy kierunek dalszych badań.

Drugą spośród rozpatrywanych grup katalizatorów dla procesu OCM stanowią katalizatory zawierające w swoim składzie mangan i sole kwasu wolframowego(VI) (tabela 4). Już w pierwszych latach badań procesu OCM zauważono, że tlenek manganu(IV) o różnym stopniu czystości oraz sole kwasu wolframowego osadzone na nośnikach tlenkowych cechuje duża aktywność^{86, 88-91}. W toku dalszych badań wykazano, że szczególnie dużą aktywnością, selektywnością do C_{2+} i stabilnością charakteryzuje się katalizator o składzie $\text{Mn}\cdot\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ ⁹²⁻⁹⁴. Przez wielu badaczy to właśnie ten katalizator jest uważany obecnie za jeden z najbardziej obiecujących i najbliższych przemysłowemu zastosowaniu w procesie OCM. Dane opublikowane w literaturze wskazują, że katalizator $\text{Mn}\cdot\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ otrzymany techniką impregnacji, przez długi czas użytkowania (100 h) pozwala uzyskać sumaryczną selektywność do C_{2+} 70-80% przy stopniach konwersji metanu w zakresie 20-30%. W układzie z recyklem, kiedy alkeny w sposób ciągły są usuwane, wydajność etylenu przekracza 70%⁹⁴. Jako optymalny skład ilościowy przyjęto katalizator zawierający 5% mas. Na_2WO_4 i 2% mas. Mn . Jakkolwiek, wyniki badań przytoczone w pracy przeglądowej Armdta i współpracownicy⁹⁵ wskazują, że zmiana zawartości komponentów w zakresie Na 0,4-2,3% mas., W 2,2-8,9% mas. i Mn 0,5-8,9% mas. nie powodowała znaczących różnic w właściwościach katalitycznych.

Table 4. Catalytic properties of selected catalysts of group II

Tabela 4. Właściwości katalityczne wybranych katalizatorów grupy II

Katalizator ^a	Stosunek molowy $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{inert}$	Temperatura, K	GHSV, $\text{cm}^3/(\text{g}\cdot\text{h})$	Stopień konwersji metanu, %	Selektywność do C_{2+} , %	Stosunek $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$	Literatura
$\text{Mn}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ ^b	2:1:26,3	1073	6000 ^c	25	0	-	81
9,4% mol. $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{La}_2\text{O}_3$	4,8:1:5,6	1053	3600	25,8	53,3	1,16	86
9,4% mol. $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{CeO}_2$	4,8:1:5,6	1053	3600	22,4	73,5	0,95	86
9,4% mol. $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	4,8:1:5,6	1053	3600	27,6	62,3	0,89	86
9,4% mol. $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Nd}_2\text{O}_3$	4,8:1:5,6	1053	3600	25,2	64,3	1,1	86
9,4% mol. $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Sm}_2\text{O}_3$	4,8:1:5,6	1053	3600	26,3	63,4	1,0	86
9,4% mol. $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Yb}_2\text{O}_3$	4,8:1:5,6	1053	3600	20,5	56,5	0,82	86
2% mas. V-5% mas. $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$	7,5:1:0	1048	16320	10,0	12,0	0,5	97
2% mas. Cr-5% mas. $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$	7,5:1:0	1048	16320	10,0	24,0	0,6	97
2% mas. Mn-5% mas. $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$	7,5:1:0	1048	16320	20,0	80,0	1,4	97
5% mas. Na_2WO_4 -2% mas. Mn/SiO_2	3,2:1:0	1073	25,400 ^c	29,5	66,4	1,79	98
5% mas. Li_2WO_4 -2% mas. Mn/SiO_2	3,2:1:0	1073	25,400 ^c	20,5	64,1	1,23	98
5% mas. CaWO_4 -2% mas. Mn/SiO_2	3,2:1:0	1073	25,400 ^c	19,0	25,3	0,91	98
0,8% mas. Na-2% mas. Mn/SiO_2	3:1:0	1073	36,000 ^c	2,4	57,5	0,2	100
0,8% mas. Na-3,1% mas. W/SiO_2	3:1:0	1073	36,000 ^c	8,8	54,5	0,66	100
0,8% mas. Na-3,1% mas. W -2% mas. Mn/SiO_2	3:1:0	1073	36,000	29,7	63,2	1,64	100
5% mas. Na_2WO_4 -2% mas. Mn/SiO_2	4:1:0	1093	30000	27,96	69,34	1,44	101
0,25% mas. La-2% mas. Mn-5% mas. $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$	2:1:0	1073	16200	45,8	55,9	2,5	102
8% mol. $\text{Mn}/\text{Nd}_2\text{O}_3$	6:1:5	993	3600	17,3	69	1,03	103

^aoznaczenie składu katalizatorów jak w opisie do tabeli 3

^bw oryginalnej pracy nie podano składu ilościowego katalizatora

^cwartość GHSV przeliczono na objętość nasywową złoża i podano w jednostkach (h^{-1})

Przeprowadzone liczne badania, których celem było określenie roli poszczególnych komponentów tego katalizatora wykazały, że usunięcie któregośkolwiek z składników⁹⁶⁻⁹⁸ lub zastąpienie jonów Mn²⁺ innymi jonami (V⁵⁺, Cr⁶⁺, Fe³⁺, Co²⁺ lub Zn²⁺) lub też jonów Na⁺ jonami K⁺, Li⁺, Ba²⁺, Ca²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Al³⁺, prowadzi zazwyczaj do pogorszenia właściwości katalitycznych. Z kolei zastąpienie krzemionki innym nośnikiem, np. SiC⁹⁹) lub MgO^{92, 93}), nie powoduje dużych zmian w aktywności i selektywności. Zauważono jednak, że katalizator na nośniku MgO ulega znacznie szybciej dezaktywacji w porównaniu z krzemionkowym analogiem.

