



**UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE
ASACHI" DIN IAȘI**
**Școala Doctorală a Facultății de
INGINERIE CHIMICĂ ȘI PROTECȚIA
MEDIULUI**



**MATERIALE ȘI PROCEDEE CATALITICE PENTRU
OLIGOMERIZAREA ȘI METATEZA OLEFINELOR
INFERIOARE**

- TEZĂ DE DOCTORAT -

Conducători științifici,

Prof.univ.dr.ing. Marcel Ionel POPA

Prof.univ.dr.ing. Vasile HULEA

Doctorand,

Chim. Radu Dorin ANDREI

IAȘI – 2015

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI

Facultatea de INGINERIE CHIMICĂ ȘI PROTECȚIA MEDIULUI

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MONTEPELLIER

Chim. Radu Dorin ANDREI

TEZĂ DE DOCTORAT

Materiale și procedee catalitice pentru oligomerizarea și metateza olefinelor inferioare

Domeniul de doctorat: Chimie

Comisia de analiză a tezei:

Pr. Teodor MĂLUȚAN - Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi", Iași	Președinte
Pr. Marcel Ionel POPA - Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi", Iași	Conducător științific
Pr. Vasile HULEA – Ecole Nationales Supérieures de Chimie, Montpellier	Conducător științific
Pr. Alexandra IORDAN -Universitatea A.I.Cuza, Iași	Referent
Pr. Emil DUMITRIU - Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi", Iași	Referent
Conf. Sébastien ROYER - Universitatea Poitiers	Referent
Dr. Hubert P. MUTIN CPI - Institutul Charles Gerhardt, Montpellier	Referent

Data susținerii: 02.07.2015

Mulțumiri

Profund respect și recunoștință domnului Prof.Dr.Ing. Vasile HULEA și domnului Prof.Dr.Ing. Marcel Ionel POPA, cărora le datorez cele mai importante momente ale formării mele științifice. Sincere mulțumiri pentru sprijinul moral, încrederea necondiționată și ghidarea oferită pe parcursul elaborării tezei de doctorat.

Sincere mulțumiri și recunoștință doamnei Conf.Dr.Ing. Mihaela MUREȘEANU pentru contribuția, încă din studenție, adusă la formarea mea profesională, încrederea, susținerea și pentru suportul moral acordat pe parcursul celor trei ani de studii doctorale.

Doresc să adresez mulțumirile cuvenite tuturor celor care, direct sau indirect, prin sugestiile oferite au contribuit la șlefuirea acestui demers științific și m-au susținut în finalizarea lui.

Mulțumiri deosebite adresez colegilor și întregului colectiv al Catedrei de Chimie-Fizică din cadrul Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului Iași: Geanina DODI, Dan DRĂGĂNESCU, Mirabela IORDACHE, Celina ALEXANDRICĂ și dna Doina HRÎȚCU.

Alese mulțumiri adresez întregului colectiv din cadrul laboratorului *Matériaux avancés pour la catalyse et santé* din cadrul institutului Charles Gerhardt din Montpellier pentru sprijinul profesional acordat în ceea ce privește colectarea de informații: Annie FINIELS, Thomas CACCIAGUERRA, Mourad GUEMARCHE, Isabelle GIRARD, Didier TICHIT.

De asemenea doresc să mulțumesc doamnei Conf.Dr. Claudia CAMMARANO și Jeremy RODRIGUEZ pentru ajutorul oferit la punerea în funcțiune a instalației catalitice.

Sincere mulțumiri colegilor din cadrul laboratorului *Matériaux avancés pour la catalyse et santé*: Geraldine LAYRAC, Emilia MOLINA, Paolo BOSCARO, Bilel SAID, Laura CARDOSO, Arnaud CHAIX.

În final, dar nu în cele din urmă aș dori să exprim recunoștință și mulțumire prietenei mele, părinților mei și fratelui meu pentru susținerea, înțelegerea și liniștea pe care mi-au acordat-o pe parcursul acestor ani de studiu.

Cuprins

CAPITOLUL I. STUDIU DE LITERATURĂ	4
I.1. Materiale mezoporoase cu topologie SBA-15	5
I.1.1. Materiale mezoporoase – generalități.....	5
I.1.2. Materiale mezoporoase SBA-15 – proprietăți, sinteză.....	7
I.1.3. Materiale mezoporoase Al-SBA-15 – sinteză, proprietăți, aplicații.....	10
I.2. Oligomerizarea etilenei în cataliza eterogenă.....	13
I.2.1. Oligomerizarea etilenei – generalități	13
I.2.2. Catalizatori eterogeni cu nichel pentru oligomerizarea etilenei	15
I.2.2.1. NiO și NiSO ₄ depuse pe suporturi minerale	15
I.2.2.2. Materiale schimbate cu Ni ²⁺	16
I.2.2.2.1. Zeoliții schimbați cu Ni ²⁺	16
I.2.2.2.2. Alumino-silicați schimbați cu Ni ²⁺	17
I.2.2.2.3. Materiale mezostructurate cu Ni ²⁺	17
I.2.2.2.4. Alumina sulfată schimbată cu Ni ²⁺	18
I.2.2.3. Centre catalitice active în oligomerizarea etilenei	18
I.2.2.4. Procese catalitice de oligomerizare	22
I.2.2.4.1. Catalizatori și rezultate.....	22
I.2.2.4.2. Rolul porozității suportului catalitic	24
I.2.2.4.3. Rolul conținutului în Ni	26
I.2.2.4.4. Rolul acidității catalizatorilor.....	27
I.2.2.4.5. Efectul temperaturii.....	29
I.2.2.4.6. Efectul presiunii	32
I.2.2.4.7. Studii cinetice asupra reacției de oligomerizare	32
I.2.2.4.8. Dezactivarea catalizatorilor.....	33
I.2.2.4.9. Scheme de reacții	34
I.3. Metateza olefinelor inferioare	35
I.3.1. Propilena – obținere, importanță	35
I.3.2. Metateza olefinelor – reacții, catalizatori, mecanism, aplicații industriale	36
I.3.3. Metateza olefinelor inferioare	40
I.3.4. Catalizatori de metateză pe bază de MoO _x	41

CAPITOLUL II. PARTEA EXPERIMENTALĂ..... 46

II.1. Sinteza materialelor..... 46

II.1.1. Reactivi și etape principale de sinteză 46

II.1.2. Sinteza silicei mezoporoase SBA-15 47

II.1.2.1. Sinteza la 100 °C 47

II.1.2.2. Sinteza la 130 °C 47

II.1.3. Aluminarea silicei SBA-15 48

II.1.4. Schimbul ionic cu amoniu și nichel 48

II.1.5. Sinteza materialelor $\text{MoO}_x/(\text{Al})\text{SBA-15}$ 49

II.1.6. Sinteza materialelor Ni-AlSiO_2 și $\text{MoO}_x/(\text{Al})\text{SiO}_2$ 49

II.1.7. Sinteza materialelor $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 49

II.2. Caracterizarea materialelor 49

II.2.1. Difrakția de raze X 49

II.2.2. Evaluarea proprietăților texturale – fizisorbția azotului..... 51

II.2.3. Rezonanța magnetică nucleară pentru ^{27}Al și ^{29}Si 52

II.2.4. Analize termogravimetrice 53

II.2.5. Analize elementale 53

II.2.6. Spectroscopia DRUV-Vis 53

II.2.7. Spectroscopia Raman 54

II.2.8. Spectroscopia fotoelectronică de raze X (XPS) 54

II.2.9. Microscopia electronică de transmisie 54

II.3. Reacțiile catalitice 55

II.3.1. Reacția de oligomerizare a etilenei 55

II.3.1.1. Oligomerizarea în mod „batch”, semi-continuu 55

II.3.1.2. Oligomerizarea în mod dinamic, în continuu 57

II.3.1.3. Reacțiile cuplate oligomerizare-metateză, în mod dinamic, în continuu 59

REZULTATE ORIGINALE..... 62

CAPITOLUL III. PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA MATERIALELOR

CATALITICE..... 63

III.1. Silicea SBA-15..... 64

III.2. Silicea SBA-15 aluminată (AlSBA-15).....	66
III.2.1. Influența cantității de Al	66
III.2.2. Influența temperaturii și a duratei procesului de aluminare	68
III.2.3. Efectul solventului în procesul de grefare	69
III.2.4. Efectul aluminării asupra proprietăților materialelor de tip SBA-15	70
III.3. Materialele Ni-AlSBA-15.....	73
III.4. Silicea comercială aluminată (AlSiO₂) și schimbată cu nichel (Ni-AlSiO₂)	76
III.5. Materialele impregnate cu specii de molibden	78
III.5.1. Materialele (Al)SBA-15 impregnate cu molibden.....	78
III.5.2. Materialele (Al)SiO ₂ impregnate cu molibden	83
III.5.3. Oxizi micști MoO ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂ obținuți prin metoda sol-gel în mediu organic .	86
 CAPITOLUL IV. OLIGOMERIZAREA CATALITICĂ A ETILENEI	 89
IV.1. Oligomerizarea etilenei în reactor cu agitare	89
IV.1.1. Activitatea și selectivitatea catalizatorilor în reacția de oligomerizare	90
IV.1.2. Mecanismul reacției de oligomerizare.....	94
IV.1.3. Stabilitatea catalizatorilor în reacția de oligomerizare	96
IV.2. Oligomerizarea etilenei în reactor cu strat fix de catalizator.....	98
IV.2.1. Oligomerizarea pe catalizatorii Ni-AlSBA-15	98
IV.2.1.1. Efectul temperaturii de reacție	100
IV.2.1.2. Efectul timpului de contact	100
IV.2.1.3. Efectul presiunii	102
IV.2.1.4. Studiul dezactivării catalizatorilor	102
IV.2.2. Oligomerizarea pe catalizatorii Ni-AlSiO ₂	105
 CAPITOLUL V. CONVERSIA ETILENEI ÎN PROPENĂ PRIN REACȚII DE	
OLIGOMERIZARE-METATEZĂ	109
V.1. Conversia directă a etilenei în propilenă – "état de l'art"	110
V.2. Oligomerizare-metateză cu catalizatori Ni-AlSBA-15 și MoO₃-Al₂O₃-SiO₂	111
V.3. Oligomerizare-metateză cu catalizatori Ni-AlSBA-15 și MoO_x/(Al)SBA-15.....	114

V.4. Oligomerizare-metateză cu catalizatori Ni-AlSiO₂ și MoO_x/(Al)SiO₂	117
V.5. Mecanismul reacțiilor dimerizare-izomerizare-metateză	119
CONCLUZII GENERALE	122
ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ ÎN CADRUL TEZEI DE DOCTORAT	125
BIBLIOGRAFIE	127
ANEXE	140

INTRODUCERE

Cu o capacitate anuală de aproximativ 140 milioane de tone, etilena este unul dintre cele mai importante produse chimice de bază. Etilena este produsă în principal prin cracarea termică cu abur a hidrocarburilor saturate lichide sau gazoase. Totuși, metode în curs de dezvoltare, ce implică surse alternative precum gazul natural, cărbunii și biomasa, sunt luate în vedere. De exemplu, metanolul (care este obținut cu ușurință din toate aceste surse *via* gaz de sinteză) poate fi convertit în etilenă printr-un proces catalizat de zeoliți (Froment și colab., 1992; Stöcker și colab., 1999; Olah și colab., 2006). De asemenea, conversia bio-etanolului în etilenă este o aplicație promițătoare (figura 1) (Levanmao și colab., 1989; Gayubo și colab., 1991).

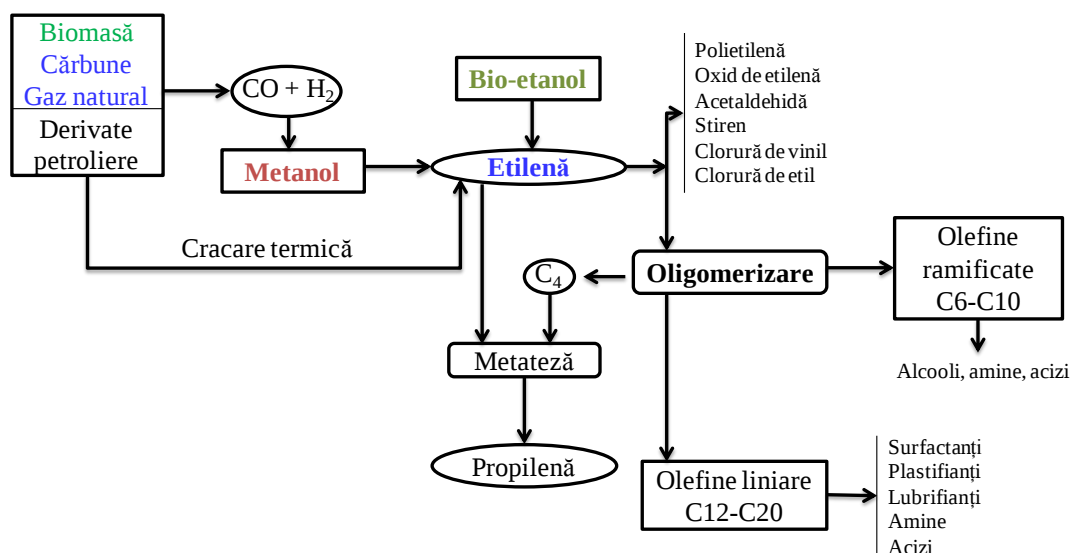


Figura 1. Metode de preparare și de valorificare a etilenei

Etilena este materia primă pentru obținerea unor produse chimice și intermediari de mare valoare economică. Aplicațiile industriale ale etilenei includ, în ordinea ponderii: polimerizarea, oxidarea, halogenarea/hidrohalogenarea, alchilarea, hidratarea, oligomerizarea și hidroformilarea. Oligomerizarea etilenei este o reacție de mare interes industrial și academic, deoarece este unul dintre procedeele majore de fabricare a olefinelor superioare ramificate și liniare. Acestea sunt materii prime pentru obținerea materialelor plastice (C4-C6, prin copolimerizare), plastifianților (C6-C10, prin hidroformilare), lubrifianților (C10-C12, prin oligomerizare) și surfactanților (C12-C16, prin arilare/sulfonare). De asemenea,

oligomerii etilenei sunt materiale de plecare pentru alte produse importante, cum ar fi propilena, alcoolii, aminele și acizii.

Oligomerizarea etilenei poate fi efectuată în prezența catalizatorilor omogeni sau eterogeni. Aplicațiile comerciale de oligomerizare a etilenei (destinate obținerii olefinelor cu catenă lungă) sunt bazate pe catalizatori omogeni, cum ar fi trietilaluminiiu (Chevron și Ethyl) și complecși cu Ni (Shell) (Skupinska, 1991; Al-Jarallah și colab., 1992; Kooppl și Alt, 2000; Bianchini și colab., 2006; Cornils și Herrmann, 2006; Keim, 2013), folosind solvenți organici.

Dacă se consideră principiile chimiei durabile (proces fără solvent, cu catalizator reciclabil, separare ușoară a produselor de reacție și a catalizatorului, etc.), cataliza eterogenă este o alternativă logică la metodele tradiționale. În consecință, eforturi de cercetare semnificative au fost direcționate spre dezvoltarea de procese eterogene pentru oligomerizarea etilenei. Materialele poroase anorganice pe bază de Ni prezintă proprietăți foarte interesante ca și catalizatori de oligomerizare a etilenei, în special în condiții blânde de operare. În literatură au fost raportate informații despre materiale microporoase sau mezoporoase, ce conțin specii de nichel pe suporturi (NiO, NiSO₄) sau Ni în formă ionică pe diferite suporturi (Finieles și colab., 2014).

Materialele mezoporoase cu Ni, în particular Ni-MCM-41 și Ni-MCM-48, au dovedit cele mai bune performanțe catalitice în reacția de oligomerizare a etilenei (Hulea și Fajula, 2004; Lallemand și colab., 2007, 2008, 2011). Cu scopul de a dezvolta noi catalizatori cu structură mezoporoasă și de a înțelege mai bine funcționarea lor în oligomerizare, în această teză am studiat materialele catalitice de tip Ni-ALSBA-15. Lucrarea tratează diferite aspecte legate de elaborarea și caracterizarea materialelor catalitice, precum și de performanțele lor în reacții conduse în mod „batch” sau în mod dinamic, la diferite temperaturi, presiuni și viteze volumice.

Conținutul tezei este prezentat în cinci capitole. Primul capitol este un studiu bibliografic, în care se face o sinteză a informațiilor de literatură legate de subiectul tezei. Sunt abordate următoarele aspecte: (i) materialele mezostructurate, în particular cele cu topologie SBA-15 (proprietăți, preparare și caracterizare); (ii) reacția de oligomerizare a etilenei, catalizată de solide poroase cu nichel (catalizatori, centre catalitice, procese, etc.); (iii) conversia etilenei în propilenă prin cuplarea reacțiilor de oligomerizare și metateză.

În al doilea capitol este descrisă partea experimentală. Sunt prezentate tehnicile de sinteză ale silicei mezoporoase SBA-15, ale materialelor aluminate (ALSBA-15), precum și ale catalizatorilor cu nichel (Ni-ALSBA-15) și cu molibden (MoO_x/(Al)SBA-15). De

asemenea, se face o prezentare a materialelor catalitice cu Ni și Mo obținute pe un suport de tip silice comercială (SiO_2). Apoi sunt prezentate principalele echipamente și metode folosite în caracterizarea solidelor, împreună cu modul de prelucrare a rezultatelor. În final se prezintă instalațiile folosite în oligomerizare și echipamentele de analiză a produselor de reacție.

Următoarele trei capitole conțin rezultatele originale obținute pe parcursul tezei. Capitolul trei este destinat sintezei materialelor mezoporoase. Rezultatele sunt discutate prin prisma informațiilor furnizate de o serie de tehnici, precum difracția de raze X, analiza chimică elementală, microscopia electronică, fizisorbția de azot, spectroscopia fotoelectronică cu raze X, spectroscopia DRUV-Vis și Raman.

În capitolul al patrulea sunt discutate performanțele catalitice ale materialelor Ni-ALSBA-15 și Ni- AlSiO_2 în reacția de oligomerizare a etilenei. Prezentarea este făcută în funcție de modul de realizare a reacției: în mod „batch” (semi-continuu) și în mod dinamic (reactor cu catalizator în strat fix). Discuția vizează performanțele diferiților catalizatori, în termeni de activitate, selectivitate și stabilitate la dezactivare.

Al cincilea capitol este dedicat studiului conversiei directe a etilenei în propenă, folosind două reacții: oligomerizarea pe un catalizator Ni-ALSBA-15 și metateza pe un catalizator $\text{MoO}_x/(\text{Al})\text{SBA-15}$, realizate în același reactor și în aceleași condiții (sistem de reacții în cascadă). În finalul tezei sunt prezentate concluziile generale.

Capitolul I.

STUDIU DE LITERATURĂ

Introducere

În acord cu obiectivele experimentale ale tezei, studiul bibliografic tratează trei subiecte majore:

(i) *Materiale mezoporoase cu topologie SBA-15*. După o prezentare generală a materialelor mezoporoase cu structură ordonată, ne vom interesa de solidele SBA-15, în particular de cele ce au în compoziție siliciu și aluminiu. Se vor analiza metodele de aluminare ale silicei SBA-15, precum și proprietățile și aplicațiile acestor materiale în cataliză.

(ii) *Oligomerizarea etilenei în cataliza eterogenă*. Discuția va fi concentrată pe catalizatorii solizi de oligomerizare, în particular cei cu nichel. Vor fi analizate diversele tipuri de catalizatori, în funcție de compoziția fazelor și de textura lor. De asemenea, vom face o analiză detaliată a proprietăților catalizatorilor, cu referire principală la natura centrelor active de Ni și acide. Performanțele catalitice ale acestor materiale în reacția de oligomerizare a etilenei, în mod „batch” (reactor în suspensie, cu agitare) sau dinamic, se va analiza în raport cu proprietățile lor și cu parametrii de reacție.

(iii) *Metateza olefinelor inferioare*. La început este prezentată reacția de oligomerizare, împreună cu implicațiile sale în sintezele organice și în petrochimie. Studiul bibliografic se va referi însă, în principal, la reacțiile de metateză ale olefinelor C₂, C₃ și C₄. Sunt discutate sistemele catalitice, în particular cele eterogene. Discuția se va concentra pe oxizii de

molibden depuși pe suport: metode de preparare, caracterizare, aplicații catalitice, mecanisme de reacție.

I.1. MATERIALE MEZOPOROASE CU TOPOLOGIE SBA-15

I.1.1. Materiale mezoporoase – generalități

Conform nomenclaturii IUPAC, un material mezoporos conține pori cu diametre cuprinse în intervalul 2-50 nm (McCusker și colab., 2003). Materialele mezoporoase, în particular cele cu o arhitectură ordonată a porilor (numite și materiale mezostructurate) manifestă proprietăți texturale și difuzionale superioare în raport cu materialele microporoase (zeoliți, argile) (Kärger și Valiullin, 2013). În consecință, ele au fost intens studiate și testate în aplicații din domenii precum cataliza eterogenă și adsorbția (Corma, 1997; Ciesla și Schüth, 1999; Taguchi și Schuth, 2005; Chang și colab., 2008; Perego și Millini, 2013), separarea prin membrane (Gulians și colab., 2004; Zornoza și colab., 2009), eliberarea controlată a medicamentelor (Vallet-Regí și colab., 2007; Wang, 2009; Pasqua și colab., 2009), purificarea apelor uzate și biosenzori (Xu și colab., 2009b; Zhou și Hartmann, 2013; Wagner și colab., 2013), etc.

Sinteza materialelor mezostructurate se bazează pe capacitatea moleculelor cu proprietăți tensioactive de a se auto-organiza în diverse structuri supramoleculare de tip micle, batoane, cristale lichide lamelare, etc. Printr-un proces de auto-asamblare bazat pe interacții necovalente slabe (legături de hidrogen, forțe van der Waals sau electrostatice), aceste structuri sunt capabile să dirijeze organizarea în jurul lor a unor precursori micromoleculari anorganici sau hibridi organici-anorganici, generând astfel materiale compozite mezostructurate. După îndepărtarea prin calcinare sau extracție cu solvenți a agentului tensioactiv (numit agent structurant sau „template”), se obțin materiale cu pori uniformi (diametre de până la 50 nm) și arhitectură precisă, cu suprafețe specifice până la 1500 m²/g. În figura I.1 este prezentat mecanismul simplificat de sinteză a materialelor mezostructurate.

În cele mai multe cazuri materialele mezostructurate sunt compuse din silice (SiO₂) (Xia și Mokaya, 2003), dar astfel de structuri au fost obținute și pentru alte compoziții chimice, precum alumina (Xu și colab., 2009a), carbon (Chen și colab., 2009) sau oxizi ai metalelor tranziționale (Rao și Antonelli, 2009).

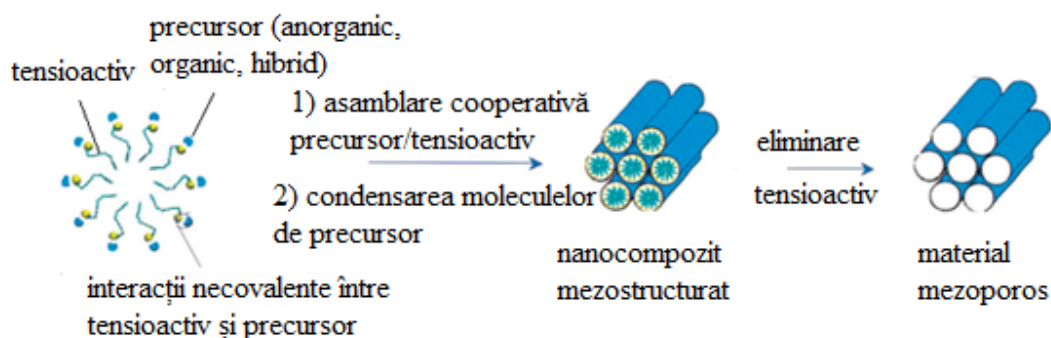
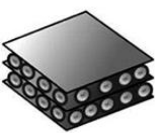
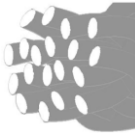


Figura. I.1. Reprezentarea schematică a sintezei materialelor mezoporoase (Lu, 2006)

Silicea mezoporoasă a fost descoperită inițial în 1990 de către cercetătorii japonezi (Yanagisawa și colab., 1990), iar doi ani mai târziu laboratoarele companiei Mobil (Beck și colab., 1992) au raportat sinteza acestora în prezența agenților tensioactivi. Această familie de materiale, cu numele generic M41S, cuprinde mai multe topologii, diferite între ele prin modul de ordonare al mezoporiilor: MCM-41 (fază hexagonală), MCM-48 (fază cubică) și MCM-50 (fază lamelară) (MCM = Mobile Composition of Matter) (Kresge și Roth, 2013). Proprietățile excepționale ale materialelor M41S (pori ordonați de 2-10 nm, suprafețe specifice până la 1000 m²/g) au stimulat cercetările științifice și astfel, în 1995 au fost raportate noi structuri mezoporoase: HMS (Tanev și Pinnavaia, 1995) și MSU (Bagshaw și Prouzet, 1995). În 1998 grupul de cercetători de la UC-Santa Barbara a descoperit o nouă familie de materiale mezoporoase, numite SBA-15 (SBA = Santa Barbara Amorphous) (Zhao și colab., 1998). În Tabelul I.1 sunt prezentate principalele tipuri de materiale mezoporoase.

Tabelul I.1. Principalele tipuri de materiale și structuri mezoporoase

Topologie	MCM-41	MCM-48	MCM-50	HMS	SBA-15
Grup de simetrie	p6mm	Ia3d	P2	-	p6mm
Sistem de pori	hexagonal	cubic	lamelar	gaură de vierme	hexagonal
Diametre de pori	2-10 nm	2-4 nm		2,9-4,1 nm	5-30 nm
Arhitectura porilor					
Bibliografie	Kresge, 1992	Van Der Voort, 1998	Beck, 1992	Tanev, 1995	Zhao, 1998

I.1.2. Materiale mezoporoase SBA-15 – proprietăți, sinteză

Materialele de tip SBA-15, constituite din silice amorfă, sunt obținute din tetraetilortosilicat (TEOS) ca sursă de Si, în prezența unui co-polimer tri-bloc amfifil ca agent structurant (de exemplu Pluronic P123 = $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$). De notat că acest co-polimer nu este scump, nici toxic, și este biodegradabil. Materialele SBA-15 sunt caracterizate printr-o rețea bi-dimensională de pori, constituită din mezopori paraleli cu diametrul până la 30 nm (aranjament hexagonal, simetrie $p6mm$), interconectați prin micropori și mezopori secundari în pereți (figura I.2). Acest sistem de pori conferă proprietăți excepționale de difuzie moleculelor, chiar și a celor de dimensiuni mari. Alte avantaje ale materialelor SBA-15, în particular pentru aplicații în cataliză, constau în valoarea mare a raportului suprafață/volum, stabilitatea termică/mecanică/chimică ridicată, și posibilitatea de a controla prin sinteză mărimea porilor și morfologia particulelor.

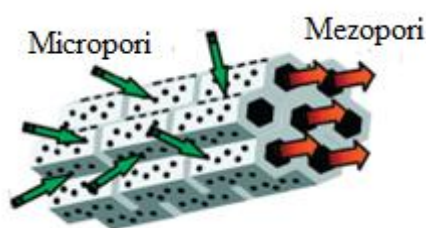


Figura I.2. Arhitectura porilor în materialele mezoporoase SBA-15 (Kosuge și colab., 2007)

În figura I.3 sunt redate două elemente de caracterizare tipice pentru topologia SBA-15: difractograma de raze X pentru unghiuri mici și izoterma de adsorbție-desorbție de azot (Zhao și colab., 1998). Picul de difracție (100) intens, precum și profilul izotermei cu histerezis de tip H1 indică faptul că acest material are o structură perfect ordonată a mezoporilor.

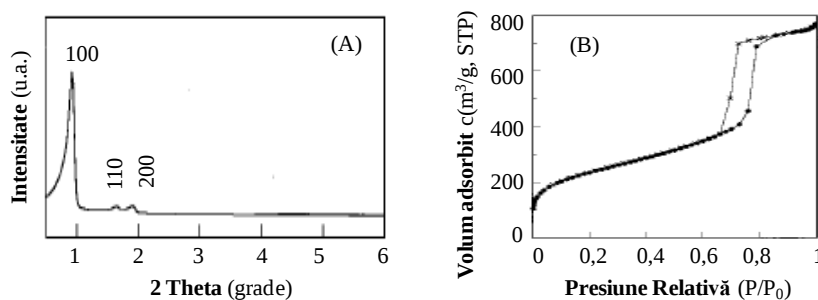


Figura I.3. (A) Difractograma de raze X și (B) izoterma de adsorbție-desorbție de azot pentru materialul SBA-15 (Zhao și colab., 1998)

În mod obișnuit, sinteza materialelor SBA-15 este realizată prin metoda hidrotermală, în mediu acid, în prezența unui co-polimer tri-bloc amfifil ca agent structurant. Prin modificarea condițiilor de sinteză (pH, natura co-polimerului, temperatura de sinteză) pot fi obținute materiale cu structură identică, dar cu texturi diferite (Tabelul I.2).