Kolejną, III grupę, stanowią katalizatory na osnowie ołowiu i innych składników aktywnych nie sklasyfikowanych w grupie I i II (tabela 5). Jedne z pierwszych badań nad procesem OCM przeprowadzone przez Kellera i Bhasina⁹⁾ wykazały, że tlenek ołowiu osadzony na Al₂O₃ jest aktywnym katalizatorem w OCM. Jednak, dużym problemem ograniczającym zastosowanie układów katalitycznych zawierających ołów, jest ich nieodwracalna dezaktywacja związana z dużą lotnością związków ołowiu^{5, 9)}. Z dostępnych danych literaturowych wynika, że dla PbO osadzonego na γ -Al₂O₃ i SiO₂, uzyskana wydajność C₂ wynosi 5–6%^{104, 105)}. Wśród katalizatorów zawierających ołów, najwyższą wydajność ok. 14% uzyskano wobec katalizatora o składzie Mg-Pb-Sn/ α -Al₂O₃¹⁰⁶⁾. Przedmiotem badań w procesie OCM były również czyste tlenki, np. SnO₂^{88, 107)}, Bi₂O₃^{88, 108, 109)}, Sb₂O₃⁸⁸⁾ i układy tlenkowe na nośnikach, np. SnO₂/SiO₂⁸⁸⁾, Bi₂O₃/SiO₂⁸⁸⁾, Cu-ZnO/SiO₂⁸¹⁾ oraz sole FePO₄⁸¹⁾ i Fe₂Fe₃(PO₄)₆⁸¹⁾. Materiały te charakteryzowały się jednak mniejszą aktywnością, selektywnością oraz w wybranych przypadkach również stabilnością.

Ostatnią IV grupę katalizatorów dla procesu OCM stanowią materiały zawierające w swoim składzie halogenki (tabela 6). Wprowadzenie jonów halogenku do katalizatora tlenkowego w wielu przypadkach wpływa na wzrost selektywności do C₂^{40, 41, 111-114)} lub/i stosunku molowego etylen/etan¹¹¹⁻¹¹⁴⁾. Spośród halogenków największą poprawę selektywności do węglowodorów C₂ uzyskano po wprowadzeniu jonów chlorkowych¹¹²⁻¹¹⁴⁾. Jedną z hipotez głosi, że pozytywny wpływ obecności chlorków w katalizatorze jest związany z generowaniem chloru, który inicjuje reakcje w fazie gazowej¹¹⁵⁾. Zgodnie z inną hipotezą, jony chlorkowe mogą zmniejszać stężenie aktywnej formy tlenu na powierzchni, zmniejszając szybkość reakcji przebiegających z jego udziałem, tj.

aktywacji metanu, oraz reakcji następczych węglowodorów, prowadzących do ich całkowitego utlenienia^{40, 41)}. Zaproponowano również, że duże stężenie jonów chlorkowych może prowadzić do wytworzenia nowych centrów całkowitego utleniania, dlatego zbyt duże ich stężenie może prowadzić do obniżenia selektywności do C₂^{40, 41)}. Niewątpliwie pozytywny efekt zaobserwowano w przypadku modyfikacji katalizatora Li/MgO jonami chlorkowymi. Dowiedziono, że dotowanie katalizatora Li/MgO jonami chlorkowymi pozwala otrzymać czysty etylen niemal bez towarzyszącego mu etanu²⁸⁾. Poprawę selektywności do C₂ oraz zwiększenie stosunku molowego etylen/etan stwierdzono również w przypadku katalizatora Na/CaO⁴¹⁾. Na szczególną uwagę zasługuje katalizator o strukturze typu perovskitu Ba_(1-0,5x)TiO₃·SnCl₂, w obecności którego, w temp. 1048 K, bez rozcieńczenia strumienia zasilającego gazem inertnym, uzyskano wydajność C₂ bliską 35%, i niemal 30-proc. wydajność etylenu. Niestety dużą wadą tego katalizatora, podobnie jak i innych zawierających halogenki, jest niska stabilność. W czasie procesu katalizator Ba_(1-0,5x)TiO₃·SnCl₂ ulegał dezaktywacji związanej z parowaniem chloru¹¹⁶⁾.

Właściwości katalizatorów wpływające na jego aktywność i selektywność w procesie OCM

Dokonywanie właściwej oceny wpływu poszczególnych właściwości fizykochemicznych katalizatora na jego aktywność i selektywność w OCM jest bardzo trudne, ponieważ obserwowany jest duży rozrzut w uzyskiwanych wynikach, nawet dla tego samego katalizatora. Rozbieżności te mogą wynikać, m.in. z użycia różnych prekursorów oraz metod przygotowania katalizatora, a także obecności zanieczyszczeń w katalizatorach, które w istotny sposób wpływają na właściwości katalityczne w procesie OCM¹²³⁻¹²⁵⁾.

Wśród najczęściej rozpatrywanych właściwości fizykochemicznych materiałów katalitycznych wpływających na przebieg procesu OCM wymienia się redukowalność, właściwości kwasowo-zasadowe, przewodnictwo elektryczne oraz strukturę i defekty strukturalne. Nieredukowalne tlenki metali wykazują niską aktywność w „naprzemiennym” trybie zasilania reaktora strumieniem metanu i utleniacza, natomiast dobre wyniki są uzyskiwane w obecności katalizatorów z tej grupy, jeśli proces prowadzony jest w trybie

Table 5. Catalytic properties of selected catalysts of group III

Tabela 5. Właściwości katalityczne wybranych katalizatorów grupy III

Katalizator ^a	Stosunek molowy CH ₄ :O ₂ :inert	Temperatura, K	GHSV, cm ³ /(g·h)	Stopień konwersji metanu, %	Selektywność do C ₂ , %	Stosunek C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	Literatura
5% Ni/Nd ₂ O ₃	2:1:26,3	1073	6000 ^c	96	1	-	81
Cu-ZnO/SiO ₂ ^b	2:1:26,3	1073	6000 ^c	23	2	-	81
Fe ₃ Fe ₄ (PO ₄) ₆	2:1:26,3	1073	6000 ^c	27	1	-	81
FePO ₄	2:1:26,3	1073	6000 ^c	4	19	-	81
5% mol. Zr/Nd ₂ O ₃	6:1:5	1023	3600	17,5	74,1	0,77	103
5% mol. Ni/Nd ₂ O ₃	6:1:5	923	3600	16,4	69,4	1,19	103
4,6% mas. PbO/SiO ₂	10:1:3,7	1013	655,7	10,2	66,2	1,13	104
8,3% mas. PbO/Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	10:1:3,7	1013	3495	5,9	6,8	0,45	104
4,6% mas. Na ₂ O-8,2% mas. PbO/Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	10:1:3,7	1013	3495	3,5	24,8	0,3	104
19% mas. PbO-81% mas. CaO	2:1:27,27	1023	2000	29,0	13,0	-	110
7% mas. La ₂ O ₃ -19% mas. PbO-74% mas. CaO	2:1:27,27	1023	2000	32,0	26,0	-	110
7% mas. Li ₂ O-17% mas. PbO-76% mas. CaO	2:1:27,27	1023	2000	34,0	36,0	-	110
5% mas. K ₂ O-19% mas. PbO-76% mas. CaO	2:1:27,27	1023	2000	32,0	28,0	-	110

^aoznaczenie składu katalizatorów jak w opisie do tabeli 3

^bw oryginalnej pracy nie podano ilościowego składu katalizatora

^cwartość GHSV przeliczono na objętość nasywową złoża i podano w jednostkach (h⁻¹)

Table 6. Catalytic properties of selected catalysts of group IV

Tabela 6. Właściwości katalityczne wybranych katalizatorów grupy IV

Katalizator ^a	Stosunek molowy CH ₄ :O ₂ :inert	Temperatura, K	GHSV, cm ³ /(g·h)	Stopień konwersji metanu, %	Selektywność do C ₂ , %	Stosunek C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	Literatura
CeO ₂ /BF ₂ (Ce/B = 1:1)	2,7:1:0	1073	15000 ^c	32,76	51,9	1,59	50
CeO ₂ /BF ₂ (Ce/B = 1:4)	2,7:1:0	1073	15000 ^c	34,01	53,5	1,69	50
30% mol. BaF ₂ /Y ₂ O ₃	2,47:1:11,4	1073	6000	39,0	50,4	1,95	87
30% mol. BaCl ₂ /Y ₂ O ₃	2,47:1:11,4	1073	6000	43,2	51,7	3,3	87
30% mol. BaBr ₂ /Y ₂ O ₃	2,47:1:11,4	1073	6000	35,7	47,3	3,68	87
BaCl ₂	2,47:1:11,4	1073	6000	17,5	83,5	2,1	87
LaF ₃	3:1:0	1023	15000 ^c	2,1	53,8	-	111
SrF ₂ /La ₂ O ₃ (Sr/La = 0,125)	3:1:0	973	20000 ^c	34,2	57,3	1,7	111
SrF ₂ /Nd ₂ O ₃ (Sr/Nd = 0,5)	3:1:0	1023	20000 ^c	34,3	57,1	1,38	111
SrF ₂ /Gd ₂ O ₃ (Sr/Gd = 0,5)	3:1:0	1023	20000 ^c	34,4	54,6	1,42	111
BaF ₂ /Pr ₆ O ₁₁ (Ba/Pr = 2)	3:1:0	1073	20000 ^c	33,5	57,5	2,4	111
BaF ₂ /Tb ₄ O ₇ (Ba/Tb = 2)	3:1:0	1073	20000 ^c	33,1	56,1	1,75	111
SrF ₂ /Sm ₂ O ₃ (Sr/Sm = 0,5)	3:1:0	1073	20000 ^c	34,0	55,8	1,46	111
30% mol. BaF ₂ /Nd ₂ O ₃	1:1,9:3	1073	6000	31,8	48,2	1,5	112
30% mol. BaCl ₂ /Nd ₂ O ₃	1:1,9:3	1073	6000	41,5	47,0	3,3	112
30% mol. BaBr ₂ /Nd ₂ O ₃	1:1,9:3	1073	6000	33,6	41,2	2,7	112
30% mol. BaF ₂ /Gd ₂ O ₃	2,5:1:11,4	1023	6000	32,4	53,4	1,0	114
30% mol. BaCl ₂ /Gd ₂ O ₃	2,5:1:11,4	1023	6000	36,6	57,6	1,5	114
30% mol. BaBr ₂ /Gd ₂ O ₃	2,5:1:11,4	1023	6000	31,2	55,0	2,6	114
Ba _(1-0,5x) TiO ₃ ·SnCl ₂	2:1:0	1048	12000 ^c	66,6	52,1	-	116
50% mas. LaF ₃ /SrO	3:1:0	973	15000 ^c	33,7	55,6	1,9	117
60% mas. SrF ₂ /La ₂ O ₃	3:1:0	1073	15000 ^c	34,2	55,1	2,6	117
SrF ₂ /La ₂ O ₃ (Sr/La = 0,5)	3:1:0	1023	20000 ^c	35,6	55,1	1,3	118
SrF ₂ /Nd ₂ O ₃ (Sr/Nd = 0,5)	3:1:0	1023	20000 ^c	34,3	57,1	1,4	118
SrF ₂ /Sm ₂ O ₃ (Sr/Sm = 0,5)	3:1:0	1073	20000 ^c	34	55,8	1,4	118
SrF ₂ /Gd ₂ O ₃ (Sr/Gd = 0,5)	3:1:0	1023	20000 ^c	34,4	54,6	1,4	118
SrF ₂ /Y ₂ O ₃ (Sr/Y = 0,5)	3:1:0	1023	20000 ^c	33,6	56,6	1,5	118
SrF ₂ /Eu ₂ O ₃ (Sr/Eu = 0,5)	3:1:0	1023	20000 ^c	33,1	52,9	1,5	118
SrF ₂ /Dy ₂ O ₃ (Sr/Dy = 0,5)	3:1:0	1023	20000 ^c	32,6	51,5	1,6	118
67% mol. CaF ₂ /Y ₂ O ₃	3:1:0	1073	20000 ^c	31,5	42,0	2,18	119
67% mol. SrF ₂ /Y ₂ O ₃	3:1:0	1073	20000 ^c	34,0	57,1	1,79	119
67% mol. BaF ₂ /Y ₂ O ₃	3:1:0	1073	20000 ^c	30,5	49,8	1,88	119]
10% mol. BiOC1-10% mol. Li ₂ CO ₃ /MgO	4:1:15	1023	15000	18,4	83,4	2,9	120
40% mol. BiOC1-10% mol. Li ₂ CO ₃ /MgO	4:1:15	1023	15000	22,8	76,0	3,8	120
5% mol. LiCl-5% mol. NaCl/MgO	4:1:0	1023	15000	22,4	78,0	1,9	121
5% mol. LiCl-5% mol. CsCl/MgO	4:1:0	1023	15000	22,8	81,0	1,9	121
NaCl-ZrO ₂ /SiO ₂ (Na/Zr = 1; Na/Si = 0,24)	2:1:9	1073	3000	24,6	67	5	122