Tabel I.2. Efectul condițiilor de sinteză asupra proprietăților texturale ale materialelor SBA-15 (Zhao și colab., 1998)

Co-polimer block	Temperatura de reacție (°C)	<i>d</i>(100) (Å)	Aria suprafeței BET (m²/g)	Dimensiunea porilor (Å)	Volumul poros (cm³/g)	Grosimea peretelui (Å)
EO ₅ PO ₇₀ EO ₅	35	118(117)	630	100	1,04	35
EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	35	104(95,7)	690	47	0,56	64
EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	35, 80	105(97,5)	780	60	0,80	53
EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	35, 80	103(99,5)	820	77	1,03	38
EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	35, 90	108(105)	920	85	1,23	36
EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	35, 100	105(104)	850	89	1,17	31
EO ₁₇ PO ₅₅ EO ₁₇	40	97,5(80,6)	770	46	0,70	47
EO ₂₀ PO ₃₀ EO ₂₀	60	77,6(77,6)	1000	51	1,26	39
EO ₂₆ PO ₃₉ EO ₂₆	40	92,6(88,2)	960	60	1,08	42
EO ₁₃ PO ₇₀ EO ₁₃	60	80,6(80,5)	950	59	1,19	34
EO ₁₉ PO ₃₃ EO ₁₉	60	74,5(71,1)	1040	48	1,15	34

Astfel, diametrul porilor poate varia între 46 și 100 Å prin schimbarea agentului structurant și/sau a temperaturii de sinteză. Autorii (Zhao și colab., 1998) au arătat că diametrul porilor poate ajunge la 30 nm (fără alterarea structurii) prin utilizarea unui agent de umflare precum TMB (1,3,5-trimetil benzen). Porozitatea și textura pot fi puternic afectate de temperatura de sinteză (Galarneau și colab., 2003). De exemplu, probele obținute la 110 °C conțin atât mezopori, cât și micropori, pe când cele obținute la 130 °C conțin doar mezopori (figura I.4). Așa cum se poate observa, diametrele mezoporelor depind de temperatură: 7 nm (110 °C) și 10 nm (130 °C).

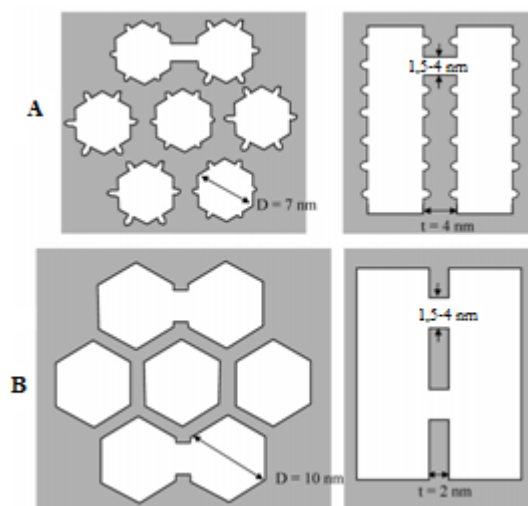


Figura I.4. Reprezentarea schematică a porilor în materialele SBA-15 sintetizate la 110 °C (A) și 130 °C (B) (Galarneau și colab., 2003)

Lucrând la temperaturi ridicate (160-200 °C) și în prezență de microunde, Celer și colab. (2006) au obținut materiale SBA-15 cu stabilitate termică superioară celor sintetizate în condiții "convenționale", la temperaturi mai reduse. Zhu și colab. (2011) au arătat că porozitatea materialelor SBA-15 poate fi controlată prin adăugarea de alcool polivinilic (PVA) ca și co-polimer, în condiții de sinteză similare celor raportate de Zhao și colab. (1998). Rezultatele experimentale indică faptul că suprafața specifică a solidelor SBA-15 a crescut semnificativ prin adăugarea de PVA.

Toate aceste rezultate arată că proprietățile materialelor mezoporoase SBA-15 pot fi adaptate în funcție de nevoi și acest lucru reprezintă un mare avantaj al acestui tip de material în raport cu altele, în special cu structura MCM-41.

Suprafața silicei SBA-15 este aproape inertă din punct de vedere al activității catalitice, dar aceasta poate fi funcționalizată prin diferite metode, precum:

- grefarea unor grupe funcționale (sulfonice, aminice, imidazolice) (Grieken și colab., 2005; Li și colab., 2008);
- imobilizare de enzime (Washmon-Kriel și colab., 2000; Li și colab., 2009);
- depuneri de faze minerale (metale, oxizi metalici) (Eswaramoorthi și Dalai, 2009; Prieto și colab., 2009);
- încorporarea în structură a unor elemente Al, Ce, La, Ti, Mg, Ca (Yue și colab., 2000; Kim și colab., 2004; Calles și colab., 2009; Vizcaíno și colab., 2009).

Deoarece obiectivul acestei teze constă în elaborarea de aplicații catalitice bazate pe materiale de tip AlSBA-15, în acest studiu bibliografic ne vom opri doar la metodele de obținere a acestora prin procese de aluminare.

I.1.3. Materiale mezoporoase Al-SBA-15 - sinteză, proprietăți, aplicații

Reacțiile catalizate de materialele poroase cu proprietăți acide se numără printre cele mai importante aplicații industriale de cataliză eterogenă. Din acest motiv, eforturi de cercetare importante au fost făcute pentru a crea centre acide (Brønsted sau Lewis) pe suprafața silicei mezoporoase SBA-15, în principal prin introducerea de atomi de aluminiu în structura acesteia. Procesul de aluminare se poate realiza prin sinteză directă, sau prin modificare post-sinteză. Încorporarea aluminiului prin sinteza directă în materialele SBA-15 este foarte dificil de realizat din cauza acidității ridicate a mediului de sinteză ($\text{pH} < 1,5$). Aceste condiții favorizează coordinarea aluminiului extra-rețea (în configurație octaedrică) sau solubilizarea sa sub formă ionică (Al^{3+}). Materialele astfel obținute conțin puțin aluminiu ($\text{Si/Al} > 10$), iar o bună parte din acesta este organizat ca specii extra-rețea (Yue și colab., 1999; Li și colab., 2007). Pentru a îmbunătăți încorporarea aluminiului în rețea, în coordinație tetraedrică, metodele de preparare au fost parțial modificate, prin controlul raportului $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ în gelul de sinteză (Vinu și colab., 2004), prin hidroliza accelerată a TEOS utilizând ionul fluorură (Li și colab., 2004; Jiang și colab., 2011), sau prin folosirea tetrametilortosilicatelui în loc de TEOS (Li și colab., 2004). Într-o altă metodă (Lin și colab., 2011) nu se utilizează acid mineral, aciditatea mediului fiind generată *in-situ*, prin hidroliza sulfatului de aluminiu. Într-un procedeu interesant, cel al "ajustării pH-lui", se lucrează în două etape: după o primă etapă similară sintezei clasice ($100\text{ }^\circ\text{C}$, 48 ore), pH-ul mediului este ajustat la 7,5, după care urmează o nouă etapă de tratament hidrotermal la $100\text{ }^\circ\text{C}$, timp de 72 de ore (Wu și colab., 2004; Ungureanu și colab., 2012). Toate aceste metode permit încorporarea în structura materialelor SBA-15 a unei cantități mai ridicate de aluminiu, dar proporția de aluminiu în configurație non-tetraedrică este importantă.

Această problemă a putut fi rezolvată în bună măsură prin utilizarea metodelor de aluminare "post-sinteză", în care grupările silanol prezente pe pereții mezoporelor silicei SBA-15 reacționează cu diferiți precursori de aluminiu, cum ar fi: hexafluoroaluminat de amoniu (Kao și colab., 2005), alchil-aluminiu (Sumiya și colab., 2001; Li și colab., 2006), AlCl_3 , izopropoxid de Al sau aluminat de Na (Luan și colab., 1999). Kao și colab. (2005) au realizat aluminarea silicei SBA-15 la temperatură ambiantă, în mediu bazic apos, folosind $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ca sursă de aluminiu. Conform autorilor, în mediu bazic se formează speciile $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, care vor substitui atomii Si din silicea mezoporoasă. Analizele de rezonanță magnetică nucleară cu rotație la unghiul magic (RMN MAS ^{27}Al) au indicat faptul că atomii de aluminiu pot fi încorporați ca specii tetraedice în rețea chiar și la rapoarte mici ($\text{Si/Al} = 5$). Sumiya și colab.

(2001) au folosit trimetilalumiul într-un proces de aluminare realizat la temperatură ambiantă, într-un solvent organic. Alumiul poate fi introdus ușor în rețea, dar o bună parte a acestuia iese din structură prin calcinare.

Într-un studiu foarte interesant de aluminare post-sinteză a silicei SBA-15, Luan și colab. (1999) au comparat trei metode diferite de lucru: (i) reacția cu AlCl_3 în etanol anhidru, (ii) reacția cu izopropoxid de aluminiu în hexan anhidru și (iii) reacția cu aluminat de sodiu în mediu apos. Analizele efectuate pe materialele calcinate au arătat că structura mezoporoasă este doar foarte puțin afectată iar alumiul este prezent în compoziția solidelor în rapoarte $\text{Si}/\text{Al} = 10\div 40$. Inserția alumiului în rețeaua silicei depinde de metoda de preparare. Astfel, pentru materialele obținute utilizând primele două metode, în probele cu un raport $\text{Si}/\text{Al} = 20$, alumiul este prezent atât în forma tetraedrică (caracterizată prin deplasarea RMN ^{27}Al de la cca. 50 ppm, figura I.5a,b), cât și extra-rețea (semnalul RMN la 0 ppm). Pentru același raport Si/Al , în cazul folosirii aluminatului de sodiu, alumiul este exclusiv în forma tetraedrică (figura I.5c). Mai mult, această probă, ce conține cationi Na^+ pentru compensarea sarcinilor electrice ale rețelei, a dovedit o capacitate ridicată de schimb ionic (Luan și colab., 1999).

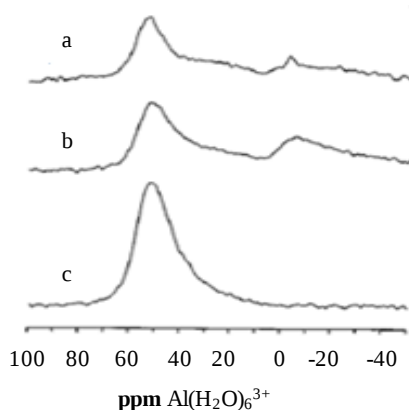
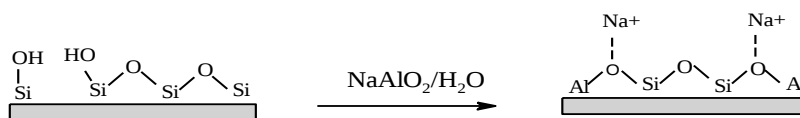


Figura I.5. Spectre RMN ^{27}Al pentru materialele Al-SBA-15 ($\text{Si}/\text{Al} = 20$) obținute prin tratament post-sinteză cu AlCl_3 (a), izopropoxid de Al (b), aluminat de sodiu (c) (Luan și colab., 1999)

Prin spectroscopie RMN de ^{29}Si s-a dovedit că atomii de aluminiu au fost grefați pe suprafața silicei, prin reacții între grupele silanol și speciile de aluminiu (Schema I.1).



Schema I.1. Aluminarea silicei cu NaAlO_2

Eficacitatea metodei de aluminare prin utilizarea aluminatului de sodiu în condițiile propuse de Luan și colab. (1999), ne-a determinat să adoptăm această tehnică pentru studiile

efectuate în cadrul acestei teze, așa cum se va vedea în partea experimentală. Ioni de sodiu vor facilita procesul de schimb ionic cu amoniu și nichel, pentru obținerea catalizatorilor de oligomerizare.

În ultimii ani au apărut numeroase publicații legate de folosirea materialelor de tip Al-SBA-15 pentru prepararea de catalizatori eterogeni mezoporoși pentru diferite aplicații. Ele au fost folosite ca atare pentru proprietățile lor acide, în reacții precum: esterificare, alchilare, izomerizare, deshidratare. De asemenea, aceste materiale au servit drept suport pentru elaborarea catalizatorilor conținând metale, oxizi, sulfuri sau funcțiuni organice. În Tabelul I.3 sunt incluse câteva exemple de sisteme și aplicații catalitice bazate pe Al-SBA-15.

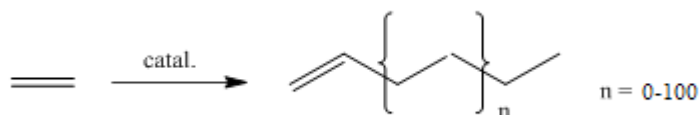
Tabelul I.3. Exemple de catalizatori și aplicații catalitice bazate pe Al-SBA-15

Catalizatori	Reacții catalitice	Bibliografie
Al-SBA-15	Transesterificare ulei vegetal	Jimenez-Morales (2011)
Al-SBA-15	Esterificare acid stearic cu trietanolamină	Jiang (2012)
Al-SBA-15	Izomerizare epoxid, alchilare fenol	Ungureanu (2012)
Al-SBA-15	Esterificare și acetalizare glicerină	Gonzalez-Arellano (2014)
Al-SBA-15	Deshidratare fructoză	Lucas (2013)
Al-SBA-15	Alchilare Friedel-Crafts	Li (2013)
NiMo/Al-SBA-15	Hidrodeshidratare	Gao (2015)
NiW/Al-SBA-15	Hidrodeshidratare	Li (2012)
Pt/Al-SBA-15	Hidrocraclare	Seo (2015)
Pt/Al-SBA-15	Hidrodeshidratare	Yu (2015)
Pd/Al-SBA-15	Hidrogenare/esterificare furfural-acid acetic	Yu (2011)
Ni/Al-SBA-15	Hidrodeshidratare polimeri	Escola (2014)
Ni-Al-SBA-15	Oligomerizare etilenă	Lin (2014)
Ru/Al-SBA-15	Sinteză Fischer-Tropsch	Chen (2014)
Rh/Al-SBA-15	Hidrogenare stiren	Boutros (2011)
Cr/Al-SBA-15	Polimerizare etilenă	Ahmadi (2013)
ZnO/Al-SBA-15	Condensare Knöevenagel	Mahmoudi (2014)
MnO _x /Al-SBA-15	Reducere selectivă a NO _x cu NH ₃	Huang (2013)
CrO _x /Al-SBA-15	Dehidrogenare propan	Michorczyk (2011)
Prolina/Al-SBA-15	Condensare Knöevenagel/Henry/aldolică	Guan (2014)
NH ₂ -Al-SBA-15	Condensare Knöevenagel/Henry	Wang (2012)
Rh-difosfina/Al-SBA-15	Hidrogenare enantioselectivă	Crosman (2005)

I.2. OLIGOMERIZAREA ETILENEI ÎN CATALIZA ETEROGENĂ

I.2.1. Oligomerizarea etilenei – generalități

Reacția de oligomerizare a etilenei constă în formarea unei alchene cu catenă lungă, cu un număr de unități monomere n cuprins între 2 și 100 (schema I.2). Dacă $n = 2$ vorbim de o reacție de dimerizare, iar dacă $n > 100$, vorbim de o reacție de polimerizare.



Schema I.2. Reacția de oligomerizare a etilenei

Moleculele cele mai interesante rezultate din oligomerizarea etilenei sunt cele cu $n \leq 16$. Aceste alchene sunt componente ale materialelor plastice (C4-C6 în copolimerizare), plastifiantilor (C6-C10 prin hidroformilare), lubrifianților (C10-C12 prin oligomerizare) și surfactanților (C12-C16 prin arilare/sulfonare). De asemenea, oligomerii etilenei sunt folosiți pentru obținerea altor produse importante, cum ar fi propilena, alcoolii, aminele și acizii.

Oligomerizarea etilenei nu poate fi efectuată decât în prezența catalizatorilor, care pot fi omogeni sau eterogeni. Selectivitatea procesului depinde mult de tipul catalizatorului folosit și de condițiile de operare. Aplicațiile comerciale de oligomerizare a etilenei (destinate obținerii olefinelor cu catenă lungă) sunt bazate pe catalizatori omogeni, cum ar fi trietilaluminiiu (Chevron și Ethyl) și complecși cu Ni (Shell) (Skupinska, 1991; Al-Jarallah și colab., 1992; Kooppl și Alt, 2000; Bianchini și colab., 2006; Cornils și Herrmann, 2006; Keim, 2013) în solvenți organici. În ultimele decenii au fost descoperiți noi catalizatori omogeni eficienți, cum ar fi complecșii cu nichel, titan, zirconiu, crom, cobalt și fier (Keim și colab., 1978, 1979, 1983; Small și colab., 1998; Britovsek și colab., 1998; Svejda și colab., 1999; Ittel și colab., 2000; Gibson și Spitzmesser, 2003; Janiak, 2006; Bianchini și colab., 2006; McGuinness, 2008; Sun și colab., 2008).

Dacă se consideră principiile chimiei durabile/verzi (proces fără solvent, catalizator reciclabil, separare ușoară a produșilor de reacție și a catalizatorului, etc.), cataliza eterogenă este fără îndoială o alternativă logică și necesară la metodele tradiționale. În consecință, eforturi de cercetare semnificative au fost direcționate către dezvoltarea de procese eterogene pentru oligomerizarea etilenei. Trei clase principale de catalizatori solizi au fost raportate: (i)

acizii solizi (Derouane și colab., 1986; Bessell și Seddon, 1987; Heveling și colab., 1988; O'Connor și Kojima, 1990; Yamamura și colab., 1994; Sanati și colab., 1999; Borges și colab., 2007); (ii) complecși de nichel imobilizați pe polimeri și oxizi (Peukert și Keim, 1984; Nesterov și Zakharov, 1991; Braca și colab., 1992, 1995; Preishuber-Plulgl și Brookhart, 2002), și (iii) nichel depus pe materiale poroase anorganice (Bailey și Reid, 1952; Bonneviot și colab., 1983; Elev și colab., 1984; Espinoza și colab., 1987; Nkosi și colab., 1997; Zhang și colab., 1997; Cai, 1999; Hulea și Fajula, 2004).

Catalizatorii acizi, cum ar fi acidul fosforic pe suport, zeoliții, alumino-silicea și rășinile sulfonice macroporoase demonstrează potențial ridicat pentru oligomerizarea olefinelor cu cel puțin 3 atomi de carbon (C3+). Pe acești catalizatori, în particular la temperatură moderată, viteza de oligomerizare a etilenei este mult mai mică comparativ cu cea a altor olefine (Sanati și colab., 1999). Oligomerizarea etilenei poate fi efectuată însă la temperaturi ridicate (> 400 °C), în particular pe zeoliți (Derouane și colab., 1986; Bessell și Seddon, 1987; Heveling și colab., 1988; O'Connor și Kojima, 1990; Yamamura și colab., 1994; Borges și colab., 2007). În aceste condiții, pe lângă oligomerizare, au loc reacții secundare (izomerizarea, disproporționarea, cracarea, aromatizarea) ce conduc la un spectru larg de produse și la formarea unor cantități mari de cocs pe suprafața catalizatorilor.

Catalizatorii solizi obținuți prin ancorarea compușilor organometalici cu nichel pe matrici polimerice sunt, în general, mai puțin activi și mai puțin stabili în comparație cu cei omogeni. În plus, adesea produsul constă din amestecuri oligomeri-polimeri (Peuckert și Keim, 1984; Keim, 1989, 1990; Nesterov și colab., 1991; Braca și colab., 1995; Raspolli Galletti și colab., 1996). În mod similar, când complecșii de nichel au fost imobilizați pe suporturi anorganice (SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), în oligomerizarea etilenei a fost obținută o activitate/selectivitate slabă și o stabilitate redusă a catalizatorului (Matt și colab., 1995). Mai recent, Rossetto și colab. (2013) au raportat că Ni- β -diimina/silice este un catalizator activ în oligomerizarea etilenei, dar este mai puțin activ decât analogi omogeni. de Souza și colab. (2006, 2010) au arătat că $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_6)_2$ depus pe silicea mezoporoasă MCM-41 este foarte activ în dimerizarea și trimerizarea etilenei în prezență de AlEt_3 .

Cât privește materialele poroase anorganice pe bază de Ni, acestea prezintă proprietăți foarte interesante în oligomerizarea etilenei, în special în condiții blânde de operare. În literatură au fost raportate informații despre materiale microporoase sau mezoporoase, ce conțin specii de nichel depuse (NiO , NiSO_4) sau Ni ionic, obținute prin schimb ionic pe diferite matrici (Finiels și colab., 2014). O sinteză a informațiilor de literatură referitoare la aceste materiale catalitice este prezentată mai jos.

I.2.2. Catalizatori eterogeni cu nichel pentru oligomerizarea etilenei

I.2.2.1. NiO și NiSO₄ depuse pe suporturi minerale

Primii catalizatori minerali pe bază de Ni folosiți în oligomerizarea etilenei au fost de tip NiO depus pe kieselgurh (Morikawa, 1938). Aceste materiale sunt capabile să catalizeze dimerizarea etilenei chiar și la temperatura camerei. Bailey și Reid de la Phillips Petroleum Company au arătat mai târziu că NiO depus pe gelul de silice este activ la temperaturi cuprinse între 0–150 °C (Bailey și Reid, 1952). Ei au sugerat însă că prezența aluminei în suport este necesară pentru a asigura proprietățile catalizatorului. În plus, doar catalizatorii activați în atmosferă oxidantă la 400-500 °C erau capabili să catalizeze oligomerizarea etilenei, pentru a forma dimeri, trimeri și tetrameri. Ozaki și Shiba (Shiba și Ozaki, 1953; Ozaki, 1954) și ulterior Uchida și Imai (Uchida și Imai, 1962, 1965) au arătat că NiO/SiO₂ este un catalizator eficient pentru dimerizarea etilenei la temperatura camerei. Mecanismul reacției a fost investigat de Kimura și colab. (1970) prin mijloace de captare a deuteriului.

Într-o serie de studii s-a arătat că suportul joacă un rol major în oligomerizarea etilenei cu NiO. Astfel, Matsuda și colab. au raportat că doar NiO depus pe alumină și/sau silice acidă prezintă activitate pentru dimerizarea etilenei (Matsuda și colab., 1979). Alumino-silicea a fost găsită a fi un suport excelent pentru NiO (Hogan și colab., 1955; Eidus și colab., 1960, 1960; Glockner și Bernett, 1970; Lapidus și colab., 1974, 1976; Wendt și colab., 1980; Kiessling și Froment, 1991). În plus, cantitatea de alumină în suport influențează comportamentul catalizatorului (Lapidus și colab., 1974, 1976).

Alți oxizi au fost utilizați ca suporturi eficiente pentru NiO: γ -Al₂O₃ (Elev și colab., 1984), silice dopată cu titaniu (Aufdembrink și Skillman, 1994) și B₂O₃-Al₂O₃ (Lavrenov și colab., 2010). Într-o serie de studii, Sohn și colab. au investigat dimerizarea etilenei la temperatura camerei în prezența NiO depus pe materiale precum TiO₂ și Al₂O₃-TiO₂ modificați cu WO₃ (Sohn și Han, 2006; Pae și Sohn, 2007), ZrO₂ și La₂O₃-ZrO₂ modificați cu WO₃ (Sohn și Shin, 1996; Sohn și Lee, 1997; Sohn și colab., 2007), ZrO₂ modificat cu MoO₃ (Sohn și colab., 2007), TiO₂ și ZrO₂ tratați cu H₂SO₄ (Sohn și Kim, 1986; Sohn și colab., 1995), TiO₂ modificat cu H₂SO₄, H₃PO₄, H₃BO₃ și H₂SeO₄ (Sohn, 2004). Activitatea catalitică a acestor materiale a fost evaluată în relație cu tăria și densitatea locurilor acide sau cu stabilitatea lor termică.

NiSO₄/suport este, de asemenea, un catalizator eterogen important pe bază de Ni pentru oligomerizarea etilenei. De obicei, acești catalizatori au fost preparați prin impregnare cu sulfat de nichel pe diferite suporturi ca γ -Al₂O₃ (Cai și colab., 1993; Preishuber-Plulgl și

Brookhart, 2002; Sohn și colab., 2002; Davydov și colab., 2002; Sohn și Park, 2003), $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Sohn și colab., 2002), ZrO_2 (Sohn și Park, 1999), Fe_2O_3 (Pae și Sohn, 2007), $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Sohn și Lim, 2006), $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (Pae și colab., 2006), $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (Pae și colab., 2005). Activitatea lor catalitică depinde puternic de aciditatea suprafețelor.

1.2.2.2. Materiale schimbate cu Ni^{2+}

Pentru a obține catalizatori cu centre catalitice izolate de Ni, diferite suporturi microporoase și mezoporoase au fost schimbate cu ioni Ni^{2+} . Zeoliții schimbați cu Ni s-au dovedit a fi catalizatori buni pentru oligomerizarea etilenei, dar un dezavantaj major este dezactivarea lor rapidă. Într-adevăr, caracterul microporos al acestor materiale generează limitări de difuzie intracristalină, ce conduc la o acumulare rapidă de oligomeri în micropori. Pentru a depăși această problemă s-au propus catalizatori cu porii mai largi, cum ar fi alumina-sulfată schimbată cu Ni, alumino-silicea amorfă schimbată cu Ni și materiale mezostructurate schimbate cu Ni.

1.2.2.2.1. Zeoliții schimbați cu Ni^{2+}

Faujaziții X și Y schimbați cu Ni au fost primii zeoliți utilizați ca și catalizatori pentru dimerizarea și oligomerizarea etilenei. Cercetătorii ruși au găsit că aceste materiale, cu centre de Ni foarte bine dispersate, sunt mult mai active decât NiO/SiO_2 și au sugerat că centrele active sunt constituite din ionii de Ni^{2+} conectați la rețeaua zeolitului prin forțe electrostatice (Eidus și colab., 1960, 1968; Lapidus și colab., 1971). Conversia selectivă a etilenei în dimeri pe faujaziții cu Ni, la temperatură și presiune mică a fost studiată de către diverse grupuri de cercetare în scopul de a examina fie natura centrelor active, fie cineticile de reacție (Yashima și colab., 1975; Bonneviot și colab., 1983; Elev și colab., 1984; Ng și Creaser, 1992, 1994; Sohn și Park, 2001).

Oligomerizarea etilenei pe zeoliți realizată în condiții mult mai severe conduce la hidrocarburi cu masă molară mai mare. De exemplu, cu zeolitul Ni-Beta, la 120 °C și 35 bari, principalele produse au fost oligomerii C6-C10 (Martinez și colab., 2013). Heveling și colab. au raportat că oligomerizarea etilenei pe catalizatorii Ni-Y la temperatură mai mare de 300 °C poate fi direcționată către produșii din gama Diesel-ului (C12-C18) (Heveling și colab., 1988). Mai recent Lallemand și colab. au comparat zeoliții ce conțin Ni și care prezintă topologii diverse și diferite dimensiuni ale porilor. Ei au arătat că materialele ce au cavități largi (de exemplu, zeolitul Y dealuminat cu Ni) (Lallemand și colab., 2006, 2008) sau

mezopori (de exemplu, Ni-MCM-36) (Lallemand și colab., 2008) sunt catalizatori mult mai activi și stabili decât zeoliții microporoși Ni-Y și respectiv Ni-MCM-22.

I.2.2.2.2. Alumino-silicați schimbați cu Ni^{2+}

Activitatea de oligomerizare a catalizatorilor preparați prin schimb ionic cu Ni^{2+} pe suporturile de tip aluminosilicat a fost prima dată prezentată de Lapidus și colab. în anii 1970 (Lapidus și colab., 1974, 1976). Comportamentul catalitic a fost legat de cantitatea de centre acide prezente (de exemplu, conținutul de alumină) din suport. O serie de studii concentrate pe acești catalizatori au fost mai târziu realizate de grupul lui Nicolaidēs. În scopul de a optimiza formula catalizatorului și procesul de oligomerizare, ei au studiat efectul tăriei acide a suportului (Espinoza și colab., 1987; Heveling și Nicolaidēs, 2006), parametrii reacției de oligomerizare (Espinoza și colab., 1987; Heveling și colab., 1988), compoziția și textura catalizatorului (Nicolaidēs și colab., 2003) și concentrația de nichel (Heveling și colab., 1988; Espinoza și colab., 1987), în testele de laborator efectuate fie în reactor în pat fix, fie în reactor „batch” (Heydenrych și colab., 2001). Într-un studiu mai recent, Toch și colab. (2015) au folosit un catalizator Ni-Al₂O₃-SiO₂ pentru măsurători cinetice de oligomerizare.

I.2.2.2.3. Materiale mezostructurate cu Ni^{2+}

Hartmann și colab. au arătat că Ni-MCM-41 și Ni-AlMCM-41 prezintă potențial catalitic pentru dimerizarea etilenei (Hartmann și colab., 1996). După 24 ore de reacție, într-un reactor static în fază gazoasă conversia etilenei a fost de aproximativ 5%. Mai recent, într-o serie de studii detaliate, grupul de la Montpellier a arătat că materialele mezostructurate schimbate cu Ni, cu un bun control al texturii și al concentrației în Ni/centre acide, prezintă proprietăți foarte interesante de cataliză pentru oligomerizarea etilenei (Hulea și Fajula, 2004; Lallemand și colab., 2007, 2009, 2011; Lacarriere și colab., 2012). Astfel, catalizatorii cu topologii Ni-AlMCM-41 și Ni-AlMCM-48 activează eficient etilena în procesul de oligomerizare realizat în autoclavă (în mod discontinuu sau continuu – CSTR (reactor tanc cu agitare continuă)), în condiții blânde de reacție. Metoda generală utilizată pentru prepararea acestor catalizatori începe cu sinteza materialelor mezostructurate ce conțin Al (sinteză directă), urmată de un schimb ionic (succesiv, cu amoniu și nichel) și de un tratament termic la 550 °C (figura I.6).

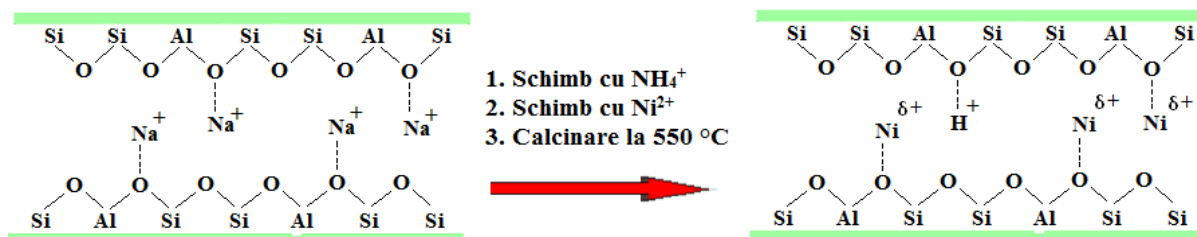


Figura I.6. Protocolul general pentru prepararea materialelor mezoporoase ce conțin Ni (Lallemand și colab., 2009)

Lin și colab. (2014) au raportat sinteza directă a materialelor Ni- AlSBA-15 , urmată de calcinare la $450\text{ }^\circ\text{C}$. Aceste materiale sunt catalizatori eficienți pentru oligomerizarea etilenei realizată în reactor dinamic, în pat fix.