^aoznaczenie składu katalizatorów jak w opisie do tabeli 3^bw oryginalnej pracy nie podano ilościowego składu katalizatora^cwartość GHSV przeliczono na objętość nasywową złoża i podano w jednostkach (h⁻¹)

„współzasilania” reaktora, gdzie metan i tlen są wprowadzane równocześnie. W tej grupie najlepsze wyniki katalityczne uzyskano na materiałach opartych na tlenkach metali ziem alkalicznych i ziem rzadkich. Wśród tlenków metali ziem rzadkich występują również redukowalne tlenki, jak np. tlenek ceru, charakteryzujący się niską selektywnością w procesie OCM¹¹⁵). Drugą grupę stanowią katalizatory zawierające redukowalne tlenki metali. W tej grupie znajduje się jeden z najbardziej aktywnych i selektywnych katalizatorów, a mianowicie Mn-Na₂WO₄/SiO₂. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że katalizator ten jest wysoce selektywny, pomimo, że tlenki metali przejściowych zwykle sprzyjają tworzeniu CO_x⁹).

Wykazano, że zwiększenie zasadowości (szczególnie liczby mocnych centrów zasadowych) katalizatora zwiększa selektywność do C₂₊ w OCM^{55, 79, 123–127}). Ponadto dowiedziono, że oprócz mocnych centrów zasadowych pożądane są również centra kwasowe średniej mocy. Wykazano, że zarówno mocne centra zasadowe, jak też centra kwasowe średniej mocy wymagane są do uzyskania wysokiej aktywności i selektywności w OCM^{79, 126}). Z kolei katalizatory mające mocne centra kwasowe charakteryzują się niską selektywnością do C₂₊⁵⁵), bowiem powstające w ich obecności karboaniony (CH₃⁻) są zbyt silnie adsorbowane i w konsekwencji ulegają reakcjom utleniania do CO_x^{55, 128}). Znane są również przypadki, gdzie zbyt wysoka zasadowość katalizatora staje się niekorzystna dla przebiegu procesu OCM, ponieważ sprzyja tworzeniu powierzchniowych węglanów^{62, 129}).

Przedmiotem licznych badań były też korelacje pomiędzy przewodnictwem elektronowym (typu n i p) i jonowym, a selektywnością i aktywnością katalizatorów w reakcji utleniającego sprzęgania metanu^{34, 39, 49, 51, 108, 115, 130–133}). Wydaje się, że ciała stałe o przewodnictwie typu p i jonowym, a w szczególności o przewodnictwie anionowym, są pożądanymi katalizatorami^{134, 49, 115, 130}), natomiast materiały o przewodnictwie typu n są zwykle nieselektywnymi katalizatorami. Stwierdzono, że przewodnictwo anionowe sprzyja dysocjacyjnej adsorpcji tlenu cząsteczkowego oraz jego wbudowaniu do sieci tlenku. Wykazano, że względna ilość słabo zaadsorbowanych form tlenowych (prawdopodobnie O₂⁻ i O₂²⁻) zmniejsza się na rzecz silniej związanych, nukleofilowych form (O₂²⁻)³⁴). Tym samym, nieselektywne reakcje powierzchniowe rodników metylowych i/lub węglowodorów C₂₊ z nieselektywnymi formami tlenu zachodzą w mniejszym stopniu, gdyż mniejsze jest ich stężenie powierzchniowe^{51, 130}). Z kolei, wzrost przewodnictwa kationowego wpływa na kumulację form tlenu na powierzchni katalizatora (nie ułatwia dysocjacji tlenu i jego włączenia do sieci tlenku). Skutkuje to mniejszą selektywnością tworzenia etanu i etylenu w procesie OCM w obecności katalizatorów o przewodnictwie kationowym³⁴).