I.2.2.2.4. Alumina sulfatată schimbată cu Ni^{2+}

Zhang și colab. au studiat oligomerizarea etilenei pe un catalizator preparat prin schimb ionic cu Ni^{2+} pe un suport de tip alumină sulfatată (Zhang și colab., 1997; Zhang și Dalla Lana, 1997). Într-un reactor CSTR, la temperatură și presiune mici, un catalizator cu 1,7% Ni prezintă activitate și stabilitate mari față de dezactivare. Natura centrelor catalitice active într-un astfel de catalizator a fost investigată de Davydov și colab. (2002) prin analizele de spectroscopie FTIR a CO adsorbit.

I.2.2.3. Centre catalitice active în oligomerizarea etilenei

În general, proprietățile catalitice ale materialelor ce conțin nichel depind mult de starea de oxidare a metalului. De exemplu, pentru hidrogenarea compușilor organici nesaturați sunt necesare centre catalitice de tip Ni^0 (Rase, 2000). Pe de altă parte, există reacții catalitice, cum ar fi conversia metanolului la etan (Kazansky și colab., 1983), reducerea selectivă a NO_x (Li și Armor, 1993; Witzel și colab., 1994; Mosqueda-Jiménez și colab., 2003) sau oligomerizarea olefinelor inferioare (Kermarec și colab., 1982; Bonneviot și colab., 1983; Chauvin și colab., 1988; Heveling și colab., 1991; Cai și colab., 1993; Hartmann și colab., 1996; Zhang și colab., 1997; Heydenrych și colab., 2001; Davydov și colab., 2002) pentru care s-a arătat că ionii de nichel joacă rolul de centre active.

În cazul reacției de oligomerizare a etilenei catalizată de materiale pe bază de nichel, diferite opinii au fost exprimate referitoare la starea de oxidare a nichelului (Tabelul I.4). Pentru catalizatorii depuși $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, s-a sugerat că ionii Ni^{2+} izolați în asociere cu ionii Al^{3+} sunt centrele active (Wendt și colab., 1980; Lapidus și colab., 1974, 1976). Într-un studiu recent, Martinez și colab. au propus cationii de Ni^{2+} în poziții de schimb în zeolitul Ni-

Beta ca centre active (Martinez și colab., 2013). Alți autori consideră că pentru Ni-Y, Ni⁰ foarte dispersat este centrul catalitic pentru oligomerizarea etilenei (Yashima și colab., 1975).

Tabelul I.4. Natura centrelor active în catalizatorii pe bază de Ni pentru oligomerizarea etilenei

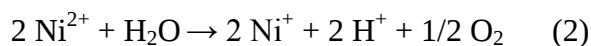
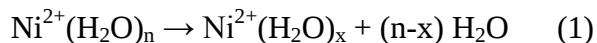
Catalizator	Tratamentul catalizatorului	Centre catalitice	Metoda de caracterizare	Bibliografie
NiO/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Termic	Ni ²⁺ și Al ³⁺	ESCA, UV-Vis	Wendt (1980)
Ni-Beta	Termic	Ni ²⁺	FTIR/CO/C ₂ H ₄	Martinez (2013)
Ni-Y	Termic	Ni ⁰	ESR	Yashima (1975)
NiO/SiO ₂	Termic, fotochimic	Ni de valență redusă /centre acide	analiza de deuteriu	Kimura (1970)
NiO/γ-Al ₂ O ₃	Termic, fotochimic	Ni de valență redusă	EPR	Elev (1984)
Ni-X	Termic	Ni ⁺	ESR	Bonneviot (1983)
Ni-clinoptilolit	Termic	Ni ⁺	ESR	Choo (1999)
Ni-SAPO	H ₂ ;termic/fotochimic	Ni ⁺	EPR	Hartmann (1996)
Ni-CaY	Termic	Ni ⁺	ESR	Elev (1984)
NiSO ₄ /Al ₂ O ₃	Termic	Ni ⁺	ESR	Prakash (1996)
NiSO ₄ /Al ₂ O ₃	Termic, reducere/CO	Ni ⁺	FTIR/CO	Cai (1993)
NiSO ₄ /Al ₂ O ₃	Termic	Ni ⁺ și centre acide	FTIR/CO, XPS	Davydov (2002)
NiSO ₄ /Al ₂ O ₃	Termic	Ni ⁺ și centre acide	FTIR/CO	Sohn (2002, 2003)
NiSO ₄ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Termic	Ni ⁺ și centre acide	FTIR/CO	Sohn (2002)
Ni-MCM-41	Termic	Ni ⁺ și Ni ²⁺ deshidratat	FTIR/CO	Lallemand (2009)

Cele mai multe argumente sunt însă în favoarea ionilor de nichel cu valență mică, în special Ni⁺. De exemplu, a fost stabilită o relație liniară între vitezele de conversie ale etilenei și concentrațiile de Ni⁺ în catalizator (Schmidt și colab., 1979; Bonneviot și colab., 1983; Elev și colab., 1984). În plus, s-a observat că viteza reacției descrește când Ni⁺ este redus la Ni⁰.

Ni⁺ nu este o stare de oxidare obișnuită a nichelului, dar poate fi produsă prin reducerea ionilor de Ni²⁺ prezenți pe diverse materiale micro- și mezoporoase. În acord cu datele din literatură (Kasai și colab., 1978; Prakash și colab., 1996) doar ionii de Ni²⁺ izolați sunt capabili a fi parțial reduși la Ni⁺. Acest comportament poate fi corelat cu rezultatele de oligomerizare. De exemplu, utilizând atât Ni-MCM-41 impregnată cât și schimbată ionic, Lacarriere și colab. au arătat că centrele catalitice pentru oligomerizarea etilenei sunt cationii de nichel în poziții de schimb și că speciile de oxid de nichel sunt, cel mai probabil, inactive în această reacție (Lacarriere și colab., 2012). O concluzie similară a fost raportată pentru

NiO/B₂O₃-Al₂O₃ (Lavrenov și colab., 2010), Ni-Beta (Martinez și colab., 2013) și aluminosilicea amorfă cu Ni (Heveling și colab., 1988).

În general, formarea ionilor de Ni este foarte sensibilă la metodele și condițiile de reducere, precum și la natura suportului (Kermarec și colab., 1982; Elev și colab., 1984; Michalik și colab., 1984; Zhang și colab., 1997). Diferite metode au fost utilizate pentru transformarea Ni²⁺ în Ni⁺: reducere cu vapori de Na sau Cs, iradierea cu radiație γ la -196 °C, foto-reducerea cu lumină ultravioletă la -196 °C în hidrogen, reducere cu hidrogen molecular, CO și hidrocarburi. Deshidratarea în mediu uscat, la temperaturi ridicate este o procedură foarte simplă și a fost utilizată, de obicei, în studiile de oligomerizare. S-a sugerat că formarea cationilor Ni⁺ în timpul tratamentului termic are loc printr-un mecanism de deshidratare (Kasai și colab., 1978; Azuma și Kevan, 1995; Mosqueda-Jiménez și colab., 2003). În aluminosilicații micro- și mezoporoși schimbați cu Ni, ionii de nichel sunt prezenți în starea de oxidare +2, înconjurați de n molecule de H₂O ca liganzi ($n \leq 6$) (Dooyhee și colab., 1991; Rotzinger, 1996). Când temperatura este crescută, liganzii sunt îndepărtați (Braca și colab., 1995; Gayubo și colab., 2010) (ecuația 1) și apa îndepărtată reduce Ni²⁺ la Ni⁺ (ecuația 2) (Kasai și colab., 1978; Azuma și Kevan, 1995; Mosqueda-Jiménez și colab., 2003):



Natura ionilor de Ni a fost studiată prin diferite tehnici, cum ar fi analiza deuteriului, rezonanța electronică paramagnetică/de spin (EPR/ESR) sau spectroscopia IR a moleculelor sondă. De exemplu, Kimura și colab. (1970) au investigat mecanismul dimerizării etilenei în prezența NiO/SiO₂ prin mijloacele de urmărire a deuteriului. Ei au sugerat că centrele active sunt compuse din nichel de valență joasă și o funcție acidă. Elev și colab. (1984) au lucrat cu NiO/ γ -Al₂O₃ activat prin termo- și fotoreducere cu hidrogen. Măsurătorile EPR asupra probelor reduse au indicat prezența nichelului de valență redusă. Bonneviot și colab. (1983) au studiat dimerizarea etilenei pe zeolitul X schimbat cu Ni. Cu ajutorul spectroscopiei EPR, ei au arătat că ionii Ni²⁺ pot fi reduși la Ni⁺ prin tratament termic sau fototermic. Ionii Ni⁺ sunt capabili să formeze complecși cu moleculele de olefine și astfel catalizatorul devine foarte activ chiar la temperatura camerei.

Choo și colab. au investigat formarea nichelului monovalent în diferiți zeoliți cu Ni, folosind spectroscopia ESR (Choo și colab., 2001; Choo și Kevan, 2001). Ei au arătat că Ni²⁺ poate fi redus atât pe cale termică, cât și cu hidrogen. În cazul clinoptilolitului, ionii Ni⁺ pot fi obținuți prin reducerea directă a Ni²⁺ de către etilenă la temperaturi mai mari de 100 °C (Choo

și colab., 1999). Cu acest catalizator, conversia maximă a etilenei la *n*-butene a fost la o temperatură de reacție de 350 °C. Această temperatură corespunde celei mai mari intensități ESR a speciilor Ni^+ .

Speciile Ni^+ au fost puse în evidență prin ESR și de alte echipe de cercetare, pentru catalizatorii activi de oligomerizare, cum ar fi Ni-SAPO (Hartmann și Kevan, 1996), Ni-CaY prereduși (Elev și colab., 1984) și $\text{NiSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Cai și colab., 1993). Pentru ultimul catalizator, Cai și colab. au arătat că Ni^+ este format prin reducerea parțială a Ni^{2+} cu etilenă. Reducerea Ni^{2+} la Ni^+ în $\text{NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a fost, de asemenea, realizată prin evacuare la 600 °C (Prakash și Kevan, 1996).

Spectroscopia IR a CO adsorbit este considerată a fi una dintre cele mai adecvate tehnici pentru a examina natura speciilor de Ni deoarece aceasta permite detecția simultană a Ni^{2+} , Ni^+ și Ni^0 (Kasai și colab., 1978; Kermarec și colab., 1982; Penkova și colab., 2007). În acord cu datele din literatură, vibrații caracteristice ale legăturii C-O după adsorbția pe Ni apar în domenii de numere de undă distincte: 2220-2180 cm^{-1} pentru Ni^{2+} -CO, între 2160 și 2110 cm^{-1} pentru Ni^+ -CO și sub 2100 cm^{-1} pentru Ni^0 -CO. Această tehnică a fost utilizată pentru a examina natura centrelor active în alumina sulfată ce conține Ni (Sohn și colab., 2002; Davydov și colab., 2002), Ni-Y, Ni-MCM-41 (Lallemand și colab., 2009) și zeolitul Ni-Beta (Martinez și colab., 2013). Davydov și colab. (2002) propun speciile Ni^+ izolate ca centre active în procesul de oligomerizare. Sohn și colab. (2002) au sugerat că centrele active responsabile pentru dimerizarea etilenei pot fi generate prin tratament termic la temperatură mare și constau din Ni^+ și un centru acid. Într-un studiu detaliat, Lallemand și colab. (2009) au utilizat spectroscopia IR pentru a evalua efectul tratamentului termic asupra stării de oxidare a nichelului în Ni-Y și Ni-MCM-41. S-a stabilit că în timpul activării termice în atmosferă inertă ionii Ni^{2+} au fost deshidratați și/sau reduși la ionii Ni^+ . Reducerea termică a Ni^{2+} la Ni^+ a fost eficientă în Ni-Y (figura I.7), dar a fost doar parțială în Ni-MCM-41. S-a constatat, de asemenea, că activitatea în oligomerizarea etilenei realizată în modul „batch”, la 150 °C, crește puternic când temperatura de activare a catalizatorului a crescut de la 200 °C la 550 °C. Pe baza măsurărilor catalitice și spectrale, autorii au sugerat că atât Ni^+ cât și speciile de Ni^{2+} deshidratate, în catalizatorul Ni-MCM-41, sunt adevăratele centre catalitice în oligomerizarea etilenei.

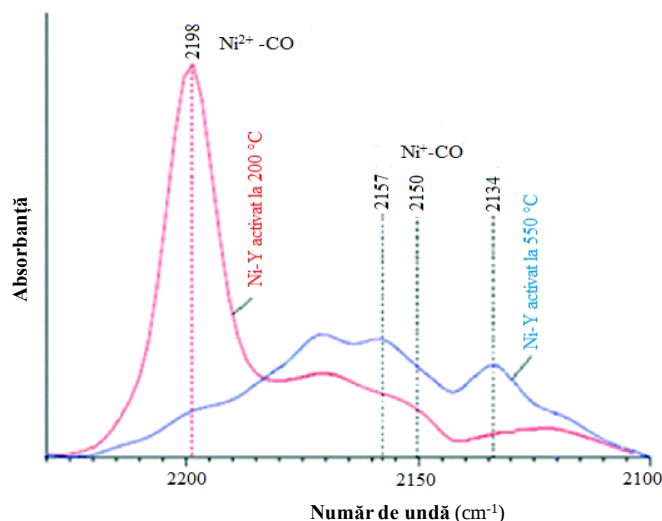


Figura I.7. Spectre DRIFT corespunzătoare pentru CO adsorbit pe Ni-Y și degazat la 200 °C și 550 °C (Lallemand și colab., 2009)

De reținut, în majoritatea studiilor publicate, pentru a obține catalizatori eficienți pentru oligomerizare, materialele pe bază de Ni au fost termoactivate înainte de reacție la temperaturi mai mari de 500 °C.

1.2.2.4. Procese catalitice de oligomerizare

1.2.2.4.1. Catalizatori și rezultate

Oligomerizarea etilenei pe catalizatorii pe bază de Ni a fost efectuată pe un interval larg de temperaturi (de la 20 °C la 360 °C) și presiuni (de la 0,4 la 40 bari), în reactoare dinamice, statice sau „batch”. Condițiile de reacție, precum și proprietățile catalizatorului au un efect puternic asupra activității/productivității și distribuției oligomerilor (Tabelul I.5). Oxizii de nichel depuși pe suporturi sunt catalizatori slabi pentru oligomerizarea etilenei: productivitate mică ($3,5 \text{ g}_{\text{oligomer}}/\text{g}_{\text{catalizator}} \times \text{h}$), iar valorile frecvenței de lucru (TOF) au variat între 5 și 33 h^{-1} . Rezultate mai bune au fost obținute cu alumina schimbată cu Ni: productivitate de până la $11,5 \text{ g/g} \times \text{h}$ și TOF până la 1500 h^{-1} . Materialele microporoase ce conțin Ni (Ni-Y, Ni-Beta, Ni-MCM-22) prezintă activitate moderată, dar solidele ce conțin atât micropori cât și mezopori, de exemplu Ni-Y (Si/Al = 30) și Ni-MCM-36 au un comportament superior, cu valori TOF de 10500 h^{-1} , respectiv 16000 h^{-1} . Cei mai buni catalizatori au fost materialele mezoporoase schimbate cu Ni ce au topologie MCM-41 și MCM-48. În modul „batch”, la 150 °C și 35 bari de etilenă, au fost raportate productivități între 110 și $158 \text{ g/g} \times \text{h}$ și valori TOF între 15700 și 47380 h^{-1} (Lallemand și colab., 2007; Lacarriere și colab., 2012).

Tabelul I.5. Performanțele catalitice ale materialelor cu Ni pentru oligomerizarea etilenei

Catalizator	Ni (%)	Modul de reacție	T (°C)	P (bari)	Activitate (g/g×h) ^a	TOF (h ⁻¹) ^b	Oligomeri				Referință
							C4	C6	C8	C10+	
NiO/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	3,9	Flux	275	1,0	X ^c	n.i. ^d	81,8	16	1,7	0,5	Lapidus, 1974
	7,8	Flux	275	1,0	X ^e	n.i.	83,9	12,5	1,8	1,8	Lapidus, 1974
NiO-ZrO ₂ /WO ₃	18	Static	20	0,4 ^f	2,8	32,6	100	-	-	-	Sohn, 1996, 1997
NiO-ZrO ₂ /MoO ₃	3,9	Static	20	0,4 ^f	0,4	21,5	100	-	-	-	Sohn, 2007
NiO/Al ₂ O ₂ -TiO ₂ WO ₃	15,6	Static	20	0,4 ^f	0,9	12,1	100	-	-	-	Pae, 2007
NiO-ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻	18	Static	20	0,4 ^f	0,7	8,1	100	-	-	-	Sohn, 2004
NiO-TiO ₂ /SO ₄ ²⁻	36,5	Static	20	0,4 ^f	0,9	5,2	100	-	-	-	Sohn, 1986
NiO/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	4	Flux	40	20,7	0,325 ^g		50	16	31	21	Hogan, 1955
NiO/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	3,6	Batch	150	28	3,2	187	85,4	9,6	2,3	2,7	Glockner, 1970
NiO/SiO ₂ -TiO ₂	n.i.	Batch	150	11-28	3,2		13,2	20,7	16,7	49,4	Aufdembri nk, 1994
NiO/B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	3,0	Flux	200	10	0,33	23,1	73,8	20,2	5,1	0,9	Lavrenov, 2010
	3,0	Flux	200	40	n.i.		10	10	25	55	
Ni-NaY	5,6	Flux	70	41	0,4	15	67,3	32,7	-	-	Ng, 1994
Ni-Y	5,6	Flux	60	28	0,3	11,2	67	13	5,5	14,5	Ng, 1992
Ni-NaY (Si/Al=2,8)	3,7	Flux	115	35	25,1	1422	37	20	17	26	Heveling, 1988
Ni-Y (Si/Al=31,5)	0,6	Static	20	0,4 ^f	0,75	262	100	-	-	-	Sohn, 2001
Ni-Y (Si/Al=30)	0,6	Batch	50	40	30	10482	67	10	14	9	Lallemand, 2008
Ni-Beta (Si/Al=12)	1,7	Flux	120	26	0,57	70	72,3	13,4	7,2	3,1 ^h	Martinez, 2013
	2,5	Flux	120	26	1,6	132	38,1	8,4	13,8	36,3 ^h	
Ni-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0,27	Flux	300	11,5	3,7	2873	72,2	14,1	6,2	3,4 ⁱ	Espinoza, 1987
Ni-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1,56	Flux	110	35	1,9	266	27	17,6	25	30,4	Heveling, 1988, 2006

Tabelul I.5 - Continuare. Performanțele catalitice ale materialelor cu Ni pentru oligomerizarea etilenei

Catalizator	Ni (%)	Modul de reacție	T (°C)	P (bari)	Activitate (g/g×h) ^a	TOF (h ⁻¹) ^b	Oligomeri				Referință
							C4	C6	C8	C10+	
Ni-MCM-36	0,5	Batch	70	40	10	4193	81	8	6	5	Lallemmand, 2008
	0,6	Batch	150	40	46	16072	45	25	15	15	Lallemmand, 2008
Ni-SBA-15	5	Flux	120	30	1,0	42	n.i.	n.i.	n.i.	35,1	Lin, 2014
Ni-MCM-48	0,5	Batch	150	35	113	47379	42	37	14	7	Lallemmand, 2007
Ni-MCM-41 (3,5 nm) ^j	2	Batch	150	35	150	15723	45	33	15	7	Lacarriere, 2012
Ni-MCM-41 (10 nm) ^j	2	Batch	150	35	158	16561	40	33	16	11	Lacarriere, 2012
Ni-MCM-41	0,5	CSTR	30	20	3	1257	56	24	10	10	Lallemmand, 2011
Ni/alumină sulfatată	1,7	CSTR ^b	50	0,7	6,1	752	88,8	11,2	-	-	Zhang, 1997
NiSO ₄ /Al ₂ O ₃	6,4	Static	20	0,4 ^f	1,4	46	100	-	-	-	Sohn, 2002
NiSO ₄ /Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	3,1	Static	20	0,4 ^f	3,3	223	100	-	-	-	Sohn, 2005

^a g_{oligomeri}/g_{catalizator}×oră; ^b mol_{C₂H₄}/mol_{Ni}×oră; ^c conversia de etilenă 15%; ^d n.i. – neindicat; ^e conversia etilenei 23,8%;

^f presiunea inițială; ^g g_{oligomeri}/mL_{catalizator}×oră; ^h 3,4-4% produși de cracare; ⁱ 4,1% produși de cracare; ^j diametrul porilor

Natura oligomerilor depinde de catalizator, dar și de modul de reacție și de parametri. În funcție de acești factori, oligomerizarea etilenei poate fi direcționată selectiv la dimeri (C4) (Sohn și Kim, 1986; Cai și colab., 1993; Sohn și colab., 1995, 2002, 2007; Sohn și Shin, 1996; Zhang și colab., 1997; Sohn și Lee, 1997; Sohn și Park, 2003; Sohn, 2004), olefine intermediare (C6-C10) (Espinoza și colab., 1987; Heydenrych și colab., 2001; Hulea și Fajula, 2004; Lallemmand și colab., 2006, 2007, 2008) sau la produși din gama Diesel-ului (C12-C18) (Heveling și colab., 1988; Lavrenov și colab., 2010; Martinez și colab., 2013).

I.2.2.4.2. Rolul porozității suportului catalitic

Printre proprietățile catalizatorilor cu Ni ce au un efect major asupra activității și stabilității se numără fără îndoială porozitatea acestora. În figura I.8 se face o comparație a

performanțelor catalitice ale materialelor cu diverse topologii și porozități pentru oligomerizarea etilenei în mod „batch” (Lallemand și colab., 2006, 2008, 2009; Lacarriere și colab., 2012).

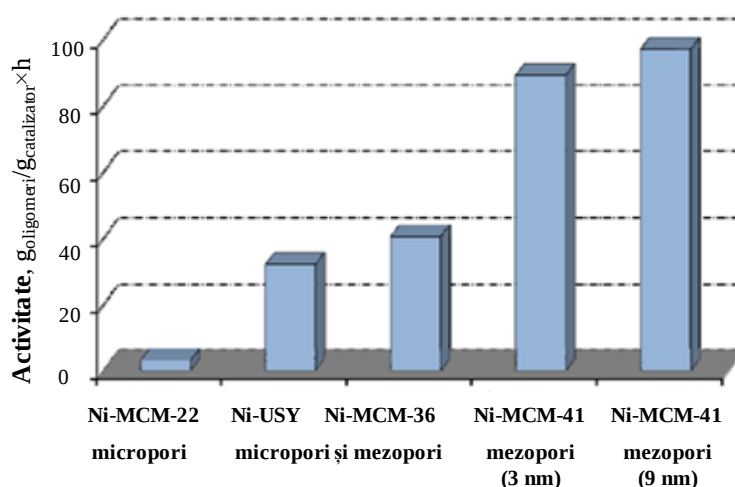


Figura I.8. Activitățile materialelor schimbate cu Ni cu diferite topologii și dimensiuni ale porilor (1,5–2% Ni, condiții de reacție: 150 °C, 35 bari, 1 oră de reacție, mod „batch”)

După cum se observă din această figură, activitatea medie, exprimată în cantitate de oligomeri per masa de catalizator și timp, crește puternic când dimensiunea porilor catalizatorilor crește. Cu Ni-MCM-22 (un zeolit ce prezintă doar micropori) a fost obținută o cantitate foarte mică de oligomeri (Lallemand și colab., 2008). Activitatea crește semnificativ în prezența zeoliților ce prezintă atât micropori cât și mezopori, cum ar fi zeolitul Y dealuminat ce conține Ni (Ni-USY) și Ni-MCM-36 (Lallemand și colab., 2008, 2009). Aceasta a fost mult mai mare pentru materialele mezoporoase Ni-MCM-41 (Lallemand și colab., 2009; Lacarriere și colab., 2012). Măsurătorile efectuate pe catalizator după reacție au arătat că dezactivarea a fost mult mai rapidă pentru catalizatorii microporoși datorită blocării porilor cu produși de reacție grei (Lallemand și colab., 2008). De reținut că o dezactivare rapidă similară a suferit catalizatorul Ni-Y în reacția de oligomerizare realizată în modul dinamic (Ng și Creaser, 1992, 1994). Din contră, porii largi prezenți în catalizatorii mezoporoși ce conțin Ni facilitează difuzia oligomerilor grei, ceea ce are ca rezultat o viteză de dezactivare mai mică și activitate mai mare pentru acești catalizatori. În mod similar, stabilitate mare față de dezactivare a fost arătată de alți catalizatori cu mezopori, cum ar fi alumina sulfată cu Ni (Zhang și Dalla Lana, 1997) și alumino-silicea cu Ni (Heveling și colab., 1988).

I.2.2.4.3. Rolul conținutului în Ni

Efectul concentrației de Ni asupra performanțelor catalizatorului a fost analizată în multe studii (Lapidus și colab., 1974; Espinoza și colab., 1987; Heveling și colab., 1988; Lavrenov și colab., 2010; Sohn și colab., 2002; Martinez și colab., 2013; Nicolaides și colab., 2003; Lacarriere și colab., 2012). Lapidus și colab. (1974) au comparat catalizatorii cu 5% și 10% NiO/SiO₂-Al₂O₃ în reacțiile de oligomerizare realizate la 275 °C. Conversia etilenei a fost de 30,4%, respectiv 23,8%. Când s-a utilizat zeolitul Ni-Y, conversia a fost de 39,2% și 29,4% pentru 4,7%, respectiv 8,1% Ni (Lapidus și colab., 1971).

Nicolaides și colab. (2003) au arătat că adăugarea de ioni de nichel în exces la cei introduși prin schimb ionic în alumino-silice conduce la schimbări majore în activitatea și selectivitatea catalizatorilor. Conversia etilenei a crescut cu creșterea conținutului de nichel până la un conținut maxim de Ni de 1,5%. Peste acest conținut de nichel conversia a scăzut. Selectivitatea la 1-hexenă este opusă nivelului conversiei etilenei, și anume, o conversie mai mare duce la o selectivitate mai mică. Același grup de cercetare a raportat că la concentrație mică de nichel activitatea pe un atom de nichel este mai mare decât la concentrații mai mari de nichel (Espinoza și colab., 1987). În plus, creșterea concentrației de Ni are ca rezultat o deplasare spre produșii mai ușori. Heveling și colab. (1988) au arătat că pe Ni-Y, la 150 °C, oligomerizarea s-a desfășurat conform regulilor statistice de tip Schulz-Flory, iar factorul de creștere α crește cu concentrația de nichel.

Lacarriere și colab. (2012) au studiat rolul cantității de nichel asupra activității în oligomerizarea etilenei utilizând catalizatorii Ni- AlMCM-41 (Si/Al = 9, cu dimensiuni ale porilor de 3,5 nm) cu diferite concentrații de Ni, preparați atât prin schimb ionic cât și prin impregnare. Activitatea catalizatorului vs. concentrația în Ni este reprezentată în figura I.9. Activitatea crește când conținutul de nichel crește până la 2%. Apoi, activitatea atinge un platou iar peste 5,5% nichel activitatea scade. Scăderea activității observată pentru catalizatorii cu încărcătură mare de Ni a fost cauzată de blocarea parțială a porilor de către particulele voluminoase de NiO. Măsurătorile de termo-reducere programată (TPR) au indicat că până la 2% nichel în material, acesta este prezent doar ca și cation compensator de sarcină, iar peste 2% apar speciile NiO. Observații similare pot fi făcute pentru valorile TOF obținute cu diferiți catalizatori. Valorile TOF sunt de aproximativ 15000 h⁻¹ pentru cantități de nichel mai mici decât 2%, iar apoi scad până la 5600 h⁻¹ pentru catalizatorii cu 5,6% Ni. Aceste rezultate sugerează că speciile de Ni active pentru oligomerizare sunt cationi de nichel în poziție de schimb ionic și că speciile de oxid de nichel formate prin impregnare sunt, cel mai probabil, inactive în reacție.

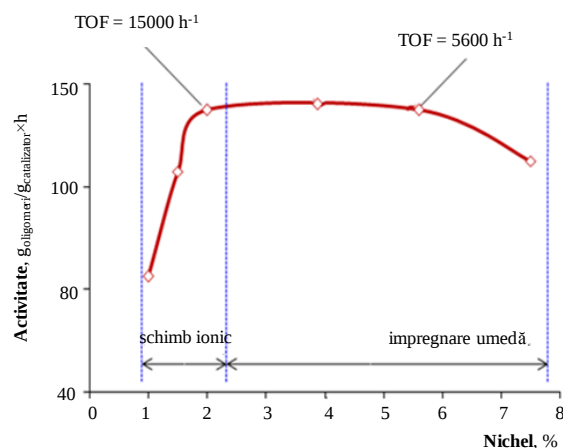


Figura I.9. Activitatea catalizatorilor Ni-MCM-41 în oligomerizarea etilenei în funcție de încărcătura de nichel (condiții de reacție: 150 °C, 35 bari, timp de reacție 1 oră, mod „batch”) (Lacariere și colab., 2012)

Rezultate similare au fost raportate pentru catalizatorii pe bază de NiSO_4 (Sohn și colab., 2002; Sohn și Lim, 2006), $\text{NiO/B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Lavrenov și colab., 2010) și Ni-Beta (Martinez și colab., 2013). Astfel, activitatea Ni-Beta ($\text{Si/Al} = 12$ la $T = 120$ °C, $P = 26$ bari, viteză volumică (WHSV) = $2,1 \text{ h}^{-1}$) crește liniar cu creșterea conținutului de Ni până la 2,7% și apoi se stabilizează până ce o conversie constantă de 85% este atinsă la 5% Ni. Heveling și colab. (1988) au raportat că alumino-silicea schimbată cu Ni (0,73% Ni) a fost superioară în termeni de TOF comparativ cu alumino-silicea impregnată (3,84% Ni). Pe baza acestor rezultate, dar fără specificarea naturii speciilor active, ei au considerat că metalul a fost mult mai eficient utilizat în catalizatorul schimbat ionic decât în cel impregnat.

Concentrația de Ni în catalizator afectează, de asemenea, distribuția produșilor. Astfel, pentru catalizatorul Ni-Beta, când aceasta crește de la 1% la 2,5% cantitatea de butene în produși scade de la 69,9% la 38,1%, în timp ce randamentul în oligomerii C_{10+} crește de la 2,1% la 37,2% (Martinez și colab., 2013). Cu o alumino-silice schimbată cu Ni, raportul dimeri/trimeri a variat liniar cu conținutul de nichel (Espinoza și colab., 1987).

I.2.2.4.4. Rolul acidității catalizatorilor

În general, materialele cu Ni conțin și funcțiuni acide aduse de suport. În numeroase studii s-a arătat că aciditatea catalizatorului este indispensabilă pentru reacția de oligomerizare a etilenei. De exemplu, a fost raportat că activitatea de oligomerizare a etilenei cu alumino-silicea schimbată cu nichel este proporțională cu tăria acidă a suprafeței (Espinoza și colab., 1987; Ng și Creaser, 1994). Pentru catalizatorii preparați din aluminosilicați prin schimb ionic cu Ni^{2+} , Lapidus și colab. (1974, 1976) au sugerat că există o legătură între comportamentul

catalitic și cantitatea de locuri acide prezente (de exemplu cantitatea de alumină) în suport. Ei au sugerat că centrele active în oligomerizare includ atât ionii Ni^{2+} cât și centrele acide. Sohn și colab. au arătat că activitatea speciilor NiO și NiSO_4 depuse pe suport poate fi corelată cu densitatea centrelor acide și tăria lor (Sohn și Park, 1999, 2003; Sohn și colab., 2002; Pae și colab., 2005, 2006; Sohn și Han, 2006; Sohn și Lim, 2006; Pae și Sohn, 2007). Kimura și colab. (1970) au sugerat că centrele active în dimerizarea etilenei constau din ionul de Ni cu valență mică și funcțiunile acide. Davydov și colab. (2002) au arătat rolul esențial jucat de locurile acide în promovarea ciclului redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^+$ și în stabilizarea ionilor Ni^+ implicați în oligomerizarea etilenei. Ng și colab. (1994) au sugerat că cuplul Ni^+-H^+ este implicat în mecanismul de oligomerizare al etilenei.

În studiile de oligomerizare realizate în condiții blânde, într-un reactor „batch”, în prezență de Ni- AlMCM-41 (Hulea și Fajula, 2004), Ni-Y (Lallemand și colab., 2006) și Ni-MWW (Lallemand și colab., 2008) a fost stabilit că atât ionii de nichel cât și centrele acide sunt necesare pentru activarea acestei reacții. În plus, raportul dintre Ni și aciditate este un factor cheie care influențează activitatea, selectivitatea și stabilitatea catalizatorului (Tabelul I.6).

Tabelul I.6. Efectul proprietăților acide ale catalizatorului asupra activității în oligomerizare

Catalizator	Si/Al (mol/mol)	Aciditate ^c (mmol/g)	Ni/centre acide (mol/mol)	Activitate medie (g/g×h) ^d
Ni-Y ^a	6	1,02	0,25	15
	15	0,58	0,29	20
	30	0,35	0,29	30
Ni-MCM-41 ^b	10	0,72	0,14	21
	18	0,59	0,14	25
	26	0,45	0,19	41
	49	0,34	0,21	64

Condiții de oligomerizare: ^a 50 °C, 40 bari; ^b 150 °C, 35 bari; ^c din TPD amoniacului; ^d $\text{g}_{\text{oligomer}}/\text{g}_{\text{catalizator}} \times \text{h}$

Pentru zeoliții pe bază de Ni o densitate prea mare a centrelor acide poate fi defavorabilă activității prin favorizarea formării de oligomeri grei, responsabili pentru blocarea porilor și dezactivarea catalizatorului (Lallemand și colab., 2006, 2008). În cazul materialelor mezoporoase ce conțin Ni, s-a observat că productivitatea în oligomeri crește puternic atunci când aciditatea scade de la 0,72 la 0,3 mmol/g. Însă o aciditate prea mică a fost defavorabilă pentru activitatea catalitică. În consecință, o densitate optimă a centrelor

acide este benefică pentru stabilitatea catalizatorilor pe bază de Ni, și implicit pentru activitatea în oligomerizare.

I.2.2.4.5. Efectul temperaturii

Temperatura de reacție joacă un rol decisiv în determinarea activității, stabilității și selectivității catalizatorilor. Conform datelor din literatură, performanțele catalizatorilor se schimbă cu temperatura în diferite moduri. Pe intervale înguste de temperatură a fost observat un singur mod de variație. Astfel, Zhang și Dalla Lana (1997) au raportat că pe alumina sulfatată schimbată cu nichel într-un reactor tip autoclavă, conversia etilenei scade cu creșterea temperaturii de reacție pentru intervalul 5-50 °C. Această scădere a fost atribuită scăderii solubilității etilenei în solvent (n-heptan) și a dezactivării catalizatorului la temperatură mare. La temperatură mică se obține 1-butenă, în timp ce selectivitatea la C6 crește cu temperatura. Ng și Creaser (1992, 1994) au găsit că pe Ni-Y, la 40 bari, într-un reactor în strat fix, viteza reacției crește de la 6,04 (la 50 °C) la 13,19 mmol/g×h (la 70 °C). Într-un reactor CSTR, cu Ni-SiO₂-Al₂O₃, la 35 bari, Heydenrych și colab. (2001) au raportat că între 102 și 160 °C conversia etilenei scade ușor.

Pentru intervale mai largi de temperatură, au fost observate dependențe polimodale între activitate și temperatura de reacție. De exemplu, lucrând într-un reactor în strat fix, în intervalul 40-360 °C, pe Ni-SiO₂-Al₂O₃, Heveling și colab. (1988) au identificat două regiuni distincte de temperatură. Prima la temperatură mică, cu o conversie maximă la aproximativ 120 °C, iar cealaltă la o temperatură mai mare (> 300 °C). Pentru reacții realizate în mod „batch” s-a observat că transformarea etilenei urmează curbele de tip vulcan, cu maxime la aproximativ 50 °C și 150 °C, pentru Ni-Y respectiv Ni-MCM-41 (figura I.10) (Hulea și Fajula, 2004; Lallemand și colab., 2006).

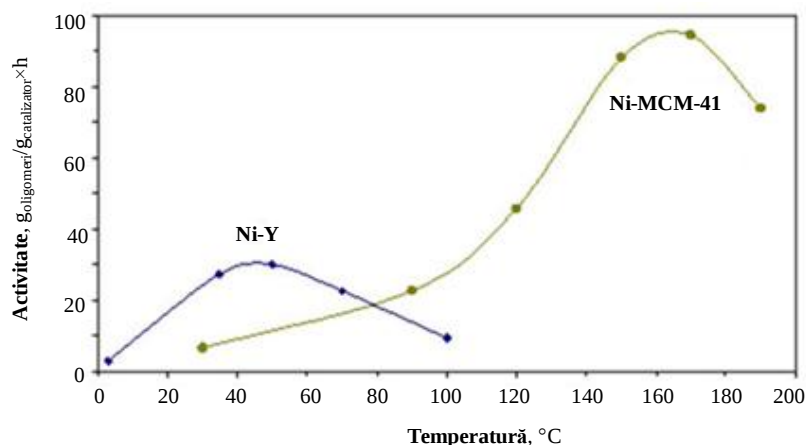


Figura I.10. Efectul temperaturii de reacție asupra cantității de oligomeri (mod „batch”, timp de reacție 60 min, presiune 40 bari)

De asemenea, distribuția oligomerilor depinde de temperatura de reacție (Tabelul I.5). Astfel, la temperatura camerei etilena dimerizează selectiv la butene (Elev și colab., 1984; Sohn și Kim, 1986; Cai și colab., 1993; Sohn și colab., 1995, 2002, 2007; Sohn și Shin, 1996; Sohn și Lee, 1997; Sohn și Park, 2003; Sohn, 2004; Lallemand și colab., 2006, 2011). În general, în condiții blânde, oligomerizarea etilenei a fost foarte selectivă, obținându-se aproape exclusiv olefine cu un număr par de atomi de carbon (Heydenrych și colab., 2001; Hulea și Fajula, 2004; Heveling și Nicolaides, 2006; Lallemand și colab., 2007; Lacarriere și colab., 2012; Martinez și colab., 2013). În plus, a fost obținută o distribuție de tipul Schulz-Flory ($C_4 > C_6 > C_8 > C_{10} \dots$). Doar urme de alcani, aromatice și alchene cu număr impar au fost prezente în produșii oligomerici. La temperatură mai mare și, în special, în prezență de catalizatori puternic acizi, o gamă largă de hidrocarburi saturate și nesaturate se formează incluzând atât produși cu număr par și impar de carbon (Espinoza și colab., 1987; Heveling și colab., 1988; Nkosi și colab., 1997). Aceasta este datorată apariției reacțiilor secundare de cracare, izomerizare și co-oligomerizare a produșilor primari, care sunt catalizate de centrele acide (Heveling și colab., 1988; Sohn și Park, 2001; Hulea și Fajula, 2004; Lallemand și colab., 2006, 2008). Mai mult, temperaturile mari au ca rezultat dezactivarea rapidă a catalizatorului (Espinoza și colab., 1987).

Așa cum se poate observa în Tabelul I.7 temperatura are un efect important și asupra distribuției oligomerilor și izomerilor în interiorul fiecărui grup de oligomeri.

Tabelul I.7. Distribuția oligomerilor în funcție de temperatura de reacție

Catalizator	Temperatură, °C	Selectivitate, %					Referință
		1-C4	2-C4	C6	C8	C10+	
Ni-MCM-41 ^a	50	31	26	32	9	2	Hulea și
	100	16	40	31	11	3	Fajula, 2004
	150	10	42	27	15	6	
	200	3	26	15	36	20	
Ni-Y ^b	35	82	10	5	2	1	Lallemant
	50	21	47	10	14	8	și colab.,
	70	10	44	9	22	15	2006
Ni-MCM-36 ^a	70	38	43	8	6	5	Lallemant
	150	12	42	15	15	17	și colab., 2008

^a mod batch, 35 bari, solvent = n-heptan; ^{b,c} mod batch, 40 bari, solvent = n-heptan

La temperaturi mici o distribuție a produșilor asemănătoare celei de tipul Schulz-Flory a fost obținută pe toți catalizatorii. La temperaturi mai mari oligomerizarea a fost direcționată, în principal, spre formarea de olefine C6, C8 sau C10+. Dintre butene, proporția de 1-C4 scade rapid cu creșterea temperaturii de reacție. Aceste rezultate indică faptul că 1-butena este produsul inițial al oligomerizării etilenei și că izomerizarea sa (pe centre acide) la 2-butenă (*cis/trans*) devine importantă când temperatura de reacție crește.

În general, în reacțiile de oligomerizare se formează cantități mici de olefine ce au mai mult de 10 atomi de carbon (Tabelul I.7). În scopul de a obține olefine cu catenă mai lungă, s-a combinat efectul catalizatorului cu Ni (Ni-MCM-41) cu cel al unui catalizator acid (H-MCM-41) (Lacarrière și colab., 2012). În prezența a doi catalizatori, distribuția oligomerilor a fost deplasată către olefine grele, cu o distribuție de tipul Poisson centrată pe C12 (figura I.11). În plus, productivitatea a crescut de la 113 g_{oligomeri}/g_{catalizator}×h pentru oligomerizarea etilenei pe Ni-MCM-41 la 180 g_{oligomeri}/g_{catalizator}×h pentru co-oligomerizarea pe Ni-MCM-41 și H-MCM-41.

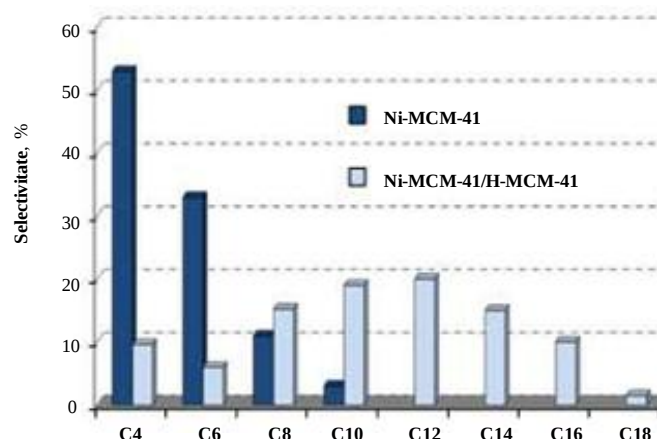


Figura I.11. Selectivitatea produşilor în oligomerizarea şi co-oligomerizarea etilenei (150 °C, 34 bari de etilenă, solvent = n-heptan) (Lacarrière şi colab., 2012)

I.2.2.4.6. Efectul presiunii

Pentru reacţiile realizate în fază lichidă, datorită dependenţei solubilităţii etilenei de presiune, activitatea catalitică creşte cu creşterea presiunii de etilenă. Astfel, în modul „batch”, cu Ni-MCM-41 la 150 °C utilizând n-heptan ca solvent, Hulea şi Fajula (2004) au găsit că activitatea catalitică creşte liniar când presiunea de etilenă a crescut de la 20 la 50 bari. Efectul favorabil al presiunii etilenei a fost, de asemenea, evidenţiat când oligomerizarea a fost realizată în modul dinamic, într-un reactor în pat fix. De exemplu, cu presiuni de reacţie în intervalul 10-35 bari, pe Ni/SiO₂-Al₂O₃ la 100 °C, conversia etilenei a crescut de la 5,4% la 41,9% (Nicolaidis şi colab., 2003). În plus, cea mai mare selectivitate la 1-hexenă a fost obţinută la o presiune intermediară, de 15 bari. Cu acelaşi catalizator Espinoza şi colab. (1987) au raportat că prin creşterea presiunii de la 11,5 la 26 bari se observă o creştere a conversiei etilenei. Ng şi Creaser (1992, 1994) au evaluat proprietăţile zeolitului Ni-Y la 70 °C în intervalul de presiuni 7-40 bari. Viteza reacţiei (în mmol/g×h) a fost 1,69 la 7 bari, 5,53 la 14 bari, 7,73 la 27,5 bari şi 13,19 la 40 bari.

I.2.2.4.7. Studii cinetice asupra reacţiei de oligomerizare

Doar puţine studii detaliate de cinetică ale reacţiei de oligomerizare au fost raportate în literatură. Pentru un reactor izotermic în flux, pe Ni-Y, la 150 °C, Heveling şi colab. (1991) au găsit o reacţie de ordinul I. Acelaşi ordin cinetic pentru etilenă a fost raportat de Ng şi Creaser (1992) pentru Ni-Y şi de Espinoza şi colab. (1987) pentru aluminosilicaţii schimbaţi cu Ni. Utilizând tehnici IR, Riekert (1970) a găsit că reacţia pe Ni-Y a fost de ordinul II în ceea ce priveşte concentraţia de etilenă iar energia de activare a fost de 88 kJ/mol. Într-un studiu recent, Toch şi colab. (2015) au efectuat un studiu cinetic folosind modelul "Single-

Event MicroKinetic". Pentru un catalizator 1,8%Ni-SiO₂-Al₂O₃, lucrând în intervalul de temperaturi 170-230 °C și presiuni 15–35 bari, ei au determinat vitezele de oligomerizare ale etilenei: 0,007–0,027 mol/s/kg_{catal.}, pentru selectivități în butene de 80-90%.

Datorită exotermicității ridicate a procesului de oligomerizare, un reactor „batch” este mai potrivit pentru efectuarea studiilor cinetice decât un reactor dinamic, cu catalizatorul în pat fix. Zhang și Dalla Lana (1997) au studiat cinetica de reacție a oligomerizării etilenei pe alumina sulfată ce conține Ni, în n-heptan ca solvent, la temperaturi mici (5-50 °C) și presiune atmosferică. S-a găsit o viteză de consum a etilenei de ordinul I, cu o energie de activare aparentă de 16,3 kJ/mol. Heydenrych și colab. (2001) au urmărit cinetica de oligomerizare a etilenei pe un aluminosilicat cu Ni utilizând un reactor cu agitare continuă, la 35 bari și temperaturi între 120 și 180 °C. Pentru trei reacții considerate (dimerizare etilenă-etilenă, co-oligomerizare etilenă-produse de oligomerizare și dimerizare butene-butene) s-a găsit un model cinetic de ordin II. Energiile de activare pentru aceste reacții au fost 15,51; 11,71; respectiv 66,6 kJ/mol. Viteza maximă absolută a oligomerizării etilenei a fost de 11,5 g_{oligomeri}/g_{catalizator}×h.

I.2.2.4.8. Dezactivarea catalizatorilor

Dezactivarea catalizatorului (principalul dezavantaj în procesele catalitice eterogene) a fost evaluată într-o serie de studii asupra oligomerizării etilenei. Dezactivarea rezultă, în general, prin adsorbția puternică a produșilor pe suprafața solidului și prin blocarea porilor cu molecule grele. În consecință, durata de viață a catalizatorului depinde de dimensiunea porilor și condițiile de reacție. Zeoliții microporoși schimbați cu Ni (Ni-Y, Ni-MCM-22) suferă o dezactivare foarte rapidă (Heveling și colab., 1988; Ng și Creaser, 1992, 1994; Lallemand și colab., 2006, 2008). De exemplu, Ni-Y a pierdut aproape 50% din activitatea inițială după 2-3 ore de reacție, la temperaturi de reacție între 50 și 70 °C (Ng și Creaser, 1992). O excepție a fost zeolitul nanocristalin Ni-Beta, ce prezintă o suprafață externă mare (Martinez și colab., 2013). Acest catalizator nu prezintă nici un semn de dezactivare în condițiile de reacție (120 °C și 35 bari). În schimb, catalizatorii cu mezopori, cum ar fi alumino-silicea amorfă, alumino-silicea mezostructurată, alumina sulfată, au prezentat stabilități foarte mari față de dezactivare. Astfel, utilizând un catalizator de tip aluminosilicat de Ni, într-un microreactor în pat fix, la temperatură relativ mică (100-120 °C), presiune = 35 bari și WHSV = 2 h⁻¹, Heveling și colab. (1988) au raportat o stabilitate a catalizatorului de peste 144 de zile de reacție. Cu scopul de a compara vitezele de dezactivare ale aluminosilicatului cu Ni la diferite condiții de reacție, Espinoza și colab. (1987) au monitorizat oligomerizarea etilenei într-un

microreactor în pat fix, la temperaturi între 240 și 380 °C și la presiuni între 1,7 și 26 bari. Dezactivarea catalizatorului (între 50 și 70% după 100 ore de reacție) a fost independentă de viteza volumică, dar viteza sa crește cu presiunea și cu temperatura.

Performanțele materialelor mezoporoase ce conțin Ni au fost, de asemenea, evaluate în instalații pilot echipate cu reactoare cu agitare, în mod continuu. Zhang și colab. (1997) au găsit că alumina sulfată ce conține Ni prezintă activitate de oligomerizare foarte bună fără nicio dezactivare aparentă la temperaturi mici (5-25 °C), după 34 ore de reacție. Heydenrych și colab. (2001) au arătat că și în condiții mult mai severe (35 bari, 120-180 °C) aluminosilicatul cu Ni prezintă o dezactivare foarte redusă pe durata a 900 ore de reacție. Lallemand și colab. (2011) au raportat că în testele catalitice realizate la 30 °C și 35 bari, pe o durată de 170 h, catalizatorul Ni-MCM-41 a fost foarte activ (conversia etilenei > 95%) și foarte stabil la dezactivare.

1.2.2.4.9. Scheme de reacții

Așa cum s-a discutat mai sus, distribuția produselor de oligomerizare pe catalizatorii ce conțin Ni depinde în principal de temperatura de reacție și de natura centrelor catalitice ce se găsesc pe suprafața catalizatorului (Heveling și colab., 1988; Ng și Creaser, 1994; Sohn și colab., 2002; Hulea și Fajula, 2004; Lallemand și colab., 2006, 2008, 2009; Lavrenov și colab., 2010; Martinez și colab., 2013). Pentru a explica formarea diferitelor produse, au fost propuse câteva tipuri distincte de reacții, care sunt rezumate în figura I.12. Reacția principală, de oligomerizare, este activată de speciile de nichel. Ele acționează ca centre catalitice atât pentru oligomerizarea inițială a etilenei cât și pentru reacțiile de oligomerizare ulterioare ce implică cuplul butene-etilenă, conducând la olefine liniare cu lungime medie a catenei. Cea de-a doua familie de reacții este bazată pe cataliza acidă. Pe centrele acide, olefinele C4 și C6 pot fi consumate prin reacții de co-oligomerizare (mecanism ce implică ionii carbeniu) conducând la formarea de octene sau olefine mai mari, ramificate. Aceste reacții sunt favorizate, în principal, de o aciditate puternică și/sau o concentrație mai mare a centrelor acide și de temperaturi de reacție ridicate. Cataliza acidă este responsabilă și pentru izomerizarea dublei legături în produsele inițiale (1-butenă, 1-hexenă,...). Oligomerii C4-C10 pot fi implicați ulterior în reacții catalizate de centrele acide, conducând la formarea de hidrocarburi grele, care sunt responsabile pentru blocajul porilor și dezactivarea catalizatorului. Al treilea tip de reacții are loc în condiții severe și implică centrele acide. Este vorba despre cracarea oligomerilor primari și secundari și reacții cu transfer de hidrogen (Espinoza și colab., 1987; Lavrenov și colab., 2010; Martinez și colab., 2013).

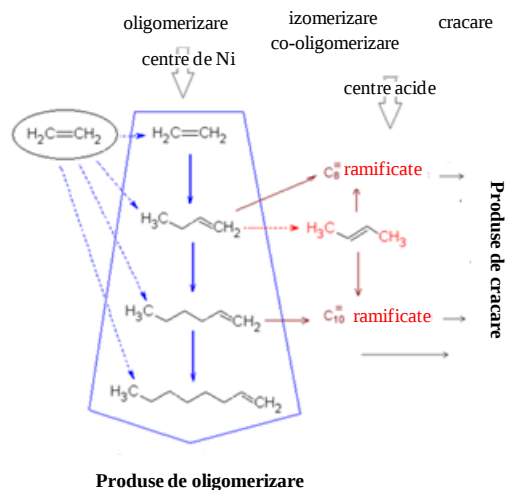


Figura I.12. Tipuri de reacții în procesul de oligomerizare al etilenei

În concluzie, se poate afirma că materialele mezoporoase cu Ni sunt cele mai performante sisteme catalitice pentru reacția de oligomerizare a etilenei în condiții blânde. Cu scopul de a dezvolta noi catalizatori de acest tip și de a înțelege mai bine funcționarea lor în oligomerizare, în această teză am studiat comportarea materialelor catalitice de tip Ni- AlSBA-15 în reacții conduse în mod „batch” sau în mod dinamic, la diferite temperaturi, presiuni și viteze volumice.

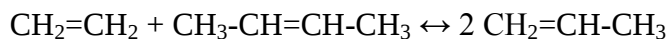
I.3. METATEZA OLEFINELOR INFERIOARE

I.3.1. Propilena – obținere, importanță

Cu o producție anuală de peste 100 milioane de tone, propilena ocupă în prezent un loc foarte important printre intermediarii chimici de bază. Principala caracteristică a propilenei o reprezintă reactivitatea dublei legături în reacții de polimerizare, adiție, alchilare sau oxidare. Pe baza acestor reacții propilena este transformată în produse de mare interes, precum polipropilena, propilenoxid, cumen, acrilonitril, acroleină, acid acrilic, oxoalcooli, etc. În proporție de peste 80% propilena este obținută ca subprodus în două mari aplicații industriale: vapo-cracarea hidrocarburilor (metoda industrială de obținere a etilenei) și cracarea catalitică (FCC, metoda de fabricare a carburanților). Există însă și procese specifice, cum ar fi dehidrogenarea propanului, conversia catalitică a metanolului (MTO) și metateza dintre etilenă și 2-butenă. În contextul actual al promovării competiției dintre materiile prime de

bază (petrol vs. cărbune, gaz, biomasă) și al creșterii cererii pentru polipropilenă (3-4% pe an), procesele specifice de fabricare a propilenei câștigă tot mai mult teren.

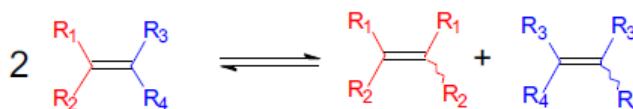
Obținerea propilenei prin metateză (disproporționare) se bazează pe o reacție catalitică reversibilă între etilenă și 2-butene:



Deoarece în cadrul tezei vom studia conversia catalitică a etilenei în propilenă printr-o reacție de metateză, în această parte a studiului bibliografic vor fi prezentate informații din literatura de specialitate referitoare la catalizatorii și procesele de metateză.

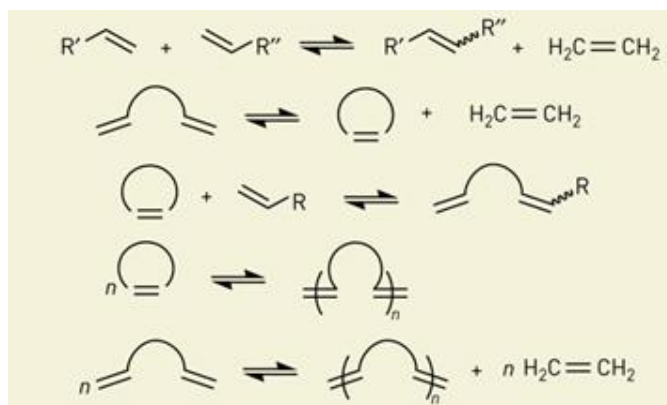
I.3.2. Metateza olefinelor – reacții, catalizatori, mecanism, aplicații industriale

Metateza olefinelor este o reacție catalitică de schimb între două molecule nesaturate (alchene), în cursul căreia două grupe alchiliden sunt interschimbate. O reacție de metateză între două molecule de același tip (auto-metateză) poate fi redată conform schemei I.3. Reacția inversă, între două olefine diferite este de asemenea posibilă (metateza încrucișată).



Schema I.3. Reacția de metateză a olefinelor

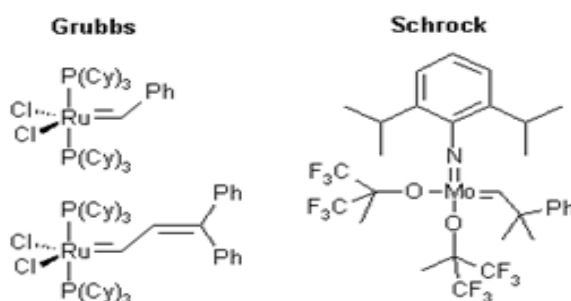
Orice moleculă cu structură olefinică, în prezența unui catalizator adecvat, poate fi implicată în reacții de metateză, obținându-se astfel o mare varietate de produse. Moleculele reactive pot fi alchene aciclice, diene, poliene, alchene ciclice, dar și olefine substituie sau compuși funcționalizați nesaturați (esteri, nitrili, derivați halogenați, etc.). În afară de reacțiile simple, de sinteză a moleculelor nesaturate (ex. metateza încrucișată), există și alte tipuri de reacții de metateză: închidere de ciclu, deschidere de ciclu, reacții de polimerizare (schema I.4).



Schema I.4. Tipuri de reacții de metateză

Dezvoltarea acestor reacții a fost posibilă odată cu apariția în ultimile decenii de noi catalizatori de metateză, ce au deschis calea unor aplicații practice de mare interes, în special în domeniul sintezei de molecule biologice active. Ca o recunoaștere a impactului avut de metateză în diverse domenii ale chimiei, în 2005, Premiul Nobel a fost atribuit la 3 oameni de știință care au contribuit decisiv la înțelegerea și dezvoltarea acestor reacții: Yves Chauvin, Robert H. Grubbs și Richard R. Schrock. Chauvin a „descifrat” mecanismul reacției de metateză, demonstrând că speciile catalitice active sunt metalocarbenele formate *in situ* între olefine și catalizatorul metallic (Hérisson și Chauvin, 1971). Grubbs și Schrock au dezvoltat noi familii de catalizatori, de tip complecși de Ru (Nguyen și colab., 1992; Schwab și colab., 1995), respectiv Mo (Murdzek și Schrock, 1987), care s-au dovedit a fi foarte eficienți în sintezele organice (schema I.5).

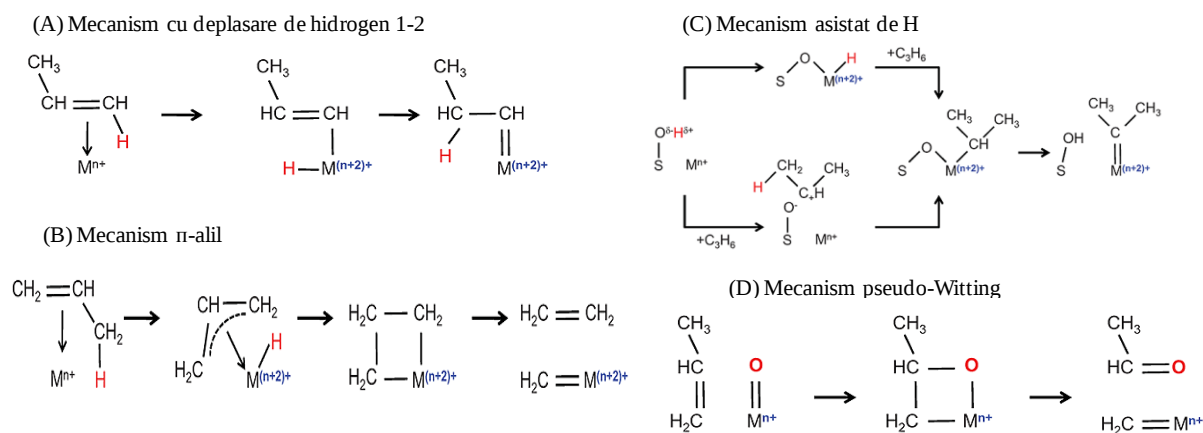
Catalizatorii de metateză sunt compuși ai metalelor tranziționale și pot fi folosiți atât în sistem omogen cât și eterogen. Cele mai importante sisteme catalitice sunt pe bază de W, Mo, Re și Ru. Catalizatorii eterogeni sunt în general oxizi ai metalelor tranziționale depuși pe un suport anorganic cu suprafața specifică ridicată.