Przykładowo, pewną zależność pomiędzy przewodnictwem, a aktywnością i selektywnością zaobserwowano w serii katalizatorów Me-Na₂WO₄/SiO₂ (w których Me = V, Cr, Mn, Fe, Co lub Zn)⁹⁷). Stwierdzono, że najwyższą aktywność i selektywność do C₂ w procesie OCM miał katalizator o największym przewodnictwie.

W wielu pracach podkreśla się również znaczenie struktury katalizatora^{108, 134–140}) oraz defektów strukturalnych^{34, 49, 51, 130, 141, 142}). Defekty odgrywają ważną rolę w OCM, ponieważ mogą one zmienić dany materiał katalityczny pod względem jego struktury elektronowej i przewodnictwa, potencjału utleniająco-redukcyjnego, właściwości kwasowo-zasadowych i mobilności tlenu, wpływając w ten sposób na parametry odpowiedzialne za aktywność i selektywność tlenków metali w reakcjach częściowego utleniania⁵¹). Ponadto, na podstawie badań porównawczych różnych katalizatorów stwierdzono, że większość aktywnych w procesie OCM katalizatorów tlenkowych ma strukturę chlorku sodu (np. MgO, Li/MgO, CaO, Li/CaO)¹⁰⁸) fluorytu (CeO₂, Pr₆O₁₁, Tb₄O₇)¹⁰⁸), typu perowskitu (AXO₃)^{134–139}), czy też strukturą A-Ln₂O₃ (heksagonalną) (np. La₂O₃, Nd₂O₃ i Pr₂O₃)¹⁴⁰) lub C-Ln₂O₃ (kubiczną) (np. Sm₂O₃)¹⁰⁸).

Podsumowanie

Spśród wszystkich obecnie badanych procesów bezpośredniej konwersji metanu (z pominięciem konwersji do gazu syntezy) OMC do etylenu i etanu jest najbliższe wdrożeniu przemysłowemu.

Podstawową trudnością w komercjalizacji tego procesu w dalszym ciągu jest uzyskanie zadowalającej selektywności przy ekonomicznie akceptowalnym stopniu konwersji metanu w jednym przebiegu przez reaktor. Równie ważna jest wysoka stabilność katalizatora w warunkach procesu. Przedstawione dane literaturowe pozwalają wytypować zaledwie kilka katalizatorów o potencjalnym znaczeniu przemysłowym. Ponadto, wyniki badań podstawowych wskazują, że nie można określić uniwersalnych warunków prowadzenia procesu OCM, lecz należy przeprowadzić optymalizację dla każdego rozważanego katalizatora z osobna.