Schema I.5. Exemple de catalizatori Grubbs și Schrock de metateză

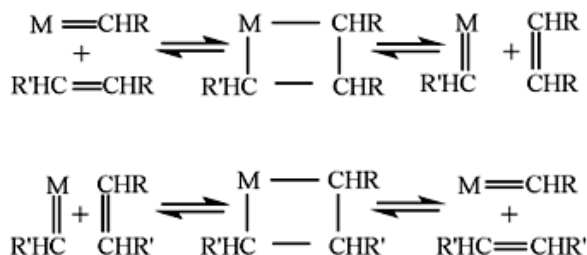
$\text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ReO}_x/(\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)$, $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$, $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_x/(\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)$, WO_x/SiO_2 și $\text{WO}_x/(\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)$ sunt câteva exemple de catalizatori activi și selectivi în metateză. Catalizatorii cu Re sunt operaționali la temperaturi reduse ($< 100\text{ }^\circ\text{C}$), cei cu Mo sunt activi în intervalul $40\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$, iar cei cu W sunt utilizați la temperaturi de $300\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$. Catalizatorii omogeni constau, fie într-o combinație a unui compus metalic (de obicei o clorură: WCl_6 , WOCl_4 și ReCl_5) cu un compus organometalic (alchil-Sn, EtAlCl_2) drept co-catalizator, fie într-un complex de tip carbenă al unui metal tranzițional (catalizatorii Grubbs și Schrock).

În prezent este aproape unanim acceptat mecanismul de metateză bazat pe carbene metalice, care a fost inițial propus de Yves Chauvin (Hérisson și Chauvin, 1971; Chauvin, 2006). Reacția decurge în două etape: (i) inițierea, cu formarea de carbene ale catalizatorului metalic și (ii) propagarea, cu formarea unei specii metalociclice. Carbenă metalică poate fi formată prin reacția dintre catalizator și co-catalizator (dacă există) sau prin reacția dintre olefina folosită ca reactiv și metalul din catalizator. În cazul folosirii catalizatorilor de tip carbene metalice, evident că etapa de inițiere nu este necesară. Există mai multe variante propuse pentru formarea carbenelor între olefină și centrul metalic (schema I.6).



Schema I.6. Mecanisme de formare a carbenelor (M = centrul catalitic metalic; S = suportul)

În etapa de propagare, carbenă ($M=\text{CHR}$) formează cu olefina un intermediar de tip metal-cicloalcan, care, prin descompunere, generează produsele de reacție. Schema I.7 redă mecanismul de tip Chauvin pentru auto-metateza unei olefine ($\text{R}'\text{HC}=\text{CHR}$).



Scheme I.7. Mecanismul Chauvin de metateză a olefinelor

Există un număr de procese industriale de metateză a olefinelor care au fost sau sunt în fază de comercializare (Mol, 2004). Cele mai importante sunt următoarele:

(i) fabricarea propenei din etilenă și 2-butene (procedeul Triolefin - Phillips), exploatat în perioada 1966-1972. Acest proces va fi discutat în paragraful următor.

(ii) fabricarea neohexenei (3,3-dimetil-1-butenă), un important intermediar în fabricarea muskului sintetic pentru parfumuri (schema I.8). Un procedeu industrial, cu o capacitate de 400 t/an, bazat pe reacția dintre dimerul izo-butenei și etilenă, a fost construit în 1980 de Chevron Phillips Chemical Company.



Schema I.8. Obținerea neohexenei

Utilizând un catalizator WO_3/SiO_2 și MgO (1:3), la o temperatură de reacție de 370 °C, și presiunea 30 bari, se obțin conversii de 65-70% și selectivități în neohexenă de cca. 85%.

(iii) fabricarea 3-hexenei din 1-butenă, exploatată în China din 2003:

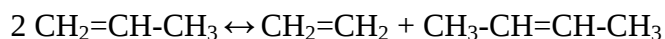


(iv) obținerea olefinelor superioare din etilenă, prin procedeul SHOP. Procesul, dezvoltat de Shell, constă în oligomerizarea etilenei în cataliza omogenă, când se obțin olefine cu catenă de diferite lungimi. După separarea olefinelor de interes pentru sinteza detergenților (C7-C18), cele cu catena scurtă sau foarte lungă, sunt supuse unui proces de metateză, din care rezultă olefine C11-C14. Se folosește un catalizator de tip $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, iar reacția are loc la 100-125 °C și 10 bari. Există mai multe unități industriale în Europa și Statele Unite ale Americii, cu o capacitate totală de cca. 2 milioane de tone pe an.

(v) fabricarea polimerilor prin metateza olefinelor ciclice: ciclooctenă (1980, Degussa-Hüls AG, cu un catalizator de derivat de WCl_6), norbornenă (1976, CdF-Chimie, Franța, catalizator RuCl_3/HCl) și dicitopentadienă (BFGoodrich Co., catalizator $\text{WCl}_6 + \text{WOCl}_4$).

I.3.3. Metateza olefinelor inferioare

Reacția de metateză catalitică a fost descoperită de Anderson și Merckling (Dupont Co.) în 1955, când norbornena a fost polimerizată în prezență de tetraheptil Li-Al și TiCl_4 (Anderson și Merckling, 1955). Primul proces industrial de metateză a fost însă dezvoltat de Phillips Petroleum (procesul Triolefin, 1964) cu scopul de a transforma propilena în etilenă și butene (Banks și Bailey, 1964):



După 1970, când cererea pentru propilenă a început să crească, s-a trecut la exploatarea reacției inverse, dintre butene și etilenă. Astfel, ABB Lummus a introdus pe piață procedeul Olefin Conversion Technology (OCT®) de obținere a propilenei, folosind un catalizator $\text{WO}_3/\text{SiO}_2 + \text{MgO}$, la $T > 260^\circ\text{C}$, și presiune de 30-35 bari. De atunci, mai multe tehnologii bazate pe modelul OCT®, și catalizatori pe bază de W, Re și Mo au fost dezvoltate de companii, precum BASF & Atofina, Mitsui Chemicals, BP Chemical, Sinopec & Shanghai Petrochemical Processes. În figura I.13 este prezentată schema de principiu a procesului OCT de metateză (Mol, 2004; Lwin și Wachs, 2014).

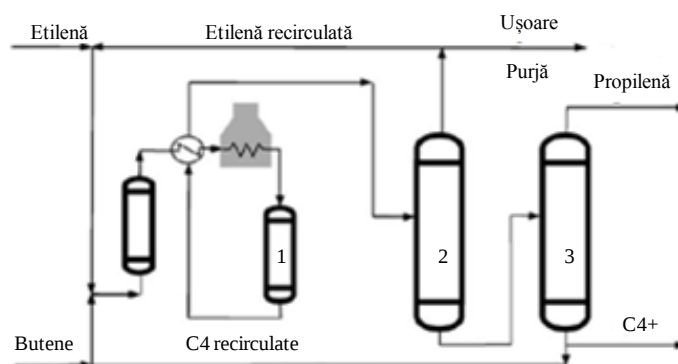


Figura I.13. Schema procesului OCT; 1 - reactor de metateză; 2 - coloană separare etilenă; 3 - coloană separare propilenă (Mol, 2004)

Interesul pentru reacțiile de interconversie a olefinelor $\text{C}_2\text{-C}_3\text{-C}_4$ a stimulat mult activitatea de cercetare, ce a avut ca obiectiv principal dezvoltarea de noi sisteme catalitice active, robuste, ieftine și stabile față de dezactivare. Catalizatorii de metateză studiați au fost în principal de tip oxid metalic (Re, Mo, W) pe suport (Lwin și Wachs, 2014). Din punct de

vedere energetic, catalizatorii conținând oxid de molibden sunt considerați cei mai potriviți, deoarece ei sunt activi la temperaturi mai mici decât catalizatorii cu W.

I.3.4. Catalizatori de metateză pe bază de MoO_x

Oxidul de molibden pe suport este un catalizator activ în reacțiile de metateză la temperaturi moderate (40-200 °C). În Tabelul I.8 sunt incluse câteva exemple de formule catalitice MoO_x/suport și reacții de metateză.

Tabelul I.8. Exemple de catalizatori de molibden suportați pentru reacțiile de metateză

Sistemul catalitic	T (°C)	Olefină	Referință
MoO ₃ /Al ₂ O ₃	20-180	2-pentenă	Ismayel-Milanovic și colab., 1973
MoO ₃ /Al ₂ O ₃	40	Propenă	Engelhardt și Kalló, 1985a
MoO ₃ /CoO/Al ₂ O ₃	150	Propenă	Engelhardt, 1982b
MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃ /LiAlH ₄	20	Cicloalchene	Eleuterio, 1957
MoO ₃ /Al ₂ O ₃ /Et ₃ Al	20-100	Propenă	Shmidt și colab., 1973
MoO ₃ /Al ₂ O ₃ /Me ₃ Al	60	1-nonenă	Startseva și colab., 1987
MoO ₃ /Al ₂ O ₃ /Bu ₄ Sn		1-heptenă	Fridman și colab., 1977b
MoO ₃ /β-TiO ₂	20	Propenă	Tanaka și colab., 1979, 1981
MoO ₃ /β-TiO ₂ / Me ₄ Sn	25	Propenă	Tanaka și Tanaka, 1984
MoO ₃ /SnO ₂ / Me ₄ Sn	25	Propenă	Tanaka și colab., 1988b
MoO ₃ /ZrO ₂	25	Propenă	Indovina și colab., 1993
MoO _x /H-Beta-Al ₂ O ₃	120	C ₂ + 2-C ₄	Li și colab., 2008
MoO _x /MCM-22/Al ₂ O ₃	125	C ₂ + 2-C ₄	Liu și colab., 2010
MoO ₃ /Al ₂ O ₃	30	Propenă	Handzlik și colab., 2000
MoO _x /Al ₂ O ₃ -SiO ₂	150	C ₂ + 2-C ₄	Hahn și colab., 2014
MoO ₃ -SiO ₂ -Al ₂ O ₃	40	Propilenă	Debecker și colab., 2009, 2011, 2012
MoO _x /Al ₂ O ₃	120	1-butenă	Cuia și colab., 2014
MoO ₃ / MCM-41, MCM-48 sau SBA-15	40	1-octenă	Topka și colab., 2006

În mod obișnuit catalizatorul de metateză este obținut prin impregnarea suportului cu săruri de amoniu (ex. heptamolibdat de amoniu) (Tian și colab., 2010; Debecker și colab., 2011b), dar și alte metode au fost propuse: sol-gel în mediu organic (Debecker și colab., 2009), „flame spray pyrolysis” (Debecker și colab., 2011c), „spontaneous thermal spreading” a cristalelor de MoO₃ (Debecker și colab., 2010). Materialele obținute sunt activate termic, în mediu oxidant pentru obținerea speciilor de oxid de molibden, care sunt active în reacțiile de

metatează. Structura moleculară a speciilor MoO_x depinde, în principal, de concentrația lor pe suport (Banares și colab., 1994; Wachs, 1996). Indiferent de suport, la concentrații mici (până la 15-20%) oxidul de molibden formează un mono-strat, constituit din specii izolate (mono- și di-oxo), oligomeri și nano-particule cristaline de MoO_3 (figura I.14). Printr-un studiu Raman *in situ/operando*, Thielemann și Hess (2012) au arătat că speciile mono- și di-oxo sunt în echilibru și raportul dintre ele depinde de gradul de hidratare a catalizatorului.

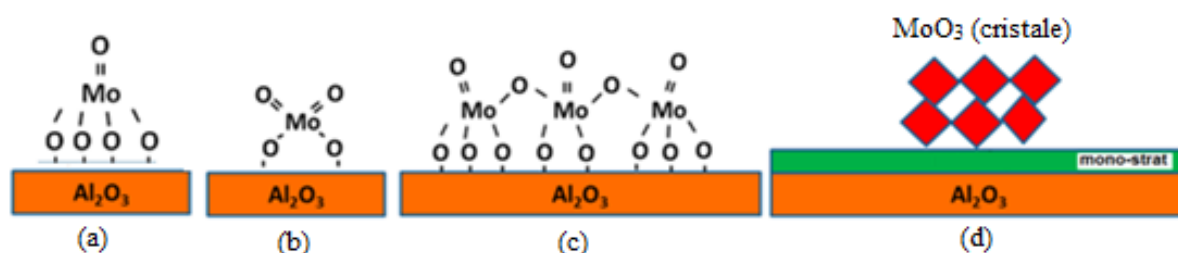


Figura I.14. Structura speciilor de MoO_x depuse pe un suport de alumina: izolate mono-oxo (a), izolate di-oxo (b), oligomeri mono-oxo (MoO_5) (c) și nano-particule de MoO_3 cristalin (d) (Lwin și Wachs, 2014)

Natura speciilor de Mo poate fi determinată prin metode de caracterizare, cum ar fi XPS, UV-Vis, Raman, etc. În figura I.15 sunt prezentate spectrele UV-Vis pentru două probe de referință, AHM (heptamolibdat de amoniu) și MoO_3 , precum și pentru catalizatorii MoO_x /silice-alumină cu două concentrații: $0,15\text{Mo}/\text{nm}^2$ ($0,15\text{Mo}$) și $1,5\text{Mo}/\text{nm}^2$ ($1,5\text{Mo}$). Proba $0,15\text{Mo}$ este caracterizată printr-o bandă de absorbție intensă la o lungime de undă de cca. 250 nm, specifică speciilor tetraedrice MoO_x , bine dispersate (Williams și colab., 1991a; Hahn și colab., 2014). Proba cu mai mult molibden ($1,5\text{Mo}$) prezintă o nouă bandă la cca. 330 nm, care este atribuită speciilor octaedrice de MoO_x polimerizate (Williams și colab., 1991b). Spectrele Raman din figura I.16 au fost înregistrate pentru catalizatorii de tip $\text{MoO}_x/\text{MCM-41}$ (codurile probelor $x\text{Mo}$, x = conc. în MoO_x). Prin această tehnică se pot identifica trei tipuri de specii de MoO_x : izolate (banda de la 981 cm^{-1}), polimolibdat (959 și 874 cm^{-1}) și masic (995 , 819 și 666 cm^{-1}) (Topka și colab., 2006). Rezultatele obținute cu aceste metode spectrale (UV-Vis și Raman), indică faptul că la concentrații mici în Mo există în principal specii izolate de oxid de molibden, în timp ce la concentrații mai ridicate domină speciile cristaline.

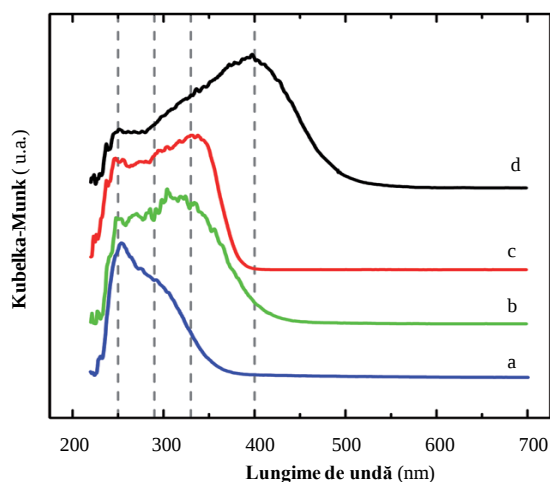


Figura I.15. Spectre UV-Vis: 0,15Mo (a); 1,5Mo (b); AHM (c); MoO₃ (d) (Hahn și colab., 2014)

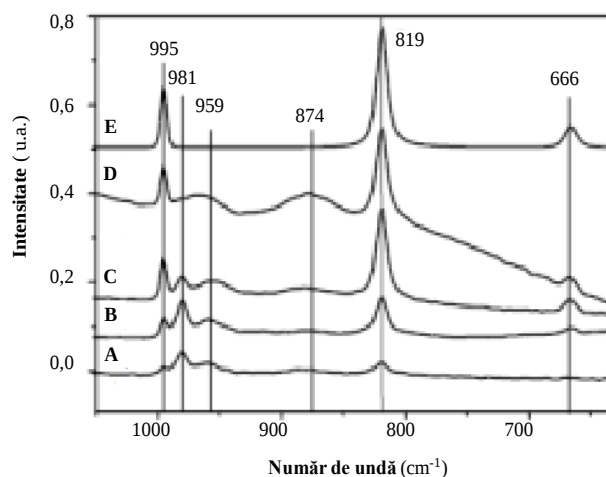


Figura I.16. Spectre Raman: 4Mo (A), 8Mo (B), 12Mo (C), 16Mo (D), MoO₃ (E) (Topka și colab., 2006)

Activitatea catalitică a oxizilor de molibden depinde de structura și dispersia acestora. Astfel, speciile izolate și oligomerii sunt forme active, în timp ce structurile cristaline sunt inactive în metateză (Thomas și colab., 1980; Ono și colab., 1986; Anpo și colab., 1988; Zhang și colab., 1988, 1991; Handzlik și colab., 2004, 2007; Debecker și colab., 2011a, 2011b, 2011c). Trebuie subliniat faptul că, chiar indiferent de concentrația în Mo, doar o mică parte din acesta generează adevărate centre catalitice de metateză. Studii de cinetică (Handzlik, 2003) și de otrăvire a centrelor active (Hardee și Hightower, 1983) au arătat că numărul de centre active pentru un catalizator MoO₃/Al₂O₃ reprezintă cca. 1% din atomii de Mo din compoziția catalizatorului. Într-un studiu mai recent, Amakawa și colab. (2012) au estimat că numărul centrelor active în metateza propilenei, pentru un catalizator MoO_x/SBA-15 este < 2% din concentrația în Mo. Acest comportament este atribuit multiplelor configurații geometrice, ce permit doar unei fracțiuni reduse de specii metalice de pe suprafața catalizatorului să formeze carbenele metalice în contact cu olefina.

Un alt factor important în definirea performanțelor catalitice în metateză este natura suportului. Cele mai utilizate suporturi sunt SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ și SiO₂-Al₂O₃. Alte suporturi cum ar fi zeoliții (H-Beta, MCM-22) (Li și colab., 2006; Liu și colab., 2010) sau materialele mezostructurate (SBA-15, MCM-41, HMS) (Ookoshi și Onaka, 1998; Balcar și Cejka, 2007; Amakawa și colab., 2013), sunt din ce în ce mai mult utilizate. Studiile efectuate demonstrează că aciditatea suportului joacă un rol important în actul catalitic. De exemplu, a fost demonstrat că activitatea unor specii similare de tip MoO_x depuse pe suporturi diferite, variază în ordinea SiO₂-Al₂O₃ > Al₂O₃ >> SiO₂. Această ordine este identică cu cea a scăderii

acidității Brønsted a acestor suporturi (Iwasawa și colab., 1978, 1981; Debecker și colab., 2011d; Liu și colab., 2010; Handzlik și colab., 2005, 2006). Se consideră că interacțiunile între speciile MoO_x dispersate pe suprafața suportului și centrele acide sunt favorabile în cataliza de metateză.

Pe de altă parte, arhitectura și mărimea porilor suportului pot afecta performanțele catalitice. De exemplu, suporturile mezoporoase ordonate induc o activitate superioară față de materialele poroase neordonate, de compoziție similară (Balcar și Cejka, 2007; Ookoshi și Onaka, 1998). Materialele mezostructurate au o suprafață specifică foarte mare, și asigură astfel o bună dispersie a oxidului de molibden (Topka și colab., 2006; Handzlik și colab., 2007; Debecker și colab., 2011).

Referitor la mecanismul de metateză pe catalizatorii $\text{MoO}_x/\text{suport}$, este unanim acceptat faptul că el decurge prin intermediul carbenelor metalice ($\text{Mo}=\text{CHR}$) (figura I.17). Cât privește formarea carbenelor, există diferite sugestii, în acord cu mecanismele prezentate în Schema I.7.

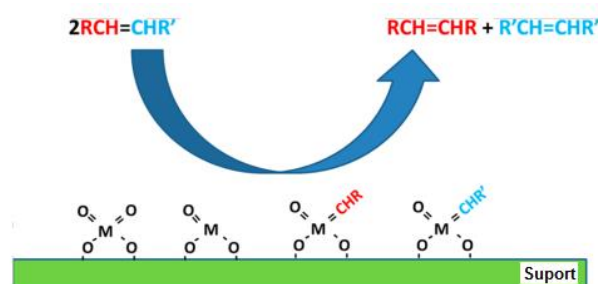
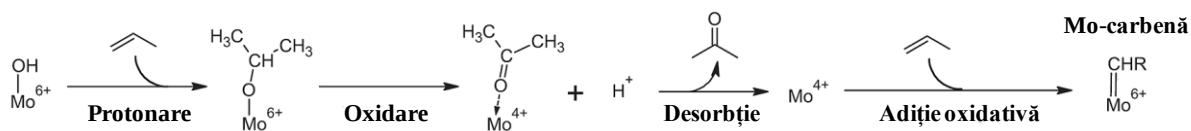


Figura I.17. Schema mecanismului de metateză pe un catalizator $\text{MoO}_x/\text{suport}$ ($M = \text{Mo}$)

Într-un studiu recent, Schlögl și colab. (Amakawa și colab., 2012) au combinat studiul IR în *operando* cu măsurătorile de calorimetrie pentru a stabili modul de formare a carbenelor pe un catalizator $\text{MoO}_x/\text{SBA-15}$. Ei consideră că cea mai probabilă cale de formare a speciilor active de tip Mo(VI) -alchil constă în mai multe etape, descrise în Schema I.9.



Schema I.9. Formarea carbenelor pe un catalizator $\text{MoO}_x/\text{SBA-15}$ (Amakawa și colab., 2012)

Pe baza rezultatelor prezentate aici, se poate spune că materialele mezostructurate de tip SBA-15 sunt suporturi performante pentru oxizii de molibden în reacțiile de metateză. Din

acest motiv, pentru studiul reacției dintre etenă și butene am utilizat catalizatori de tip $\text{MoO}_x/\text{AlSBA-15}$. Pentru comparație, alte sisteme catalitice au fost studiate: $\text{MoO}_x/\text{SBA-15}$, $\text{MoO}_x/(\text{Al})\text{SiO}_2$ și $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Capitolul II

PARTEA EXPERIMENTALĂ

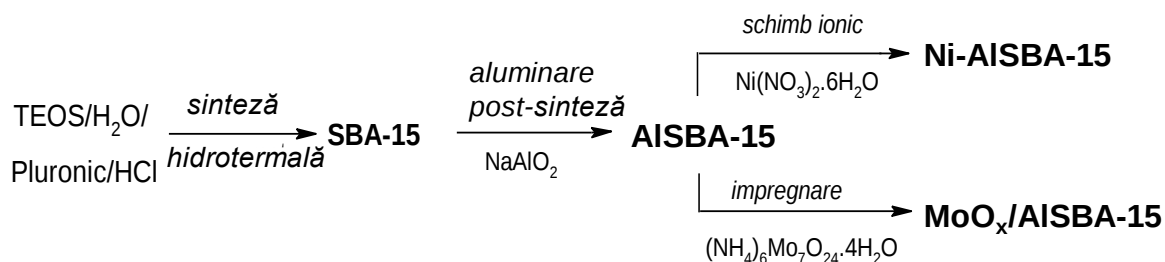
În acest capitol sunt prezentate detalii experimentale legate de: (i) sinteza materialelor (obținerea silicei SBA-15, aluminarea post-sinteză, schimbul ionic și impregnarea), (ii) caracterizarea fizico-chimică a materialelor (difracția razelor X, fizisorbția de azot, rezonanța magnetică nucleară de ^{27}Al și ^{29}Si , microscopia electronică de transmisie, analiza termogravimetrică, analiza elementală, spectroscopia DRUV-Vis, spectroscopia Raman, spectroscopia fotoelectronică de raze X) și (iii) reacțiile catalitice (oligomerizarea realizată în mod „batch” și mod dinamic și cuplajul oligomerizare-metateză).

II.1. SINTEZA MATERIALELOR

II.1.1. Reactivi și etape principale de sinteză

Pentru sinteza materialelor folosite în această teză s-au folosit următorii produși chimici: poli (etilen glicol)-bloc-poli (propilen glicol)-bloc-poli (etilen glicol) (Pluronic P123, $M_{\text{medie}} = 5800$) (Aldrich), tetraetilortosilicat (TEOS) 99% (Aldrich), acid clorhidric 36,5% (Aldrich), aluminat de sodiu 54% (Carlo Erba), azotat de amoniu 99% (Acros Organics), azotat de nichel hexahidratat 98% (Alfa Aesar), heptamolibdat de amoniu tetrahidratat 99% (Merck).

Prepararea materialelor catalitice s-a realizat printr-o succesiune de etape, descrise în schema II.1: (i) prepararea silicei SBA-15, (ii) aluminarea silicei pentru a obține materialele ALSBA-15, (iii) prepararea materialelor Ni-ALSBA-15. În paralel, din SBA-15 și ALSBA-15 s-au preparat, prin impregnare, materialele conținând oxid de molibden.



Schema II.1. Etapele principale ale preparării catalizatorilor cu topologie SBA-15

II.1.2. Sinteza silicei mezoporoase SBA-15

II.1.2.1. Sinteza la 100 °C

- Într-un balon cu două gâturi (500 mL) se adaugă 7 g tribloc co-polimer Pluronic P123 într-o soluție apoasă de 210 g HCl 2 M și 52,5 g H₂O și se agită pe o baie cu ulei cu agitare magnetică, la temperatura de 40 °C, sub reflux, timp de 2 h;
- Se adaugă în picătură TEOS-ul (14,88 g) și se continuă agitarea timp de 24 h la temperatura de 40 °C;
- Se transferă soluția vâscoasă într-o autoclavă căptușită cu teflon și se supune tratamentului hidrotermal la 100 °C timp de 48 h;
- După tratamentul hidrotermal, se răcește autoclava și se filtrează soluția;
- Precipitatul, se spală cu apă distilată până la pH neutru și se usucă în etuvă la temperatura de 80 °C timp de 12 h;
- Se calcinează produsul la 550 °C timp de 8 h cu o viteză de încălzire de 1,5 °C/min în aer, pentru a elimina surfactantul și a elibera porii. Răcirea se face lent.

II.1.2.2. Sinteza la 130 °C

- Într-un balon cu două gâturi (500 mL) se adaugă 10 g tribloc co-polimer Pluronic P123 într-o soluție apoasă de 56,15 g HCl 37% și 250 g H₂O și se agită pe o baie cu ulei cu agitare magnetică, la temperatura de 55 °C, sub reflux, timp de 1 h și 30 min;
- Se adaugă în picătură TEOS-ul (23,63 g) și se continuă agitarea timp de 5 h la temperatura de 55 °C;
- Se transferă soluția vâscoasă într-o autoclavă căptușită cu teflon și se supune tratamentului hidrotermal la 130 °C timp de 24 h;
- După tratamentul hidrotermal, se răcește autoclava și se filtrează soluția;

- Precipitatul, se spală cu apă distilată până la pH neutru și se usucă în etuvă la temperatura de 80 °C timp de 24 h;

- Se calcinează produsul la 550 °C timp de 8 h cu o viteză de încălzire de 1,5 °C/min în aer. Răcirea se face lent.

II.1.3. Aluminarea silicei SBA-15

Pentru aluminarea silicei am adoptat metoda propusă de Luan și colab. (1999), utilizând aluminatul de sodiu ca sursă de Al. Tratamentul a fost realizat la 25 °C, pentru o durată de 15 h, prin agitarea a 4 g SBA-15 în 400 ml de apă distilată (sau etanol absolut) ce conține diferite cantități de aluminat de sodiu (ce corespund rapoartelor Si/Al = 1, 5 sau 10). Suspensia finală a fost filtrată, spălată cu apă distilată și uscată la 80 °C pentru 12 h. S-a calcinat materialul la 550 °C timp de 6 h cu o viteză de 0,5 °C/min, în aer.

II.1.4. Schimbul ionic cu amoniu și nichel

Schimbul ionic cu NH_4^+ a fost realizat asupra materialelor aluminate utilizând o soluție de azotat de amoniu 0,5 M în apă.

- 4 g de solid este pus în contact cu 200 ml de soluție de azotat de amoniu la 25 °C timp de 2 h cu o agitare de 500 rpm;
- Solidul este recuperat prin filtrare;
- În final, suspensia este spălată cu 2 L apă distilată și apoi solidul rezultat este uscat la 80 °C pentru 12 h.

Schimbul ionic cu Ni^{2+} a fost realizat asupra materialelor în forma NH_4^+ utilizând o soluție de azotat de nichel 0,5 M în apă.

- 4 g de solid este pus în contact cu 200 ml de soluție de azotat de nichel la 25 °C timp de 2 h cu o agitare de 500 rpm;
- Solidul este recuperat prin filtrare;
- În final, suspensia este spălată cu 2 L apă distilată iar apoi solidul rezultat este uscat la 80 °C pentru 12 h și calcinat în aer la 550 °C timp de 6 h cu o viteză de 0,5 °C/min.

II.1.5. Sinteza materialelor $\text{MoO}_x/(\text{Al})\text{SBA-15}$

Materialele $\text{MoO}_x/(\text{Al})\text{SBA-15}$ au fost obținute prin impregnarea probelor SBA-15 și ALSBA-15. Pentru aceasta, 2 g de material este suspendat în 8 ml de apă distilată ce conține diverse cantități de heptamolibdat de amoniu pentru realizarea unor concentrații de 5, 7 și 10% Mo. Suspensia se agită cu o baghetă de sticlă la temperatura camerei timp de 1 h, apoi se usucă la 80 °C timp de 12 h și se calcinează în aer la 550 °C, cu o viteză de 0,5 °C/min.

II.1.6. Sinteza materialelor Ni-AlSiO_2 și $\text{MoO}_x/(\text{Al})\text{SiO}_2$

Materialele catalitice Ni-AlSiO_2 și $\text{MoO}_x/(\text{Al})\text{SiO}_2$ au fost preparate folosind o silice comercială ca material de plecare (Davicat (R) SI 1454; Lot # SP550-10019ID35; particule de 200 μm). Toate etapele (aluminare, schimb ionic, impregnare) au fost realizate în condiții identice celor prezentate mai sus pentru silicea SBA-15.

II.1.7. Sinteza materialelor $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

În reacția de metateză am utilizat drept catalizator și un oxid mixt $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ furnizat de către grupul de cercetare condus de Dr. Hubert Mutin (echipa CMOS, Institutul Charles Gerhardt Montpellier). Acest material a fost obținut printr-o metodă dezvoltată de acest grup, ce constă într-o sinteză de tip sol-gel în mediu organic, în absența totală a apei (metodă non-hidrolitică). Sinteza a fost realizată într-o singură etapă, folosind cloruri (Mo, Al, Si) ca precursori, în mediu de eter izopropilic, la 110 °C, în autoclavă, timp de 4 zile. Gelul obținut a fost uscat și apoi calcinat 5 h la 500 °C.

II.2. CARACTERIZAREA MATERIALELOR

II.2.1. Difrakția razelor X

Difrakția de raze X (DRX) se bazează pe măsurarea unghiului de difracție legat de vectorul undei difractate pentru o familie de planuri paralele (figura II.1).

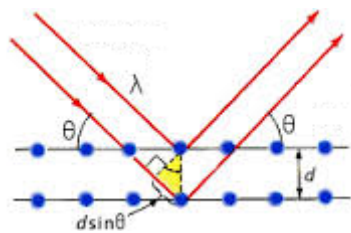


Figura II.1. Schema de difracție pentru o familie de planuri paralele

Familiile de planuri paralele de difracție sunt indexate conform indicilor Miller (hkl). Distanța inter-reticulară d_{hkl} asociată unei familii de planuri este corelată unghiului de difracție prin relația Bragg:

$$2 d_{hkl} \sin\theta = \lambda$$

cu λ – lungimea undei fasciculului incident

Identificarea fazei probelor calcinate a fost efectuată prin difracție de raze X asupra pudrelor, la unghiuri mici ($2\theta = 0,5-6^\circ$), utilizând un difractometru Bruker AXS D8, ce utilizează radiația $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) și filtru de Ni. Montajul este de tip Bragg-Brentano: proba are o orientare fixă în comparație cu vectorul de difracție.

O difractogramă tip pentru o silice mezoporoasă de tip SBA-15 este redată în figura II.2. Difractograma silicei prezintă un pic de difracție intens d_{100} (la $2\theta = 0,93^\circ$) și două picuri de difracție mai puțin intense d_{110} (la $2\theta = 1,60^\circ$) și d_{200} (la $2\theta = 1,84^\circ$) caracteristice topologiei hexagonale SBA-15 (Zhao și colab., 1998). Distanța d_{100} se poate determina cu ecuația Bragg: $d_{100} = \lambda/2\sin\theta$. Valoarea picului (100) permite calcularea parametrului a_0 , conform relației: $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$. Aceste formule au fost folosite pentru calcularea distanței inter-reticulare și parametrului de rețea.

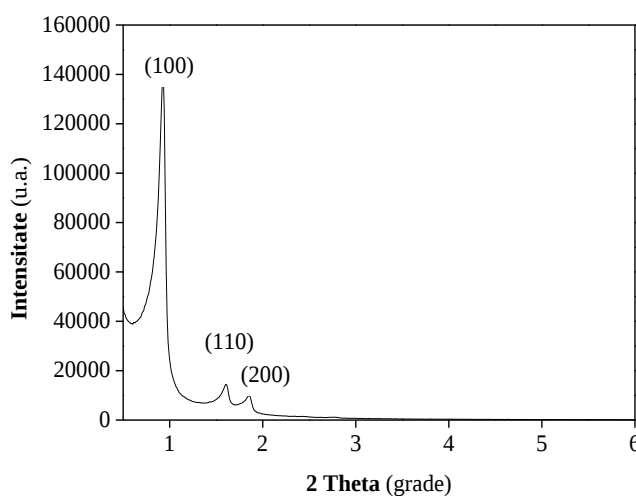


Figura II.2. Difractograma de raze X pentru silicea mezoporoasă SBA-15

II.2.2. Evaluarea proprietăților texturale – fizisorbția azotului

Proprietățile texturale ale materialelor (dimensiunea porilor, distribuția porilor după mărime, volumul poros și suprafața specifică) au fost determinate pe baza izotermelor de adsorbție-desorbție de azot obținute la $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Izotermele au fost obținute folosind probele calcinate, în pudră, pe un aparat Micromeritics ASAP 2020. Înainte de analiză proba (aproximativ 30-40 mg) a fost degazată sub vid avansat (3×10^{-3} Torr), pentru aproximativ 6 ore, la o temperatură de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ pentru eliminarea speciilor fizisorbite la suprafața solidului. Pe baza datelor experimentale s-a determinat izoterma de adsorbție-desorbție. În figura II.3 este prezentată o izotermă tip pentru silica SBA-15. Izoterma este de tipul IV (conform normelor IUPAC), indicând caracterul mezoporos al acestor materiale. Izoterma prezintă o buclă de histeresis (uniformă, de tipul H1) ce corespunde condensării capilare a azotului în mezopori, în gama de presiuni relative 0,6-0,8. Ramurile de adsorbție/desorbție sunt abrupte, sugerând o structură poroasă foarte ordonată a acestor materiale, cu o distribuție îngustă a dimensiunii porilor (Zhao și colab., 1998).

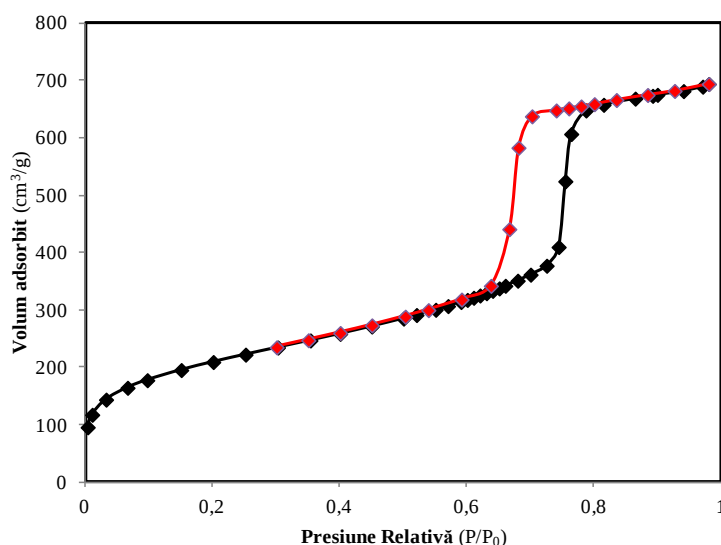


Figura II.3. Izoterma tip de adsorbție-desorbție a N_2 a silicei pure SBA-15

Volumul poros total s-a determinat din izoterma de adsorbție la capătul zonei de condensare capilară ($P/P_0 = 0,95$). Diametrul mezoporilor s-a evaluat prin metoda BdB (Broekhoff și De Boer, 1968) aplicabilă ramurei de desorbție a izotermei. Această metodă se bazează pe ecuația Kelvin care leagă presiunea relativă P/P_0 de raza de curbură a meniscului lichidului condensat într-un por (Rouquerol și colab., 1999). Spre deosebire de metoda BJH (Barrett și colab., 1951) care subestimează puțin dimensiunea porilor, metoda BdB ține cont de grosimea filmului de adsorbat condensat în pori și de curbura acestora. Volumul

mezoporilor, V_{mez} (doar pentru porii largi), volumul porilor secundari, V_s (volumul microporilor și a mezoporilor cu diametru redus, din pereți) și grosimea pereților, t , au fost determinate cu următoarele formule (Galarneau și colab., 2007): $V_{mez} = (D/1,05a_0)^2 (V + 1/\rho_{Si})$; $V_s = V - V_{mez}$; $t = a_0 - 0,95D$, unde ρ_{Si} este densitatea silicei amorfe (2,2) și a_0 este parametrul celulei elementare ($a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$, obținută din datele DRX).

Pentru calcularea suprafeței specifice s-a folosit metoda BET (Brunauer și colab., 1938), aplicată la valori mici ale presiunii parțiale ($0,05 < P/P_0 < 0,35$). Formula de calcul este:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_{mc}} \left[1 + (C - 1) \frac{P}{P_0} \right]$$

$$S_{BET} = \frac{V_{mc} N_A A_m}{V_m}$$

unde: A_m este suprafața ocupată de o moleculă de azot ($0,162 \text{ nm}^2$); C este un parametru caracteristic interacției azotului cu suprafața solidului; N_A este numărul lui Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$); P este presiunea azotului gazos la echilibru, în rampa aparatului (Pa); P_0 este presiunea vaporilor saturați de azot la 77 K (Pa); V este volumul total al azotului adsorbit (mL/g); V_{mc} este volumul ce corespunde unui strat monomolecular de azot; V_m volumul molar al azotului (22414 mL/mol).

II.2.3. Rezonanța Magnetică Nucleară pentru ^{27}Al și ^{29}Si

Spectroscopia RMN ^{27}Al a fost utilizată cu scopul de a determina natura speciilor de aluminiu în materialele catalitice. Spectrele ^{27}Al au fost obținute pe un spectrometru VARIAN VNMRS600 la 104,26 MHz cu o sondă MAS (rotație la unghiul magic) utilizând rotoare din zirconiu de 3,2 mm. S-a folosit o secvență cu un singur impuls cu decuplarea ^1H , impulsuri de 1 μs (ce corespund unui unghi al pulsului de $\pi/12$), un timp de reciclare $D1 = 1 \text{ s}$ și o frecvență de rotație de 20 kHz. Deplasările chimice sunt comparate cu cele obținute pe o soluție apoasă de nitrat de aluminiu.

Pentru a obține informații despre evoluția vecinătăților atomilor de Si după aluminare s-a utilizat spectroscopia RMN ^{29}Si . Spectrele ^{29}Si au fost obținute pe un spectrometru VARIAN VNMRS300 la 59,6 MHz cu o sondă MAS (rotație la unghiul magic) utilizând rotoare din zirconiu de 3,2 mm. Rezultatele au fost obținute utilizând o secvență cu un singur impuls cu decuplarea ^1H , impulsuri de 2 μs (ce corespund unui unghi al pulsului de $\pi/6$), un timp de reciclare $D1 = 60 \text{ s}$ și o frecvență de rotație de 6 kHz. Deplasările chimice sunt

comparate cu cele obținute cu trimetilsilan $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ utilizând o probă solidă de octa(dimetilsiloxi)silsesquioxan Q8M8H ca referință secundară.

II.2.4. Analize termogravimetrice

Analiza termogravimetrică (ATG) permite determinarea variației de masă a unei probe în funcție de creșterea temperaturii. Proba este încălzită conform unor rampe programate iar diferențele de masă care se produc sunt măsurate și înregistrate cu ajutorul unei microbalanțe. Diferența de masă este cauzată de evaporarea sau descompunerea compușilor volatili prezenți în probă. Măsurătorile au fost efectuate pe probele folosite în cataliză, cu scopul de a evalua cantitatea de produse imobilizate în porii catalizatorilor. În mod obișnuit, pentru temperaturi cuprinse între 25 și 100 °C, variația masică a probei este datorată deshidratării. De la 150 la 450 °C, pierderea de masă este datorată descompunerii moleculelor organice. Pentru temperaturi superioare de 450 °C pierderea de masă se datorează eliminării produșilor foarte grei sau degradării structurii minerale.

Analiza termo-gravimetrică a fost realizată pe probe de 10-20 mg, în pudră, utilizând un aparat NETZSCH TG 209C. Tratamentul termic a urmat o rampă de 10 °C/min de la 40 la 900 °C sub flux de aer sau azot (20 mL/min).

II.2.5. Analize elementale

Analiza cantitativă a anumitor elemente chimice din probe a fost realizată la laboratorul de Măsurători Chimice din cadrul Université Montpellier II. S-a urmărit conținutul de siliciu, aluminiu și nichel din materialele sintetizate. S-a folosit metoda de spectroscopie de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-OES), pe un aparat Perkin Elmer Optima 7000 DV. În prealabil, elementele au fost trecute în soluție, prin dizolvarea probelor.

II.2.6. Spectroscopia DRUV-Vis

Măsurătorile de spectroscopie UV-Vis au fost realizate pentru probele ce conțin molibden. Spectrele au fost înregistrate pe un spectometru Perkin Elmer Lambda 40 ce utilizează lampă de deuteriu pentru domeniul UV și lampă de wolfram pentru domeniul vizibil. Spectrele au fost înregistrate la lungimi de undă cuprinse între 200-800 nm, în mod reflexie-difuză, folosind pudre. Rezultatele au fost prelucrate prin funcția Kubelka-Munk.

II.2.7. Spectroscopia Raman

Spectroscopia Raman a fost întrebuințată pentru a determina natura speciilor de molibden din catalizatorii de metateză. Spectrele au fost înregistrate în aer, la 25 °C, pe un microspectrometru cofocal Labram HR, Jobin-Yvon. Proba a fost iluminată cu o rază laser (ioni argon-kripton). Semnalul Raman a fost detectat cu un sistem CCD. Calibrarea aparatului s-a făcut cu o pastilă de siliciu, pentru un semnal de referință la 521 cm⁻¹. Timpul de achiziție este între 10 și 60 s, în domeniul de numere de undă 200-1200 cm⁻¹.

II.2.8. Spectroscopia fotoelectronică de raze X (XPS)

Starea de oxidare a Mo în probele de catalizatori a fost determinată prin spectrometrie fotoelectronică de raze X (XPS). Principiul acestei metode constă în excitarea atomilor unui material de către o radiație electromagnetică și măsurarea spectrului de energie a electronilor emiși de către fotoemisie. Analizele au fost realizate cu un aparat ESCALAB 250 (Thermo Electron) echipat cu o sursă monocromatică de rază Al K α (1486,6 eV). Zona analizată are un diametru de 400 μ m.

II.2.9. Microscopia electronică de transmisie

Această tehnică a fost utilizată pentru caracterizarea texturii materialelor mezoporoase. Probele sunt mărunțite cu grijă într-un mojar din agat, apoi dispersate în etanol absolut cu ajutorul unei băi cu ultrasunete. O picătură din această soluție este apoi depusă pe o grilă care este ulterior uscată la temperatură ambiantă. Imaginile au fost obținute pe un microscop electronic de transmisie JEOL 1200 EX II cu o tensiune de 120 kV. Clișeele sunt obținute pe un film plat cu mărimi între 20000 și 120000 (cu sau fără membrană obiectiv).

II.3. REACȚIILE CATALITICE

II.3.1. Reacția de oligomerizare a etilenei

Reacția de oligomerizare a etilenei a fost realizată atât în modul „batch” (reactor tip autoclavă, cu agitare), cât și în modul dinamic (reactor cu catalizator în strat fix).

II.3.1.1. Oligomerizarea în mod „batch”, semi-continuu

Reacția a fost realizată în sistem trifazic (solid-lichid-gaz), în mod semi-continuu (alimentare continuă cu etilenă și acumulare de produse în reactor). Montajul de reacție este prezentat în mod simplificat în figura II.4. Reactorul este o autoclavă (Parr) din aliaj de titan de 300 mL, prevăzută cu agitare mecanică cu o turbină auto-aspirantă, un sistem de reglare a temperaturii și de prelevare a produșilor de reacție.

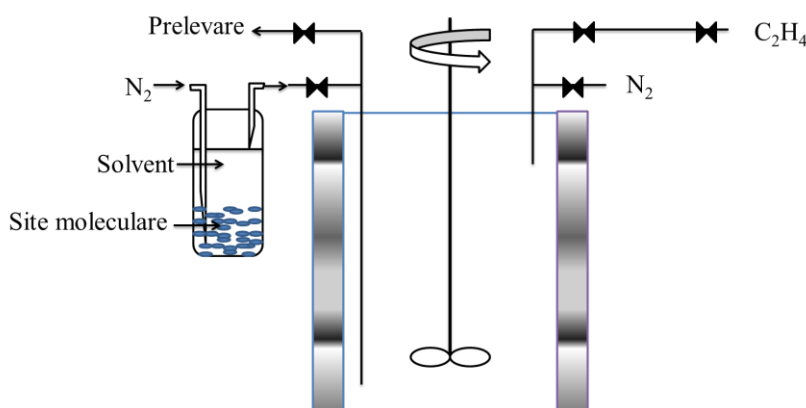


Figura II.4. Schema reactorului „batch” semi-continuu

Pentru realizarea reacțiilor catalitice este necesară activarea prealabilă a catalizatorilor la temperatură ridicată. Astfel, 500 mg catalizator a fost activat pentru 12 h la 550 °C sub azot într-un cuptor tubular. Activarea permite, pe de o parte, eliminarea urmelor de apă care blochează centrele active de nichel și, pe de altă parte, formarea centrelor catalitice de Ni necesare pentru reacția de oligomerizare (Lallemand și colab., 2009). Această procedură este o formă optimă de activare pentru astfel de materiale (Zhang și colab., 1997).

Transferul catalizatorului din cuptorul tubular în reactor s-a efectuat cu un tub de cuarț închis aflat sub azot. Catalizatorul introdus a fost activat în continuare pentru alte 3 h, timp în care temperatura a fost menținută la 200 °C. În paralel, 100 mL de solvent (n-heptan uscat pe site molecule) a fost degazat sub flux de azot timp de 1 h. În reactorul răcit la 40 °C se

introduce n-heptanul, după care sistemul de reacție este încălzit la temperatura de reacție (de exemplu la 150 °C) și se pornește agitarea (1000 rpm). Când temperatura s-a stabilizat, reactorul a fost pus sub presiune de etilenă (calitate N25-Air Liquide). Presiunea de etilenă a fost menținută constantă pe toată durata reacției, reactorul fiind conectat la butelia de etilenă. În primele 5 minute de reacție a fost observat un efect exotermic, care se datorează fie adsorbției etilenei pe suprafața catalizatorului fie exotermicității reacției ($\Delta H \sim -100$ kJ/mol). După o oră alimentarea cu etilenă, încălzirea și agitarea au fost oprite iar reactorul a fost răcit la -10 °C pentru conservarea speciilor volatile (butenele), apoi produșii au fost analizați prin cromatografie.

Analizele produșilor de reacție au fost efectuate prin cromatografie gazoasă (GC), utilizând un cromatograf Varian 3900 echipat cu o coloană nepolară DB1 (0,32 mm, 3 μ m, 60 m) și un detector FID. Aparatul și analiza sunt controlate cu ajutorul unui program de calculator (Star Toolbar V5.52). Programul temperaturii pe durata analizei constă dintr-o rampă, între 40 °C și 250 °C (5 °C/min) urmată de un palier de 10 min la 250 °C. Gazul purtător este hidrogenul (U-Air Liquide), alimentat cu un debit de 1 mL/min. Cantitatea de probă injectată este de 0,5 μ l. În figura II.5 este prezentată o cromatogramă tip.

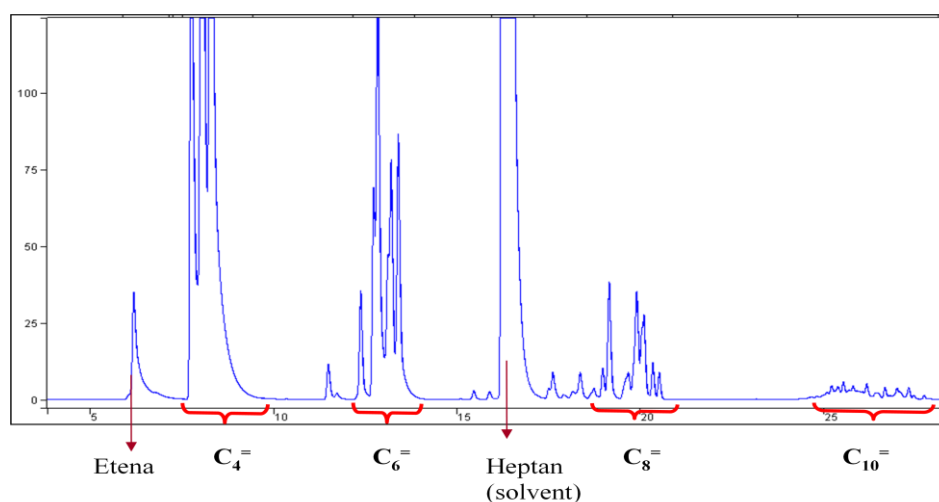


Figura II.5. Cromatograma tip pentru produsele de oligomerizare în „batch”

Pentru analiza cantitativă s-a considerat solventul ca etalon intern. Activitatea totală (A , în gram de oligomeri pe gram de catalizator și h) a fost calculată cu următoarea formulă.

$$A = \sum_{n=1}^{14} \left(28 \times \frac{\sum_n C_n \times \frac{d_s \times V_s}{M_s}}{C_s} \times \frac{n}{2} \right) \times \frac{1}{m} \times \frac{60}{t}$$

unde: n este numărul de atomi de carbon ai olefinei; C_n este procentul olefinei cu n atomi de carbon (în termen de arie); d_s este densitatea solventului ($0,689 \text{ g/cm}^3$); V_s este volumul solventului (100 ml); M_s este masa molară a solventului (în g/mol); C_s este procentul ariei picului solventului; m este masa catalizatorului (în g); t este timpul de reacție (în minute).

Selectivitatea (S_n) olefinei cu n atomi de carbon este calculată utilizând formula următoare:

$$S_n = \frac{\frac{\sum C_n \times \frac{d_s \times V_s}{M_s}}{C_s}}{\sum_{n=1}^{14} \left(\frac{\sum C_n \times \frac{d_s \times V_s}{M_s}}{C_s} \right)} \times 100$$

II.3.1.2. Oligomerizarea în mod dinamic, în continuu

Reactorul, fabricat de TOP INDUSTRIE S.A., este un tub din oțel inoxidabil ($X_6NiCrTiMoVB25-15-2$), având un diametru intern de 7 mm și o lungime de 173 mm, putând fi exploatat până la 600°C și 70 bari. El prezintă în interior o frită din inox ($60 \mu\text{m}$) situată la 46 mm de extremitatea inferioară, pe care se depune catalizatorul. Volumul util al reactorului este de 5 mL. Reactorul este plasat într-un cuptor tubular, prevăzut cu două coliere de încălzire electrică (figura II.6). Montajul este echipat cu un termocuplu pentru a măsura temperatura (în contact cu stratul de catalizator) și unul plasat în exterior, în zona rezistențelor electrice, folosit la reglarea temperaturii.

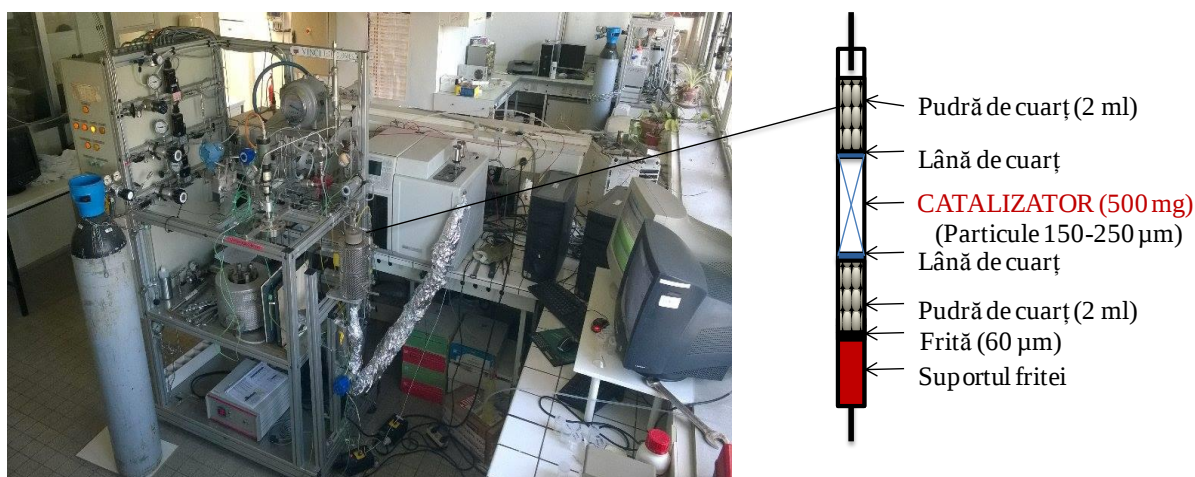


Figura II.6. Montajul de reacție și schema reactorului dinamic

Reactorul este integrat într-un montaj complex (figura II.7) ce mai conține:

- un sistem de alimentare gaze, compus din trei trasee paralele, echipate cu debimetre masice Brooks 5850S HP, pentru aer (0–2 NL/h), etilenă (0–15 NL/h) și azot (0–6 NL/h);

- un sistem de reglare a presiunii compus dintr-un deversor TESCO 26-1700 (situat după reactor) și un regulator de presiune montat la intrarea în reactor;
- un contor de gaz ACTARIS.

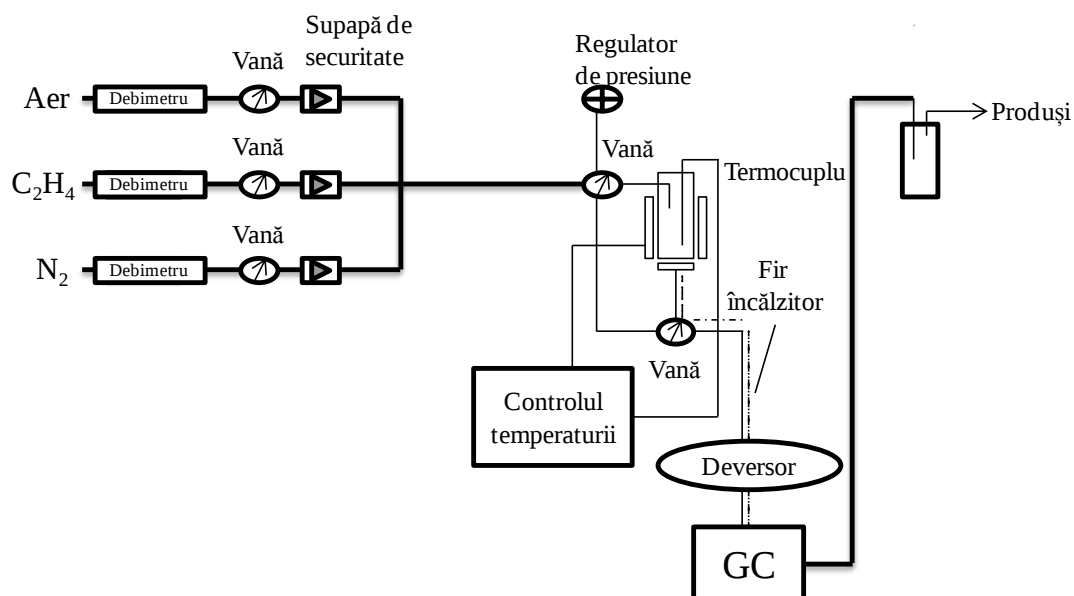


Figura II.7. Montajul integral al instalației pentru reacția în mod dinamic

Catalizatorul folosit în reacție este sub formă de granule 150–250 μm . Pudra de catalizator este transformată mai întâi în pastile ($2,54\text{ cm}^2$ și 1 mm grosime), prin presare la 5 bari, timp de 5 minute (în aceste condiții mezoporozitatea este conservată). Pastilele sunt apoi granulate prin mojarare, după care, cu un sistem de site, se selectează granulația dorită. Catalizatorul (de obicei 500 mg) este plasat în reactor între straturi de granule (2 mL) și vată de cuarț (0,2 mL), așa cum este prezentat în figura II.6.

Activarea catalizatorului înainte de reacție se face direct în reactor (încălzire la 550 $^{\circ}\text{C}$ timp de 8 h, cu o rampă de 60 $^{\circ}\text{C/h}$), sub flux de azot (calitate U – Air Liquide). După perioada de activare (realizată pe durata nopții), temperatura reactorului este coborâtă la temperatura de reacție. O dată stabilizată temperatura, reactorul este pus sub flux constant de etilenă (calitate N25 – Air Liquide). Presiunea este menținută constantă pe timpul reacției cu ajutorul unui deversor. Pe baza rezultatelor obținute în reactorul semi-continuu, am ales ca presiune de referință 30 bari de etilenă.

Produsele care ies din reactor sunt dirijate spre analiza cromatografică, printr-un traseu încălzit la cca. 100 $^{\circ}\text{C}$. Probele sunt introduse în cromatograf cu ajutorul unei bucle de injecție calibrată. Prima analiză este înregistrată după 15 min de la alimentarea inițială cu etilenă; acest timp este necesar pentru ca produsele de reacție să ajungă de la reactor la cromatograf. Analizele, realizate automat la un interval de 25 de minute, au fost efectuate prin

cromatografie în fază gazoasă pe un cromatograf Varian CP-3800 echipat cu o coloană Poraplot Q (Varian, 25 m, 0,53 m), un detector FID și o buclă de injecție de 2 μ l, totul controlat prin calculator (program Star Toolbar V6). Pentru analiză, incinta cu coloană cromatografică este încălzită de la 70 la 250 $^{\circ}$ C (10 $^{\circ}$ C/min). Temperaturile de injecție și de detecție sunt 260 și respectiv 250 $^{\circ}$ C. Gazul purtător este hidrogenul (calitate U – Air Liquide) cu un debit de 1 mL/min. În figura II.8 este redată o cromatogramă tip.