Otrzymano: 13-05-2014

LITERATURA

1. M.Yu. Sinev, Z.T. Fattakhova, V.I. Lomonosov, Yu.A. Gordienko, *J. Nat. Gas Chem.* 2009, **18**, 273.
2. H.L. Mitchell, R.H. Waghorne, *Pat. USA* 4205194 (1980).
3. T. Fang, C. Yeh, *J. Catal.* 1981, **69**, nr 1, 227.
4. G.E. Keller, M.M. Bhasin, *J. Catal.* 1982, **73**, nr 1, 9.
5. A. Kaźmierczak, T. Paryjczak, D. Gebauer, J. Rynkowski, *Przem. Chem.* 1994, **73**, 381.
6. L. Xu, S. Xie, S. Liu, L. Lin, Z. Tian, A. Zhu, *Fuel* 2002, **81**, 1593.
7. W. Schammel, J. Wolfenbarger, M. Ajinkya, J. Mccarty, J. Cizeron, S. Weinberger, J.D. Edwards, D. Sheridan, E. Scher, J. McCormick, *Pat. świat.* WO2013177433(A2) (2013).
8. H.R. Godini, S. Xiao, S. Jaso, S. Stünkel, D. Salerno, N.X. Son, S. Song, G. Wozny, *Fuel Process. Technol.* 2013, **106**, 684.
9. J. Lunsford, *Ange. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, **34**, 970.
10. J.S. Lee, S.T. Oyama, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1998, **30**, 249.
11. A.M. Maitra, *Appl. Catal. A: Gen.* 1993, **104**, 11.
12. S. Arndt, G. Laugel, S. Levchenko, R. Horn, M. Baerns, M. Scheffler, R. Schlögl, R. Schomäcker, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 2011, **53**, 424.
13. R.H. Nibbelke, J. Scheerova, M.H.J.M. de Croon, G.B. Marin, *J. Catal.* 1995, **156**, 106.
14. T. Karasuda, K. Aika, *J. Catal.* 1997, **171**, 439.
15. J. Sun, J.W. Thybaut, G.B. Marin, *Catal. Today* 2008, **137**, 90.
16. T. Ito, J.X. Wang, C.H. Lin, J.H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, **107**, 5062.
17. D.J. Driscoll, W. Martir, J.X. Wang, J.H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, **107**, 58.
18. V.T. Amorebieta, A.J. Colussi, *J. Phys. Chem.* 1988, **92**, 4576.
19. J.A. Roos, S.J. Korf, R.H.J. Veefhof, J.G. van Ommen, J.R.H. Ross, *Appl. Catal.* 1989, **52**, 131.
20. J.A. Roos, S.J. Korf, R.H.J. Veefhof, J.G. van Ommen, J.R.H. Ross, *Appl. Catal.* 1989, **52**, 147.
21. K.P. Peil, J.G. Goodwin, G. Marcelin, *J. Catal.* 1991, **131**, 143.
22. V.R. Choudhary, M.Y. Pandit, S.T. Chaudhari, *Pat. USA* 5118654 (A) (1992).
23. M. Taniewski, A. Lachowicz, R. Lachowicz, D. Czechowicz, K. Skutil, *Catal. Lett.* 1994, **26**, 355.
24. E.P.J. Mallens, J.H.B.J. Hoebink, G.B. Marin, *J. Catal.* 1996, **160**, 222.
25. V.R. Choudhary, S.A.R. Mulla, M.Y. Pandit, S.T. Chaudhari, V.H. Rane, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2000, **75**, 828.
26. N.A.S. Amin, S.E. Pheng, *J. Chem. Eng.* 2006, **116**, 187.
27. M. Taniewski, *Wiad. Chem.* 1995, **49**, 99.
28. M. Taniewski, R. Lachowicz, K. Skutil, *Przem. Chem.* 1990, **69**, 541.
29. V.R. Choudhary, V.H. Rane, M.Y. Pandit, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1997, **68**, 177.
30. V.R. Choudhary, V.H. Rane, S.T. Chaudhari, *Catal. Lett.* 1990, **6**, 95.
31. G. Fornasari, S. Palmery, G. Piro, G. Bellussi, *Pat. USA* 5321188 (A) (1994).
32. N.G. Maksimov, G.E. Selyutin, A.G. Anshits, E.V. Kondratenko, V.G. Roguleva, *Catal. Today* 1998, **42**, 279.
33. V.G. Roguleva, E.V. Kondratenko, N.G. Maksimov, G.E. Selyutin, A.G. Anshits, *Catal. Lett.* 1992, **16**, 165.
34. E.V. Kondratenko, D. Wolf, M. Baerns, *Catal. Lett.* 1999, **58**, 217.
35. J.G.A.P. Filho, J.G. Eon, M. Schmal, *Catal. Lett.* 2000, **68**, 197.
36. G.C. Maiti, M. Baerns, *Thermochim. Acta* 1995, **261**, 69.
37. A. Machocki, T. Borowiecki, A. Denis, *Przem. Chem.* 1995, **74**, 91.
38. A. Machocki, *Catal. Lett.* 1991, **9**, 97.
39. H. Piao, Y.L. Bi, X.R. Xia, K.J. Zhen, *React. Kinet. Catal. Lett.* 1996, **59**, 159.
40. R. Jezior, A. Machocki, *Przem. Chem.* 2003, **82**, 707.
41. A. Machocki, R. Jezior, *Chem. Eng. J.* 2008, **137**, 643.
42. M. Yamamura, H. Okado, N. Tsuzuki, T. Wakatsuki, K. Otsuka, *Appl. Catal. A: Gen.* 1995, **122**, 135.
43. Y. Tong, M.P. Rosynek, J.H. Lunsford, *J. Catal.* 1990, **126**, 291.
44. V.R. Choudhary, S.A.R. Mulla, B.S. Uphade, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1998, **72**, 99.
45. D. Wolf, *Catal. Lett.* 1994, **27**, 207.
46. D. Wolf, M. Heber, W. Grunert, M. Muhler, *J. Catal.* 2001, **199**, 92.
47. D. Wolf, M. Slinko, E. Kurkina Baerns, *Appl. Catal. A: Gen.* 1998, **166**, 47.

48. H. Yamashita, Y. Machida, A. Tomita, *Appl. Catal. A: Gen.* 1991, **79**, 203.
49. G. Gayko, D. Wolf, E.V. Kondratenko, M. Baerns, *J. Catal.* 1998, **178**, 441.
50. X.P. Zhou, Z.S. Chao, W.Z. Weng, W.D. Zhang, S.J. Wang, H.L. Wan, K.R. Tsai, *Catal. Lett.* 1994, **29**, 177.
51. D. Filkova, D. Wolf, G. Gayko, M. Baerns, L. Petrov, *Appl. Catal. A: Gen.* 1997, **159**, 33.
52. V.R. Choudhary, S.A.R. Mulla, V.H. Rane, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1998, **71**, 167.
53. F. Papa, D. Gingasu, L. Patron, A. Miyazaki, I. Balint, *Appl. Catal. A: Gen.* 2010, **375**, 172.
54. C.T. Au, K.D. Chen, C.F. Ng, *Appl. Catal. A: Gen.* 1998, **170**, 81.
55. V.R. Choudhary, V.H. Rane, S.T. Chaudhari, *Appl. Catal. A: Gen.* 1997, **158**, 121.
56. V.H. Rane, S.T. Chaudhari, V.R. Choudhary, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2006, **81**, 208.
57. M. Traykova, N. Davidova, J.S. Tsai, A.H. Weiss, *Appl. Catal. A: Gen.* 1998, **169**, 237.
58. V.R. Choudhary, V.H. Rane, S.T. Chaudhari, *Fuel* 2000, **79**, 1487.
59. V.R. Choudhary, S.T. Chaudhari, A.M. Rajput, V.H. Rane, *Catal. Lett.* 1989, **3**, 85.
60. A. Burrows, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, R.W. Joyner, M.Yu. Sinev, *J. Catal.* 1997, **167**, 77.
61. K. Wang, S. Ji, X. Shi, J. Tang, *Catal. Commun.* 2009, **10**, 807.
62. D. Dissanayake, J.H. Lunsford, M.P. Rosynek, *J. Catal.* 1994, **146**, 613.
63. K. Omata, A. Aoki, K. Fujimoto, *Catal. Lett.* 1990, **4**, 241.
64. Chinta, J. Thorman, J. Butler, J. Hunter, T. Rives, *Pat. USA* 2010331595 (A1) (2010).
65. M. Taniewski, A. Lachowicz, K. Skutil, *Pol. J. Appl. Chem.* 1997, **41**, nr 4, 345.
66. R. Philipp, K. Omata, A. Aoki, K. Fujimoto, *J. Catal.* 1992, **134**, 422.
67. T. Kanno, J. Horiuchi, M. Kobayashi, *React. Kinet. Catal. Lett.* 2000, **70**, 73.
68. M. Hatano, J.H. Lunsford, *React. Kinet. Catal. Lett.* 1991, **45**, 1.
69. T. Baidya, N. van Vegten, R. Verel, Y. Jiang, M. Yulikov, T. Kohn, G. Jeschke, A. Baiker, *J. Catal.* 2011, **281**, 241.
70. S. Lacombe, C. Geantet, C. Mirodatos, *J. Catal.* 1994, **151**, 439.
71. S. Lacombe, H. Zanthoff, C. Mirodatos, *J. Catal.* 1995, **155**, 106.
72. T. Le Van, M. Che, M. Kermarec, C. Louis, J.M. Tatibouet, *Catal. Lett.* 1990, **6**, 395.
73. C. Lin, K.D. Campbell, Ji-X. Wang, J.H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* 1986, **90**, 534.
74. V.R. Choudhary, V.H. Rane, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1994, **90**, 3357.
75. A.G. Dedov, A.S. Loktev, I.I. Moiseev, A. Aboukais, J.-F. Lamonier, I.N. Filimonov, *Appl. Catal. A: Gen.* 2003, **245**, 209.
76. V.R. Choudhary, V.H. Rane, *J. Catal.* 1991, **130**, 411.
77. T. LeVan, M. Che, J.-M. Tatibouet, *Catal. Lett.* 1992, **14**, 321.
78. V.R. Choudhary, B.S. Uphade, S.A.R. Mulla, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, **136**, 3594.
79. V.R. Choudhary, Shafeek A.R. Mulla, V.H. Rane, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1998, **72**, 125.
80. J. Wang, L. Chou, B. Zhang, H. Song, J. Yang, J. Zhao, S. Li, *Catal. Commun.* 2006, **7**, 59.
81. L. Olivier, S. Haag, H. Pennemann, Ch. Hofmann, C. Mirodatos, A.C. van Veen, *Catal. Today* 2008, **137**, 80.
82. A.G. Dedov, A.S. Loktev, V.A. Menshchikov, M.N. Kartasheva, K.V. Parkhomenko, I.I. Moiseev, *Dokl. Chem.* 2001, **380**, 301; *tum. z Dokl. Akad. Nauk SSSR* 2001, **380**, 791.
83. A.G. Dedov, A.S. Loktev, N.O. Telpukhovskaya, K.V. Parkhomenko, I.I. Moiseev, *Dokl. Phys. Chem.* 2008, **422**, 253.
84. D. Noon, A. Seubsai, S. Senkan, *ChemCatChem* 2013, **146**.
85. V.R. Choudhary, V.H. Rane, R.V. Gadre, *J. Catal.* 1994, **145**, 300.
86. Z. Yu, X. Yang, J.H. Lunsford, M.P. Rosynek, *J. Catal.* 1995, **154**, 163.
87. T. Au, Y.W. Liu, C.F. Ng, *J. Catal.* 1997, **171**, 231.
88. J.A. Sofranko, J.J. Leonard, C.A. Jones, *J. Catal.* 1987, **103**, 302.
89. C.A. Jones, J.J. Leonard, J.A. Sofranko, *J. Catal.* 1987, **103**, 311.
90. L.M. Ioffe, P. Bosch, T. Viveros, H. Sanchez, Y.G. Borodko, *Mater. Chem. Phys.* 1997, **51**, 269.
91. L.M. Ioffe, T. Lopez, Y.G. Borodko, R. Gomez, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1995, **98**, 25.
92. J. Wang, P. Rosynek, J. Lunsford, *J. Catal.* 1995, **155**, 390.
93. S. Pak, J. Lunsford, *Appl. Catal., A: Gen.* 1998, **168**, 131.