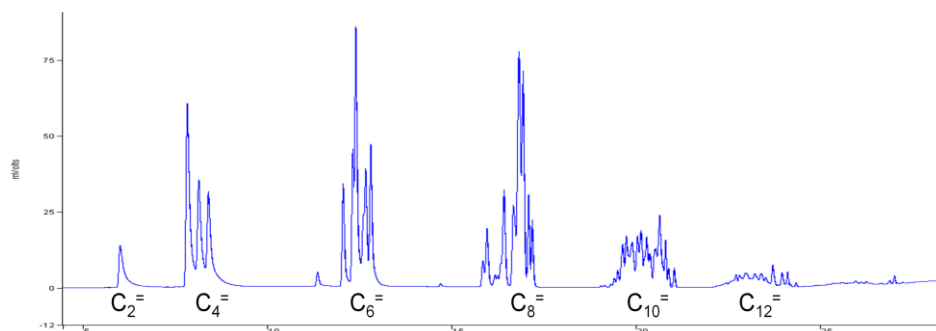


Figura II.8. Cromatograma tip pentru produsele de oligomerizare în mod dinamic

După fiecare set de trei analize reactorul este depresurizat și pus sub flux de N₂ pentru aproximativ 20-25 min pentru eliminarea tuturor speciilor formate și pentru curățirea traseului. Apoi, reactorul este din nou pus sub presiune de etilenă și ciclul se reia.

II.3.1.3. Reacțiile cuplate oligomerizare-metateză, în mod dinamic, în continuu

Reacțiile cuplate oligomerizare-metateză au fost realizate în același reactor și montaj ca în cazul precedent. Diferența constă în faptul că s-au folosit doi catalizatori diferiți, dispuși în straturi suprapuse: catalizatorul de oligomerizare (de ex. Ni- AlSBA-15) și catalizatorul de metateză ($\text{MoO}_x/\text{suport}$). Schema reactorului este redată în figura II.9.

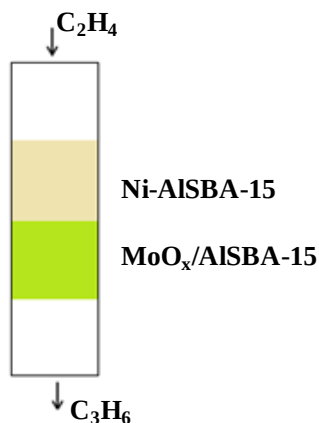


Figura II.9. Schema reactorului de oligomerizare-metateză

Pentru această reacție s-a lucrat cu 150 mg catalizator de oligomerizare și 500 mg catalizator de metateză. Astfel, etilena intră în contact cu primul catalizator (Ni-ALSBA-15) unde se formează 1-butenă, care prin izomerizarea pe centrele acide conduce la 2-*trans*- și 2-*cis*-butenă, iar acestea din urmă împreună cu etilena nereacționată, în contact cu catalizatorul de metateză (MoO_x/suport) dau reacția de metateză pentru a forma propena. Activarea catalizatorului și analiza cromatografică au fost realizate în același mod ca în cazul oligomerizării. În figura II.10 se prezintă un model de cromatogramă.

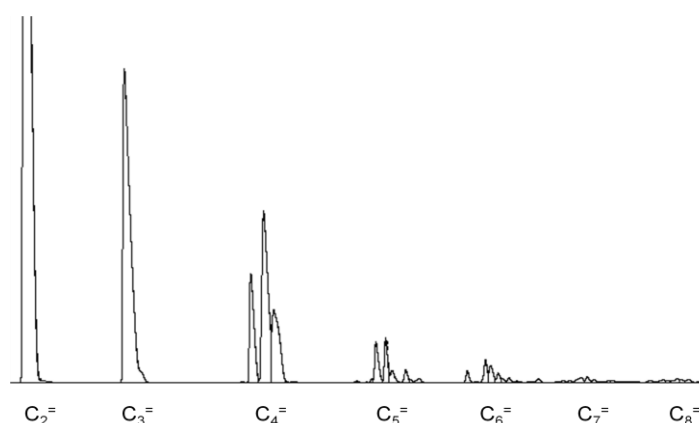


Figura II.10. Cromatograma tip pentru produsele de oligomerizare-metateză în mod dinamic

Conversia la un anumit timp, C_t , s-a calculat cu formula următoare:

$$C_t = 100 - \frac{C_2}{\sum_{n=2}^{10} \frac{n}{2} C_n} * 100$$

Selectivitatea la olefinele cu n atomi de carbon, S_n , s-a calculat cu formula următoare:

$$S_n = \frac{\frac{n}{2} C_n}{\sum_{n=3}^{10} \frac{n}{2} C_n} * 100$$

Selectivitățile izomerilor pentru o olefină cu n atomi de carbon, S_{ni} , s-au obținut cu formula următoare:

$$S_{ni} = \frac{C_{ni}}{\sum C_n} * 100$$

C_2 reprezintă procentajul ariei picului etilenei.

C_{ni} reprezintă procentajul ariei picului izomerului i .

REZULTATE ORIGINALE

Introducere

În această parte sunt prezentate rezultatele originale de cercetare obținute pe parcursul tezei de doctorat. Ea este structurată în trei părți:

(i) *Prepararea și caracterizarea materialelor catalitice.* Folosind ca suport solidele de tip SBA-15, au fost elaborate două familii de materiale catalitice: Ni- AlSBA-15 (catalizatori de oligomerizare) și $\text{MoO}_x/(\text{Al})\text{SBA-15}$ (catalizatori de metateză). De asemenea, au fost preparați catalizatori cu Ni și MoO_x folosind un suport de tip silice comercială. Scopul studiului a fost acela de a optimiza etapele de preparare, pentru a obține de o manieră reproductibilă materiale cu o textură corespunzătoare, posedând centre catalitice adecvate reacțiilor studiate. Derularea studiului de preparare a materialelor a fost realizată ținând cont de rezultatele de caracterizare obținute pe parcurs, folosind metode fizico-chimice adecvate.

(ii) *Oligomerizarea catalitică a etilenei.* Materialele catalitice cu Ni au fost folosite pentru studiul reacției de oligomerizare a etilenei. Reacția a fost realizată în două moduri distincte: (a) în mod semi-continuu, folosind un reactor „batch” (autoclavă cu agitare), în sistem trifazic gaz - lichid - solid și (b) în mod continuu, într-un reactor dinamic, cu catalizatorul în strat fix, în sistem bifazic gaz - solid. Performanțele catalitice ale acestor materiale în reacția de oligomerizare a etilenei au fost urmărite în raport cu proprietățile catalizatorilor, precum și cu parametrii de reacție.

(iii) *Conversia etilenei în propenă prin cuplarea reacțiilor de oligomerizare și metateză.* Pentru a realiza conversia directă a etilenei în propenă, am combinat în același reactor, în aceleași condiții, două reacții: dimerizarea etilenei în butene (pe un prim catalizator, cu Ni) și metateza etilenă-butene (pe un al doilea catalizator, cu Mo). S-a studiat efectul catalizatorilor și al parametrilor de reacție asupra activității și selectivității la propenă.

Capitolul III

PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA MATERIALELOR CATALITICE

(O parte dintre rezultate au făcut obiectul unei publicații apărute în European Physical Journal Special Topics)

Așa cum s-a arătat în studiul bibliografic, catalizatorii performanți în oligomerizarea etilenei sunt materiale mezoporoase, conținând silice, alumina și ioni de nichel în poziție de schimb. Materialele cu topologie SBA-15, datorită proprietăților texturale și de stabilitate remarcabile, sunt candidați excelenți pentru a prepara catalizatori de oligomerizare activi și robuști. Deoarece structura SBA-15 se obține doar în condiții de aciditate ridicată, ea nu poate încorpora aluminiul direct prin sinteză. Prin urmare, pentru prepararea catalizatorilor de oligomerizare, de tip Ni-AlSBA-15, au fost parcurse mai multe etape, care sunt reprezentate schematic în figura III.1. Această figură redă modificările ce au loc pe suprafața mezoporilor în diferite etape.

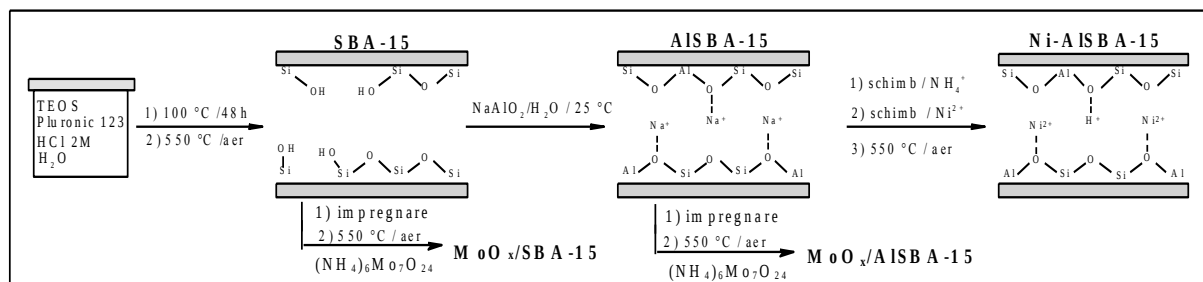


Figura III.1. Etapele principale folosite în prepararea catalizatorilor

Silicea SBA-15 este obținută prin sinteză hidrotermală, după care ea este aluminată cu NaAlO₂ pentru a obține forma AlSBA-15, cu ioni Na⁺ în poziție de schimb. Acești ioni sunt schimbați succesiv cu NH₄⁺ și Ni²⁺ pentru a obține catalizatorii de oligomerizare Ni-AlSBA-15. Materialele catalitice conțin pe suprafața lor ioni Ni²⁺, dar și ioni H⁺, aceștia din urmă constituind centrele acide. Pentru a obține catalizatorii de metateză de tip MoO_x/SBA-15 și MoO_x/AlSBA-15, solidele SBA-15 și respectiv AlSBA-15 au fost impregnate cu molibdat de

amoniu și apoi calcinate în aer (figura III.1). Folosind același protocol experimental, pornind de la o silice comercială (SiO_2), au fost preparate materialele Ni-AlSiO_2 și $\text{MoO}_x/(\text{Al})\text{SiO}_2$.

În cele ce urmează sunt prezentate rezultatele obținute în fiecare etapă, pentru condiții diferite de lucru (temperatură, timp de agitare, concentrații, etc.). Aceste rezultate vor fi interpretate pe baza informațiilor obținute prin tehnici de caracterizare, precum difracția de raze X, adsorbția-desorbția azotului, rezonanța magnetică nucleară, microscopia electronică, analiza elementală, spectroscopia UV, Raman sau XPS.

III.1. Silicea SBA-15

Așa cum a fost raportat într-un studiu anterior (Galarneau și colab., 2001), porozitatea și textura generală a materialelor mezostructurate SBA-15 depind foarte mult de temperatura de sinteză. În această teză am preparat silice cu topologie SBA-15 lucrând la două temperaturi de sinteză: 100 °C (cod SBA-15₁₀₀) și 130 °C (cod SBA-15₁₃₀). În figura III.2 sunt prezentate difractogramele de raze X pentru unghiuri mici, ale probelor sintetizate la cele două temperaturi, și apoi calcinate la 550 °C.

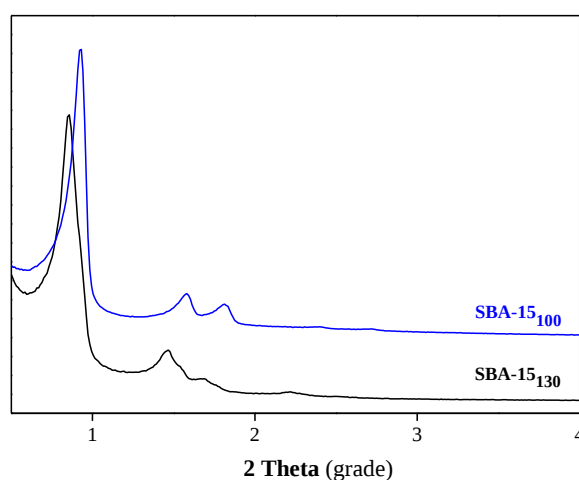


Figura III.2. Difractogramele de raze X pentru probele calcinate SBA-15₁₀₀ și SBA-15₁₃₀

În ambele cazuri difractogramele DRX prezintă un semnal intens (d_{100}) și alte două mai puțin intense (d_{110} și d_{200}), toate fiind caracteristice topologiei SBA-15 (Zhao și colab., 1998). Picurile de difracție pentru proba SBA-15₁₃₀ sunt situate la unghiuri 2θ mai mici, indicând faptul că diametrul mezopozilor în această probă este mai mare. În figura III.3 sunt prezentate imaginile de microscopie electronică de transmisie (TEM) ale solidelor sintetizate la 100 °C.

Ambele imagini evidențiază o dispunere foarte ordonată a mezoporilor, confirmând rezultatele DRX. Rezultate TEM similare au fost obținute și în cazul probelor sintetizate la 130 °C.

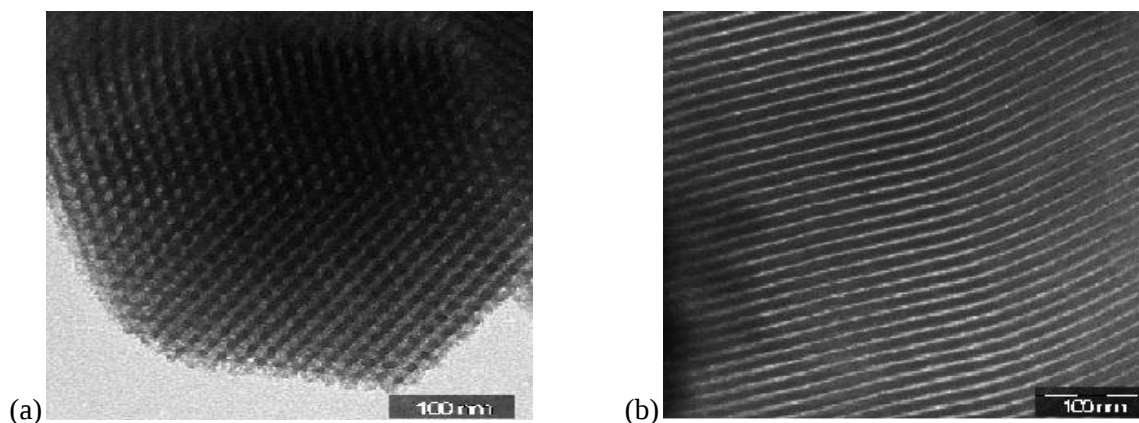


Figura III.3. Imagini TEM pentru proba SBA-15₁₀₀: (a) perpendicular și (b) longitudinal

Proprietățile texturale ale materialelor au fost investigate prin fizisorbție de azot la -196 °C. Izotermele de adsorbție/desorbție pentru materialele SBA-15₁₀₀ și SBA-15₁₃₀ sunt redată în figura III.4.

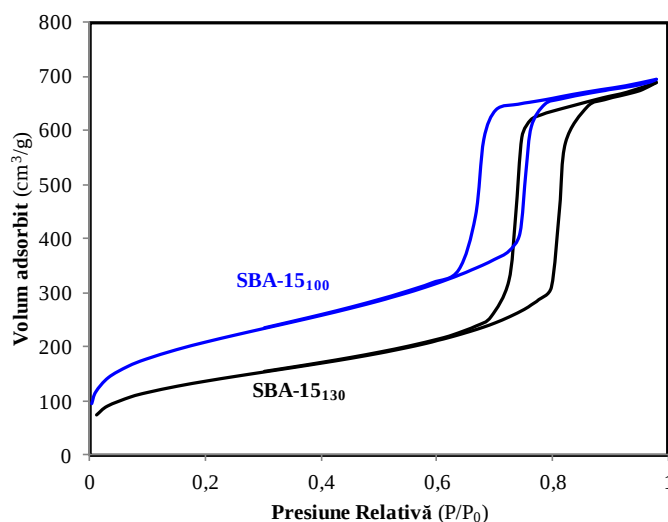


Figura III.4. Izotermele de adsorbție-desorbție de azot pentru solidele SBA-15₁₀₀ și SBA-15₁₃₀

Ambele solide prezintă izoterme de tipul IV cu buclă de histerezis de tip H1, ele fiind caracteristice pentru solidele mezoporoase ordonate, cu o geometrie cilindrică a porilor. Ramurile de adsorbție/desorbție sunt abrupte, sugerând o structură poroasă foarte ordonată a acestor materiale, cu o distribuție îngustă a dimensiunilor porilor (Zhao și colab., 1998). În conformitate cu literatura (Galarneau și colab., 2003) presiunea relativă de umplere a porilor

prin condensarea capilară a azotului crește cu temperatura de sinteză. Într-adevăr, solidele sintetizate la 130 °C prezintă diametre ale porilor de 10,3 nm, în timp ce materialul sintetizat la 100 °C are pori de 8,4 nm. În schimb, solidul preparat la 130 °C are o suprafață specifică și o grosime a pereților mai mici decât cele ale solidului preparat la 100 °C (Tabelul III.1). De asemenea, volumul microporos este mai redus în proba SBA-15₁₃₀.

Tabelul III.1. Proprietățile structurale și texturale ale probelor SBA-15₁₀₀ și SBA-15₁₃₀

	d^a (nm)	a_0^b (nm)	D^c (nm)	V^d (mL/g)	S_{BET}^e (m ² /g)	V_{mez}^f (mL/g)	V_s^g (mL/g)	t^h (nm)
SBA-15 ₁₀₀	9,5	10,9	8,4	1,05	740	0,81	0,25	2,9
SBA-15 ₁₃₀	10,3	11,9	10,3	1,06	480	0,91	0,15	1,4

^a Distanța d_{100} ; ^b Parametrul de rețea; ^c Diametrul porilor; ^d Volumul poros total; ^e Suprafața specifică; ^f Volumul mezoporos; ^g Volumul microporos; ^h Grosimea pereților porilor

III.2. Silicea SBA-15 aluminată (AISBA-15)

Sinteza convențională a silicei SBA-15 necesită condiții puternic acide, care nu sunt favorabile pentru încorporarea directă a atomilor metalici (de exemplu Al, B, Fe) în rețeaua silicei. Printre strategiile propuse pentru prepararea materialelor AISBA-15, “grefarea post-sinteză”, care constă în reacția grupărilor silanol de suprafață cu diferite surse de aluminiu, s-a dovedit a fi o cale eficientă pentru încorporarea speciilor Al^{IV} (tetraedrice) în rețeaua de silice pură SBA-15 (figura III.1). Așa cum se prezintă în partea experimentală, noi am optat pentru metoda ce folosește aluminatul de sodiu ca sursă de aluminiu. Aluminarea s-a realizat în diferite condiții, scopul principal fiind acela de a încorpora cât mai mult aluminiu în rețeaua de silice, de preferință în configurație tetraedrică. Metoda de aluminare cu aluminat de sodiu în mediu apos a fost propusă inițial de către grupul lui Klinowski pentru a introduce atomi de aluminiu în silicalitul MFI (Sulikowski și colab., 1987) și în silicea mezoporoasă MCM-41 (Hamdan și colab., 1996). Luan și colab. (1999) au aplicat această tehnică pentru aluminarea post-sinteză a silicei SBA-15.

III.2.1. Influența cantității de Al

Într-o primă etapă am studiat influența cantității de aluminiu folosită în grefare asupra proprietăților materialelor. Pentru o cantitate fixă de silice SBA-15₁₀₀, s-a variat cantitatea de aluminat de sodiu, pentru a obține rapoarte atomice Si/Al de 2, 5 și respectiv 10. Tabelul III.2

prezintă proprietățile materialelor cu diferite rapoarte Si/Al, obținute prin grefare realizată la temperatura de 25 °C, timp de 15 h.

Rezultatele analizei elementale ale probelor AISBA-15₁₀₀ indică faptul că încorporarea aluminiului folosit în sinteză este aproape completă. Repetarea de mai multe ori a procesului de grefare a condus la rezultate similare, dovedind astfel reproductibilitatea metodei folosite. Referitor la celelalte proprietăți ale materialelor AISBA-15₁₀₀, așa cum se poate observa în Tabelul III.2, ele nu sunt decât foarte puțin influențate de raportul diferit Si/Al.

Tabelul III.2. Proprietățile structurale și texturale ale materialelor AISBA-15₁₀₀ cu rapoarte Si/Al diferite

Si/Al în (atom/atom)		d ^a (nm)	a ₀ ^b (nm)	D ^c (nm)	V ^d (mL/g)	S _{BET} ^e (m ² /g)	V _{mez} ^f (mL/g)	V _s ^g (mL/g)	t ^h (nm)
sinteză	solid								
10	12	9,7	11,2	8,0	0,91	540	0,74	0,17	3,6
5	7	9,6	11,1	7,9	0,91	550	0,75	0,16	3,6
2	3,5	9,2	10,6	7,8	0,91	550	0,75	0,16	3,1

^a Distanța d_{100} ; ^b Parametrul de rețea; ^c Diametrul porilor; ^d Volumul poros total; ^e Suprafața specifică; ^f Volumul mezoporos;

^g Volumul microporos; ^h Grosimea pereților porilor

Pentru a determina natura speciilor de aluminiu în solidele obținute, am efectuat analize RMN ²⁷Al pentru solidele AISBA-15₁₀₀ calcinate, cu diferite rapoarte Si/Al. Spectrele obținute sunt redată în figura III.5.

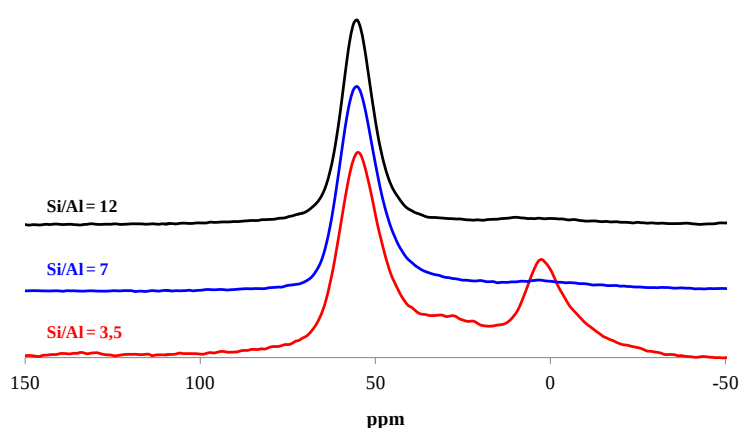


Figura III.5. Spectrele RMN MAS ²⁷Al ale solidelor AISBA-15₁₀₀ calcinate

Pentru toate materialele se observă un semnal intens centrat la 55 ppm, care este caracteristic speciilor de aluminiu coordonate tetraedric. Proba cu raport Si/Al = 3,5 prezintă în plus un semnal important la aproximativ 0 ppm (care este atribuit speciilor de aluminiu

coordinate octaedric) și unul mai mic, la ~30 ppm (semnal atribuit speciilor Al pentacoordinate (Kosslick și colab., 1999)). Aceste două semnale sunt aproape nesemnificative în spectrele materialelor cu rapoarte Si/Al = 7 sau 12. Pe baza acestor rezultate se poate afirma că metoda de grefare post-sinteză cu aluminat de sodiu permite obținerea de materiale AISBA-15 cu rapoarte Si/Al ≥ 7 , în care aluminiul este complet încorporat în rețeaua de silice.

Trebuie menționat faptul că prin metodele de sinteză directă (Yue și colab., 1999; Li și colab., 2007), de ajustare a pH-ului (Ungureanu și colab., 2012) sau modificări post-sinteză cu alchil-aluminiu (Sumiya și colab., 2001; Li și colab., 2006), AlCl₃ sau izopropoxid de Al (Luan și colab., 1999), încorporarea aluminiului în rețeaua SBA-15 este completă doar pentru rapoarte mai mari (Si/Al > 15).

III.2.2. Influența temperaturii și a duratei procesului de aluminare

Aluminarea cu aluminat de sodiu a fost realizată la câteva temperaturi și durate diferite, la un raport inițial Si/Al = 5. Vom prezenta aici doar rezultatele obținute la 25 °C și 55 °C (15 ore) și la doi timpi de tratament (15 h și 24 h) pentru silicea SBA-15₁₃₀. Așa cum se poate observa din Tabelul III.3, nici temperatura, nici timpul de grefare nu au un efect major asupra proprietăților structurale și texturale ale materialelor aluminate.

Tabelul III.3. Proprietățile structurale și texturale ale materialelor aluminate în condiții diferite

		d ^a	a ₀ ^b	D ^c	V ^d	S _{BET} ^e	V _{mez} ^f	V _s ^g	t ^h
		(nm)	(nm)	(nm)	(mL/g)	(m ² /g)	(mL/g)	(mL/g)	(nm)
AISBA-15 ₁₃₀	25 °C ⁱ	10,4	12,0	10,3	0,94	400	0,81	0,13	2,2
	55 °C ⁱ	10,3	11,9	10,0	0,92	400	0,79	0,13	2,4
AISBA-15 ₁₃₀	24 h ^j	10,4	12,0	10,0	0,92	400	0,79	0,13	2,5
	15 h ^j	10,4	12,0	10,3	0,94	400	0,81	0,13	2,2

^a Distanța d₁₀₀; ^b Parametrul de rețea; ^c Diametrul porilor; ^d Volumul poros total; ^e Suprafața specifică; ^f Volumul mezoporos;

^g Volumul microporos; ^h Grosimea pereților porilor; ⁱ 15 h; ^j 25 °C

Pentru a urmări încorporarea aluminiului în rețeaua silicei grefată în diferite condiții, am utilizat spectroscopia RMN ²⁷Al. Spectrele solidelor obținute, redate în figurile III.6 și III.7, prezintă un pic intens la ~50 ppm (aluminiul tetraedric) și unul mai mic la 0 ppm (aluminiul octaedric). Dacă pentru proba obținută la 25 °C picul de la 0 ppm este neglijabil, în schimb, pentru proba obținută la 55 °C acesta este vizibil. În mod similar, pentru proba obținută după 15 h picul de la 0 ppm este foarte redus, dar pentru proba obținută după 24 de h el este

prezent. Aceste rezultate indică faptul că la temperaturi mari și pentru durate lungi de tratament, pe lângă aluminiul din rețea se formează și specii "extra-rețea", cu structură octaedrică. Din acest motiv, pentru aluminările ulterioare am optat pentru 15 h de reacție, la temperatura de 25 °C.

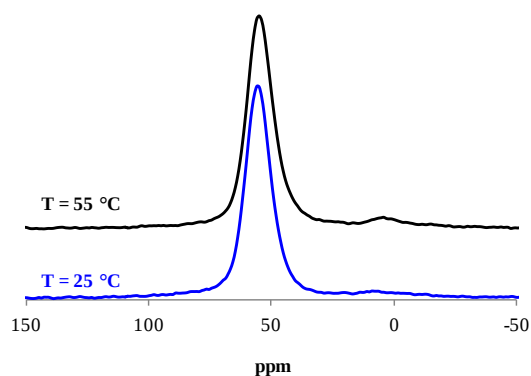


Figura III.6. Spectrele RMN ^{27}Al ale probelor AlSBA-15₁₃₀ obținute la 25 °C și 55 °C

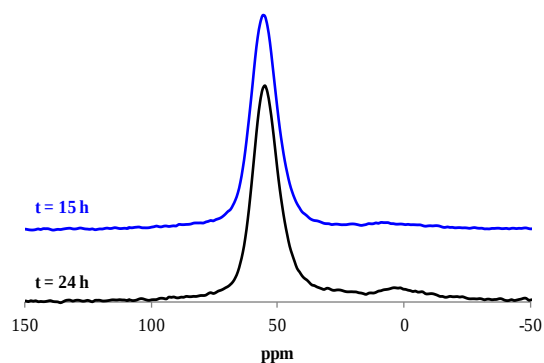


Figura III.7. Spectrele RMN ^{27}Al ale probelor AlSBA-15₁₃₀ aluminate 15 h și 24 h

III.2.3. Efectul solventului în procesul de grefare

Așa cum se va arăta mai jos, aluminarea în apă generează modificări texturale majore ale probelor aluminate față de silica inițială. Din acest motiv am realizat și un proces de aluminare în etanol absolut, în aceleași condiții ca și în apă. Pentru aceasta am folosit silica SBA-15₁₃₀ iar rezultatele obținute sunt redată în Tabelul III.4.

Tabelul III.4. Proprietățile structurale și texturale ale materialelor aluminate în medii diferite

Solvent	d^a (nm)	a_0^b (nm)	D^c (nm)	V^d (mL/g)	S_{BET}^e (m ² /g)	V_{mez}^f (mL/g)	V_s^g (mL/g)	t^h (nm)
Apă	10,4	12,0	10,3	0,94	400	0,81	0,13	2,2
Etanol absolut	9,9	11,4	9,6	0,69	300	0,60	0,09	2,3

^a Distanța d_{100} ; ^b Parametrul de rețea; ^c Diametrul porilor; ^d Volumul poros total; ^e Suprafața specifică; ^f Volumul mezoporos; ^g Volumul microporos; ^h Grosimea pereților porilor

Materialul obținut în mediu alcoolic suferă modificări și mai drastice comparativ cu cel obținut în apă. Se constată o scădere a volumului poros total și a suprafeței specifice, modificări asociate cu scăderea diametrului mezopozilor. Din contră, spectrele RMN ^{27}Al ale materialelor incluse în figura III.8 indică faptul că mediul de aluminare nu influențează încorporarea aluminiului, în ambii solvenți obținându-se materiale cu aluminiu majoritar în forma tetraedrică, în rețea.

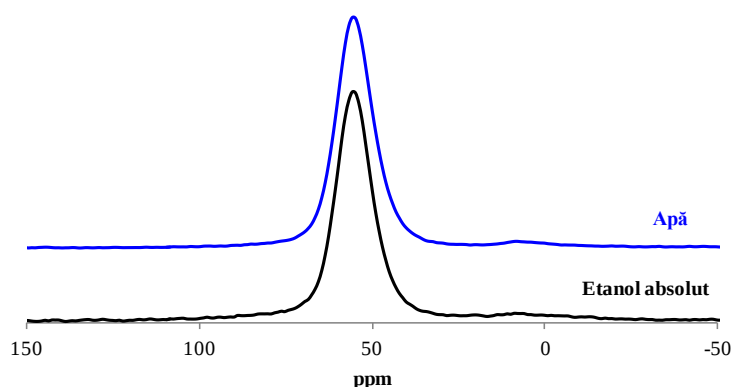


Figura III.8. Spectrele RMN ^{27}Al ale solidelor aluminatate în apă și în etanol absolut

III.2.4. Efectul aluminării asupra proprietăților materialelor de tip SBA-15

În acest paragraf vom face o analiză mai detaliată a proprietăților probelor AISBA-15, care vor fi comparate cu cele ale siliceii SBA-15. Pentru această comparație s-au folosit probele aluminatate obținute în următoarele condiții: raport inițial Si/Al = 5, $T = 25^\circ\text{C}$, durata aluminării 15 h. Figura III.9 redă difractogramele de raze X pentru materialele AISBA-15₁₀₀ și AISBA-15₁₃₀. Dacă le comparăm cu difractogramele din figura III.2, constatăm că nu există diferențe evidente între silicea originală și cea aluminată, în termeni de poziție și intensitate a picurilor. În plus, la ambele probe parametrii d_{100} și a_0 nu se modifică după aluminare (Tabelul III.5).