94. S. Pak, P. Qiu, J. Lunsford, *J. Catal.* 1998, **179**, 222.
95. S. Arndt, T. Otremba, U. Simon, M. Yildiz, H. Schubert, R. Schomacker, *Appl. Catal., A: Gen.* 2012, **425–426**, 53.
96. A. Palermo, J.P.H. Vazquez, A.F. Lee, M.S. Tikhov, R.M. Lambert, *J. Catal.* 1998, **177**, 259.
97. A. Malekzadeh, A. Khodadadi, M. Abedini, M. Amini, A. Bahramian, A.K. Dalai, *Catal. Commun.* 2001, **2**, 241.
98. S. Ji, T. Xiao, S. Li, L. Chou, B. Zhang, Ch. Xu, R. Hou, A. York, M. Green, *J. Catal.* 2003, **220**, 47.
99. H. Liu, D. Yang, R. Gao, L. Chen, S. Zhang, X. Wang, *Catal. Commun.* 2008, **9**, 1302.
100. S. Ji, T. Xiao, S. Li, Ch. Xu, R. Hou, K. Coleman, M. Green, *Appl. Catal. A: Gen.* 2002, **225**, 271.
101. J. Wang, L. Chou, B. Zhang, H. Song, J. Zhao, J. Yang, S. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006, **245**, 272.
102. J. Wu, H. Zhang, S. Qin, C. Hu, *Appl. Catal. A: Gen.* 2007, **323**, 126.
103. S.H. Lee, D.W. Jung, J.B. Kim, Y.-R. Kim, *Appl. Catal. A: Gen.* 1997, **164**, 159.
104. W. Bytyn, M. Baerns, *Appl. Catal.* 1986, **28**, 199.
105. J.S. Lee, S.T. Oyama, *Korean J. Chem. Eng.* 1989, **6**, 54.
106. I.A. Kurzina, L.N. Kurina, *Theor. Exp. Chem.* 2003, **39**, 64.
107. A.C. Jones, J.J. Leonard, J.A. Sofranko, *Pat. USA* 4444984 (A) (1984).
108. A.G. Anshits, E.N. Voskresenskaya, L.I. Kurteeva, *Catal. Lett.* 1990, **6**, 67.
109. A.C. Jones, J.J. Leonard, J.A. Sofranko, *Pat. USA* 4443646 (A) (1984).
110. B. Zhou, R.A. McFarlane, K.J. Smith, *Can. J. Chem. Eng.* 1995, **73**, 103.
111. H.L. Wan, X.P. Zhou, W.Z. Weng, R.Q. Long, Z.S. Chao, W. De Zhang, M.S. Chen, J.Z. Luo, S.Q. Zhou, *Catal. Today* 1999, **51**, 161.
112. T. Au, Y.W. Liu, C.F. Ng, *J. Catal.* 1998, **176**, 365.
113. S.C. Kim, S.J. Kim, E.Y. Yu, *Appl. Catal. A: Gen.* 1997, **150**, 63.
114. C.T. Au, K.D. Chen, C.F. Ng, *Appl. Catal. A: Gen.* 1998, **171**, 283.
115. G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth, J. Weitkamp, *Handbook of heterogeneous catalysis*, Wiley-VCH, 2008, 3010.
116. A. Hassan, A. Hassan, B. Ebrahim, *Pat. świat.* WO 2005005042 (2005).
117. R.-Q. Long, S.-Q. Zhou, Y.-P. Huang, W.-Z. Weng, H.-L. Wan, K.-R. Tsai, *Appl. Catal. A: Gen.* 1995, **133**, 269.
118. R. Long, Y. Huang, W. Weng, H. Wan, K. Tsai, *Catal. Today* 1996, **30**, 59.
119. R.Q. Long, H.L. Wan, *Appl. Catal. A: Gen.* 1997, **159**, 45.
120. A.Z. Khan, E. Ruckenstein, *Catal. Lett.* 1992, **13**, 95.
121. E. Ruckenstein, A.Z. Khan, *Catal. Lett.* 1993, **18**, 27.
122. K.J. Yoon, H.L. Tung, *Appl. Catal. A: Gen.* 1997, **159**, 59.
123. S. Kuś, M. Taniewski, *Fuel Process. Technol.* 2002, **76**, 41.
124. S. Kuś, M. Otremba, A. Tórz, M. Taniewski, *Fuel* 2002, **81**, 1755.
125. S. Kuś, M. Otremba, A. Tórz, M. Taniewski, *Appl. Catal. A: Gen.* 2002, **230**, 263.
126. V.R. Choudhary, S.A.R. Mulla, B.S. Uphade, *Fuel* 1999, **78**, 427.
127. V.R. Choudhary, V.H. Rane, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1997, **69**, 63.
128. L. Lietti, S.T. Brandao, P. Villa, S. Rossini, *Catal. Lett.* 1996, **36**, 151.
129. D. Dissanayake, J.H. Lunsford, M.P. Rosynek, *J. Catal.* 1993, **143**, 286.
130. H. Borchert, M. Baerns, *J. Catal.* 1997, **168**, 315.
131. Y. Erarslanoglu, I. Onal, T. Dogu, S. Senkan, *Appl. Catal. A: Gen.* 1996, **145**, 75.
132. B. Ying-Li, L. Li-Tao, Z. Kai-Ji, *Catal. Today* 1995, **24**, 245.
133. I. Balint, K. Aika, *Appl. Surf. Sci.* 2001, **173**, 296.
134. W.M. Yang, Q.J. Yan, X.C. Fu, *React. Kinet. Catal. Lett.* 1995, **54**, 21.
135. K. Nomura, T. Goda, Y. Ujihira, T. Hayakawa, K. Takehira, *Hyperfine Interact.* 1991, **69**, 835.
136. Z. Taheri, K. Nazari, A.A. Safekordi, N. Seyed-Matin, R. Ahmadi, N. Esmaeili, A. Tofigh, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2008, **286**, 79.
137. Z. Pang, X. Tan, R. Ding, Z. Gu, S. Liu, *Ceram. Int.* 2008, **34**, 1805.
138. R.D. Golpasha, D. Karami, R. Ahmadi, E. Bagherzadeh, *React. Kinet. Catal. Lett.* 1993, **51**, 393.
139. Y.I. Pyatnitskii, A.I. Bostan, L.N. Raevskaya, S.A. Nediilko, A.G. Dzyazko, E.G. Zenkovich, *Theor. Exp. Chem.* 2005, **41**, 117.
140. P.J. Gellings, H.J.M. Bouwmeester, *Catal. Today* 2000, **58**, 1.
141. T. Au, X.P. Zhou, Y.W. Liu, W.J. Ji, C.F. Ng, *J. Catal.* 1998, **174**, 153.
142. S. Bhatia, N.A.M. Zabidi, M.H.R.M. Ahmad, *React. Kinet. Catal. Lett.* 2001, **74**, 87.

www.przemchem.pl