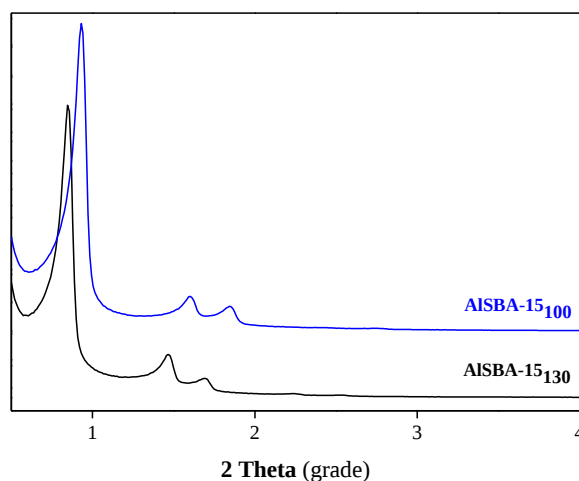


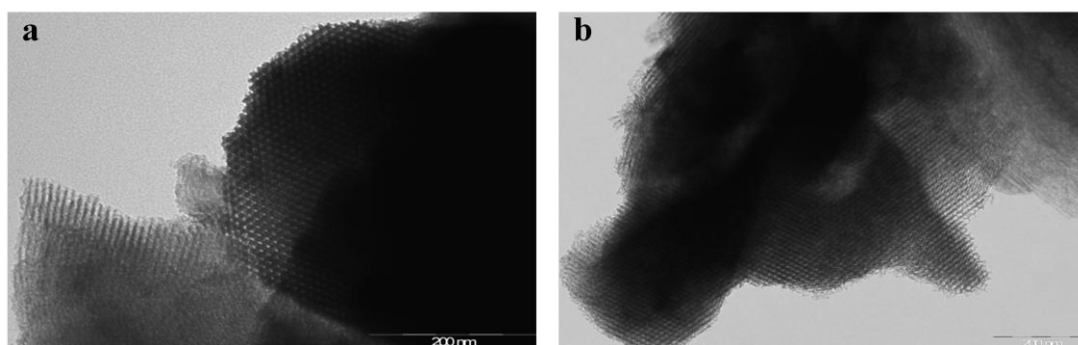
Figura III.9. Difractogramele de raze X pentru solidele AISBA-15₁₀₀ și AISBA-15₁₃₀

Tabelul III.5. Proprietățile structurale și texturale ale materialelor aluminate

	d^a (nm)	a_0^b (nm)	D^c (nm)	V^d (mL/g)	S_{BET}^e (m ² /g)	V_{mez}^f (mL/g)	V_s^g (mL/g)	t^h (nm)
SBA-15 ₁₀₀	9,5	10,9	8,4	1,05	740	0,81	0,25	2,9
AlSBA-15 ₁₀₀	9,6	11,1	7,9	0,91	550	0,75	0,16	3,6
SBA-15 ₁₃₀	10,3	11,9	10,3	1,06	480	0,91	0,15	1,4
AlSBA-15 ₁₃₀	10,4	12,0	10,0	0,92	400	0,79	0,13	2,5

^a Distanța d_{100} ; ^b Parametrul de rețea; ^c Diametrul porilor; ^d Volumul poros total; ^e Suprafața specifică; ^f Volumul mezoporos; ^g Volumul microporos; ^h Grosimea pereților porilor

Imaginile TEM ale solidelor AlSBA-15 confirmă și ele conservarea structurii mezoporoase după aluminare, așa cum se observă în exemplele din figura III.10.

Figura III.10. Imagini TEM: (a) AlSBA-15₁₀₀ și (b) AlSBA-15₁₃₀

În figurile III.11 și III.12 sunt comparate izotermele de adsorbție-desorbție de azot ale materialelor aluminate cu cele ale silicei inițiale. Forma izotermelor materialelor aluminate indică conservarea structurii mezoporoase, cu pori de același diametru. Izotermele indică totuși o modificare dramatică a caracteristicilor texturale ale materialelor AlSBA-15, comparativ cu silicea originală SBA-15. Așa cum se observă și din datele rezumate în Tabelul III.5, prin aluminare se înregistrează o scădere a volumului poros total și a suprafeței BET, asociate cu o scădere a diametrului mezopozilor și o creștere a grosimii peretelui.

Diminuarea severă a suprafeței specifice și a volumului poros după tratamentul în apă a silicei SBA-15 sintetizate la 100–110 °C a fost semnalată de Galarneau și colab. (2007), care consideră că în zona micropozilor are loc o solubilizare-reorganizare a silicei (chiar la temperatura camerei), conducând la reducerea numărului de pori de diametru mic. În acord cu același studiu, în cazul materialului sintetizat la 130 °C modificarea proprietăților texturale după aluminare au fost mai puțin semnificative. Volumul poros total a scăzut de la 1,06 la 0,92 mL/g iar aria suprafeței specifice a scăzut de la 480 la 400 m²/g.

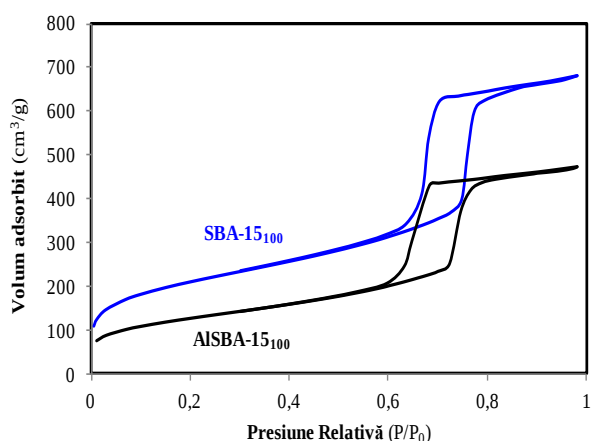


Figura III.11. Izotermele de adsorbție-desorbție pentru probele SBA-15₁₀₀ și AISBA-15₁₀₀

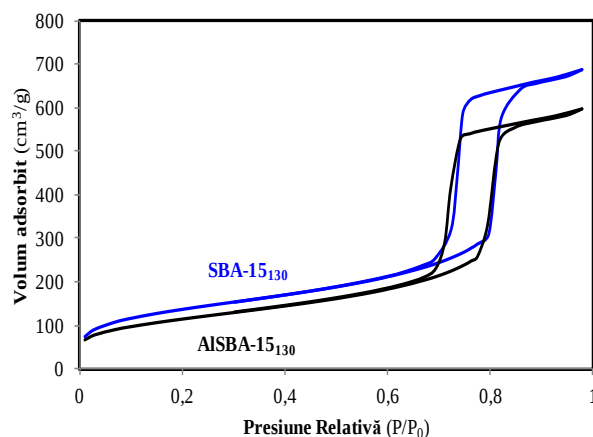


Figura III.12. Izotermele de adsorbție-desorbție pentru probele SBA-15₁₃₀ și AISBA-15₁₃₀

Informațiile asupra procesului de aluminare și natura speciilor de aluminiu rezultate au fost obținute din spectrele RMN ^{29}Si și RMN ^{27}Al . După cum a fost raportat anterior pentru materialele cu topologie MCM-41 și SBA-15 (Hamdan și colab., 1996; Luan și colab., 1999), grupările silanol de pe suprafața externă/internă a silicei constituie funcțiuni reactive pentru precursorii de aluminiu (figura III.1). În procesul de aluminare se formează legături Si-O-Al, și ca urmare, apar diferențe între spectrele RMN ^{29}Si ale probelor SBA-15 și AISBA-15. În figura III.13 sunt redată spectrele RMN ^{29}Si pentru silicea SBA-15₁₀₀ și pentru proba aluminată, AISBA-15₁₀₀. Spectrul silicei prezintă un semnal principal larg, centrat la cca. -110 ppm, care este atribuit unităților $\text{Si}(\text{OSi})_4$ (numite centre Q^4). Un pic mai mic, ce apare ca un umăr la cca. -103 ppm, poate fi atribuit speciilor $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$ (centre Q^3). Spectrul RMN ^{29}Si al materialului AISBA-15₁₀₀ prezintă un semnal larg, asimetric, centrat la cca. -106 ppm, indicând că vecinătatea atomilor de Si se schimbă după etapa de aluminare. Modificarea spectrului sugerează o creștere a contribuției centrelor Q^3 , dar și formarea centrelor Q^2 (semnalul de la -95 ppm), ce pot fi atribuite speciilor $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OAl})$, respectiv $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OAl})_2$ (Hamdan și colab., 1996).

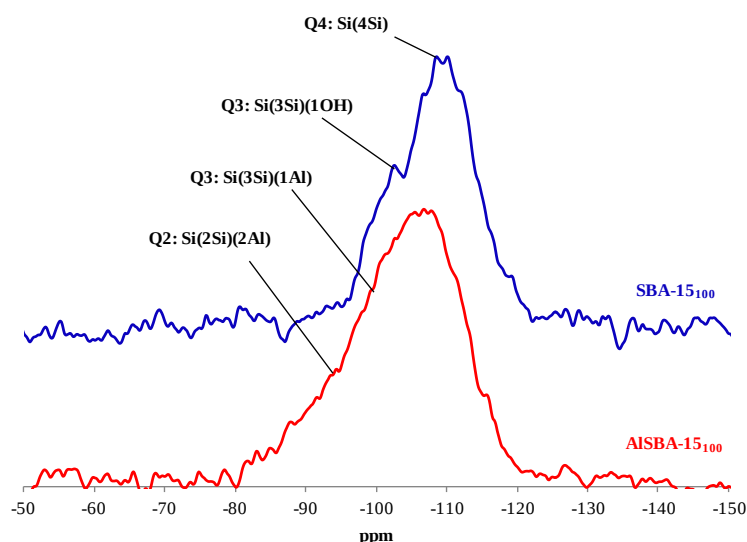


Figura III.13. Spectrele RMN MAS ^{29}Si pentru SBA-15₁₀₀ și AISBA-15₁₀₀

Informații suplimentare privind inserția atomilor de aluminiu în matricea silicei au fost obținute din spectrele RMN ^{27}Al , care sunt redată în figurile III.6 și III.7. Așa cum s-a discutat, aluminarea cu aluminat de sodiu este foarte eficientă și pentru condiții optime de grefare aluminiul poate fi integral încorporat în rețeaua de silice.

III.3. Materialele Ni-AISBA-15

În urma etapei de aluminare s-au obținut materiale de tip aluminosilicat, cu ioni de compensație Na^+ . Conform schemei din figura III.1, materialele AISBA-15 au fost supuse succesiv schimbului ionic cu amoniu și cu nichel, urmat de calcinare în aer la 550 °C, pentru a obține astfel catalizatorii de oligomerizare (Ni-AISBA-15).

Analiza elementală arată că raportul Si/Al nu se modifică după schimbul cu ionii de Ni. În general, cantitatea de nichel în materialele Ni-AISBA-15 a fost de $2,5 \pm 0,2\%$. Această concentrație corespunde unui grad de schimb teoretic al ionilor NH_4^+ cu Ni^{2+} de cca. 50%. Capacitatea de schimb teoretică a fost evaluată în funcție de cantitatea de aluminiu în probă, presupunând că fiecare atom de Al generează o sarcină negativă. Ca o consecință a acestui grad de schimb, pe lângă centrele de Ni, materialele catalitice preparate conțin și centre acide de tip Brønsted, sub formă de ioni H^+ rezultați prin descompunerea termică a speciilor de amoniu reziduale (figura III.1).

În cadrul acestei teze nu am efectuat măsurători speciale de aciditate a solidelor. Aceasta, deoarece proprietățile acide ale catalizatorilor microporoși și mezoporoși cu Ni (Ni-Y, Ni-MCM-36, Ni-MCM-41) au fost studiate pe larg în anii precedenți de către grupul de la

Montpellier (Hulea și Fajula, 2004; Lallemand și colab., 2006, 2008). Prin măsurători de spectroscopie IR a piridinei adsorbite s-a observat că materialele aluminate, fără Ni, prezintă în principal centre acide Brönsted, și în mică măsură centre acide Lewis (Lallemand și colab., 2006). În timpul schimbului cu nichel centrele acide Brönsted inițiale au fost parțial substituie cu cationi de Ni, devenind astfel centre acide Lewis. De regulă numărul centrelor acide ale probelor schimbate cu Ni, măsurate prin termo-desorbție programată de NH_3 și spectroscopie IR de piridină adsorbită, a fost aproape de cel al materialelor în forma H în timp ce procentajul acidității Lewis a fost mai mare.

În figurile III.14 și III.15 sunt prezentate difractogramele de raze X și respectiv izotermele de adsorbție-desorbție pentru materialele cu nichel. Conținutul în nichel a fost de 2,6% pentru Ni-ALSBA-15₁₀₀ și 2,3% pentru Ni-ALSBA-15₁₃₀. Schimbul ionic a fost realizat în condiții similare pentru ambele materiale (conc. Ni = 0,5 M; T = 25 °C; t = 2 h).

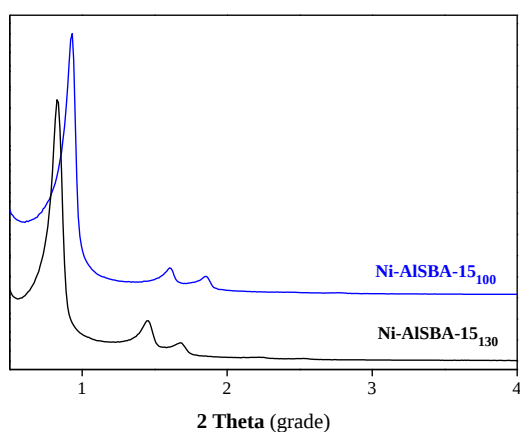


Figura III.14. Difractogramele DRX pentru materialele Ni-ALSBA-15₁₀₀ și Ni-ALSBA-15₁₃₀

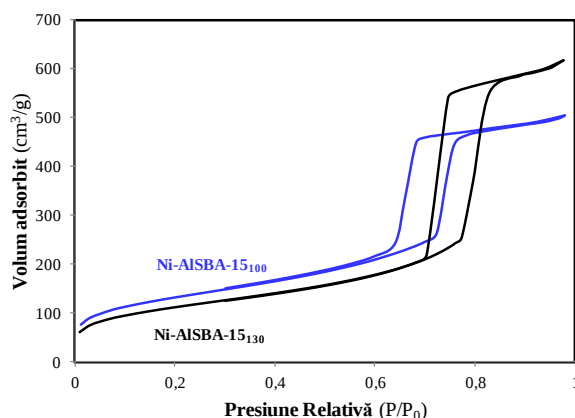


Figura III.15. Izotermele de adsorbție-desorbție ale materialelor Ni-ALSBA-15₁₀₀ și Ni-ALSBA-15₁₃₀

Ambele materiale prezintă un pic de difracție intens d_{100} și două picuri mai puțin intense d_{110} și d_{200} caracteristice topologiei SBA-15. Nu se observă nici o modificare în intensitatea și poziția acestor trei picuri comparativ cu materialele aluminate și silica de origine, indicând faptul că schimbul ionic nu afectează semnificativ structura mezoporoasă a solidelor. Izotermele de adsorbție-desorbție sunt și ele tipice pentru solidele mezoporoase foarte ordonate SBA-15. Aceste izoterme, precum și datele din Tabelul III.6 indică faptul că proprietățile texturale ale materialelor Ni-ALSBA-15 nu sunt diferite față de cele ale probelor ALSBA-15 (Tabelul III.5), și aceasta indiferent de concentrația sării de nichel folosită în procesul de schimb ionic.

Dacă se compară spectrele RMN ^{27}Al ale materialelor cu Ni (figura III.16) cu cele ale probelor ALSBA-15 (figurile III.6 și III.7) se observă câteva modificări. Astfel, spectrul probelor cu Ni prezintă un semnal lărgit la 55 ppm și un semnal mai evident la 0 ppm (ce este caracteristic speciilor de aluminiu coordonate octaedric). Aceste schimbări arată că în timpul schimbului ionic cu amoniu/nichel o parte din aluminiu se re-organizează în specii extra-rețea.

Tabelul III.6. Proprietățile structurale și texturale ale materialelor schimbate cu nichel

	d^a (nm)	a_0^b (nm)	D^c (nm)	V^d (mL/g)	S_{BET}^e (m ² /g)	V_{mez}^f (mL/g)	V_s^g (mL/g)	t^h (nm)
Ni-ALSBA-15 ₁₀₀	9,5	10,9	7,9	0,78	460	0,63	0,15	3,4
Ni-ALSBA-15 ₁₃₀	10,6	11,8	9,6	0,95	400	0,81	0,14	2,7

^a Distanța d_{100} ; ^b Parametrul de rețea; ^c Diametrul porilor; ^d Volumul poros total; ^e Suprafața specifică; ^f Volumul mezoporos; ^g Volumul microporos; ^h Grosimea pereților porilor

O explicație posibilă poate fi legată de efectul acidității, deoarece utilizarea azotatului de nichel în procesul de schimb are ca rezultat scăderea pH-ului soluției la valori de 4-5. Formarea speciilor de aluminiu extra-rețea s-a observat la toate probele, indiferent de concentrația nichelului în soluțiile de schimb ionic (figura III.17).

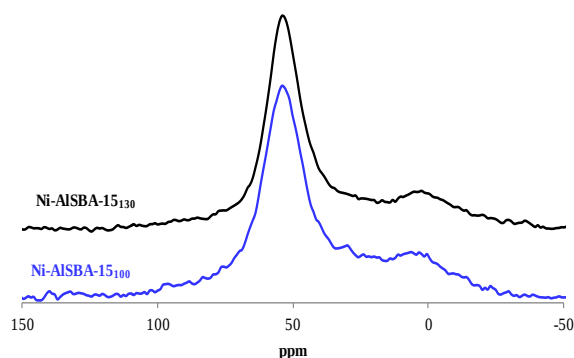


Figura III.16. Spectrele RMN ^{27}Al ale materialelor Ni-ALSBA-15₁₀₀ (0,5 M Ni) și Ni-ALSBA-15₁₃₀ (0,25 M Ni)

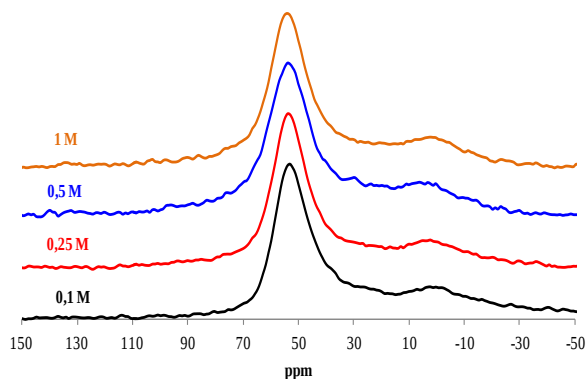


Figura III.17. Spectrele RMN ^{27}Al pentru Ni-ALSBA-15₁₀₀ (0,5 și 1,0 M) și Ni-ALSBA-15₁₃₀ (0,1 și 0,25 M)

Pentru etapa de schimb ionic am studiat efectul temperaturii asupra proprietăților materialelor obținute. Pentru aceasta s-a lucrat la trei temperaturi: 25, 40 și 70 °C, timp de 2 h, utilizând materialele ALSBA-15₁₀₀. Așa cum se poate observa din Tabelul III.7 și din figura III.18 temperatura de schimb nu are un efect important asupra materialelor, putându-se observa doar o scădere foarte mică a volumului poros și a suprafeței specifice pentru temperatura de 70 °C.

Tabelul III.7. Proprietățile structurale și texturale ale materialelor obținute prin schimb ionic

	d^a	a_0^b	D^c	V^d	S_{BET}^e	V_{mez}^f	V_s^g	t^h
	(nm)	(nm)	(nm)	(mL/g)	(m ² /g)	(mL/g)	(mL/g)	(nm)
25 °C	9,7	11,3	7,9	0,82	470	0,68	0,14	3,77
40 °C	9,7	11,2	7,9	0,8 0	450	0,66	0,14	3,71
70 °C	9,7	11,2	7,9	0,75	430	0,61	0,14	3,71

^a Distanța d_{100} ; ^b Parametrul de rețea; ^c Diametrul porilor; ^d Volumul poros total; ^e Suprafața specifică; ^f Volumul mezoporos; ^g Volumul microporos; ^h Grosimea pereților porilor

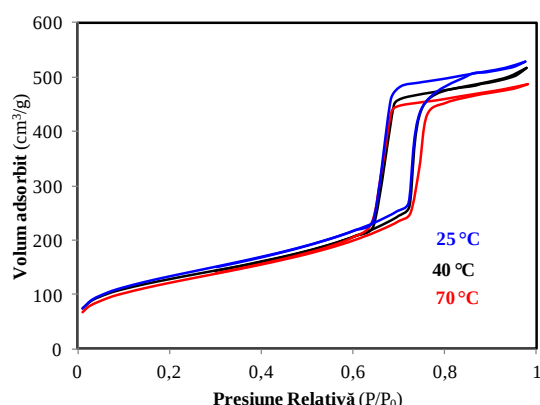


Figura III.18. Izotermele de adsorbție-desorbție ale azotului: efectul temperaturii de schimb cu Ni

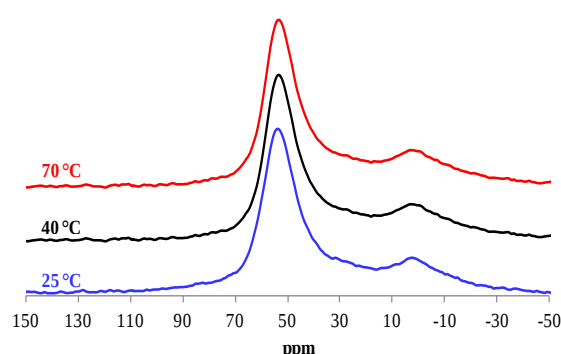


Figura III.19. Spectrele RMN ²⁷Al ale solidelor cu Ni: efectul temperaturii de schimb

În figura III.19 sunt redate spectrele RMN ²⁷Al ale materialelor după schimbul ionic realizat la cele trei temperaturi. Pe baza acestor spectre se poate afirma că efectul temperaturii asupra naturii speciilor de Ni nu este unul major. Formarea speciilor extra-rețea (semnalul de la 0 ppm) este observată la toate probele.

III.4. Silicea comercială aluminată (AlSiO₂) și schimbată cu nichel (Ni-AlSiO₂)

Materialele mezostructurate precum SBA-15, MCM-41 sau MCM-48 au o textură aproape ideală, foarte favorabilă pentru aplicații diverse, în particular pentru cataliză. Considerate materiale "model", ele au permis realizarea de studii foarte interesante, cu implicații favorabile în înțelegerea fenomenelor fizico-chimice legate de materialele poroase. Totuși, din motive economice și ecologice (de exemplu, agentul organic structurant folosit în sinteză este ars) aceste materiale sunt foarte puțin utilizate în aplicații industriale. Pentru a evita aceste neajunsuri, am putea să le înlocuim cu materiale mezoporoase, mai puțin

ordonate, a căror sinteză este mai puțin oneroasă. În cadrul acestei teze am folosit o silice comercială *Davicat* ca material de plecare în prepararea catalizatorilor cu Ni și Mo.

Ca și silicea mezoporoasă SBA-15, silicea comercială SiO_2 este un suport neutru, ce nu prezintă activitate catalitică. Pentru obținerea materialelor catalitice de oligomerizare și metateză, silicea a fost modificată respectând protocolul descris în figura III.1. Etapa de aluminare s-a realizat la temperatură ambiantă, cu un raport inițial $\text{Si}/\text{Al} = 5$. Solidele au fost caracterizate prin tehnicile descrise mai sus pentru materialele SBA-15.

În figura III.20 sunt prezentate izotermele de adsorbție-desorbție de azot pentru silicea de plecare (SiO_2), produsul aluminat (AlSiO_2) și cel cu Ni (Ni-AlSiO_2). Pe baza izotermelor s-au determinat parametrii texturali prezentați în Tabelul III.8.

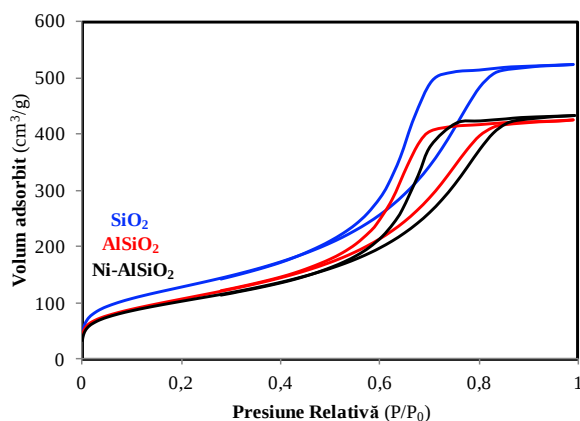


Figura III.20. Izotermele de adsorbție-desorbție de azot pentru probele SiO_2 , AlSiO_2 și Ni-AlSiO_2

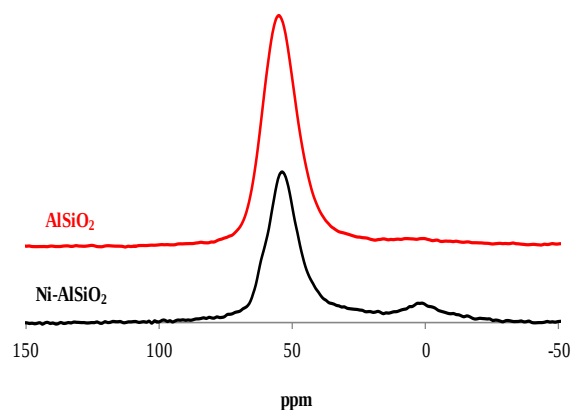


Figura III.21. Spectrele RMN ^{27}Al ale solidelor AlSiO_2 și Ni-AlSiO_2

Toate materialele prezintă izoterme de tipul IV cu o buclă de histerezis, caracteristice materialelor mezoporoase, dar cu o distribuție largă a diametrelor porilor. Ca și în cazul materialelor SBA-15, izotermele ilustrează modificări dramatice ale caracteristicilor texturale după etapa de aluminare. După cum se poate observa în Tabelul III.8, atât volumul poros total cât și suprafața specifică suferă reduceri evidente. Din nou, după etapa de schimb ionic cu Ni textura solidului practic rămâne neschimbată, cu excepția unei mici creșteri a diametrului porilor (difícil de explicat). În final putem spune că proba Ni-AlSiO_2 , cu o suprafață specifică de $320 \text{ m}^2/\text{g}$, un volum mezoporos de $0,57 \text{ mL/g}$ și cu diametre de pori de cca. 6 nm, poate fi considerată ca un material catalitic interesant pentru reacția de oligomerizare a etilenei.

Tabelul III.8. Proprietățile materialelor obținute din silica comercială

	D ^a (nm)	V ^b (mL/g)	S _{BET} ^c (m ² /g)	V _{mez} ^d (mL/g)	V _s ^e (mL/g)
SiO ₂	6,0	0,81	400	0,69	0,12
AlSiO ₂	6,0	0,65	330	0,55	0,10
Ni-AlSiO ₂	6,5	0,67	320	0,57	0,10

^a Diametrul mediu al porilor; ^b Volumul poros total; ^c Suprafața specifică; ^d Volumul mezoporos; ^e Volumul microporos

Informații despre natura speciilor de Al au fost obținute din spectrul RMN ²⁷Al (figura III.21). Proba Al-SiO₂ prezintă un semnal centrat la 55 ppm ce este caracteristic speciilor de aluminiu coordonate tetraedric. În schimb, proba cu nichel prezintă un pic relativ mic la 0 ppm, ce este caracteristic speciilor de aluminiu coordonate octaedric. Explicația modificărilor apărute după schimbul ionic a fost sugerată mai sus (în cazul probelor Ni-ALSBA-15), ea fiind probabil legată de valoarea redusă a pH-ului în procesul de schimb.

III.5. Materiale impregnate cu specii de molibden

Catalizatorii care au fost utilizați în reacția de metateză sunt de tip MoO_x/suport. Ei au fost preparați prin impregnarea cu molibdat de amoniu a următoarelor materiale: SBA-15₁₀₀, ALSBA-15₁₀₀, SiO₂ și AlSiO₂, urmată de oxidarea în curent de aer la 550 °C. S-a lucrat în principal la două grade de încărcare, ce corespund unui conținut în molibden de 7 și respectiv 10%. Pentru a determina natura speciilor de molibden, dispersia acestora, precum și textura materialelor catalitice au fost utilizate următoarele tehnici: DRX, adsorbție-desorbție de azot, XPS, spectroscopia UV-Vis și Raman.

III.5.1. Materiale (Al)SBA-15 impregnate cu molibden

Ca o regulă generală, prin introducerea speciilor de molibden în compoziția materialelor mezoporoase nu s-a observat o modificare importantă a diametrelor porilor și a arhitecturii acestora. În schimb am remarcat o scădere semnificativă a volumului poros și al suprafeței specifice a materialelor. Pentru a ilustra aceste observații, în figurile III.22 și III.23 sunt prezentate difractogramele de raze X la unghiuri mici și izotermele de adsorbție-desorbție de azot pentru proba ALSBA-15 și probele încărcate cu 5, 7 și 10% Mo. În Tabelul III.9 sunt redate valorile parametrilor texturali ale acestor probe.

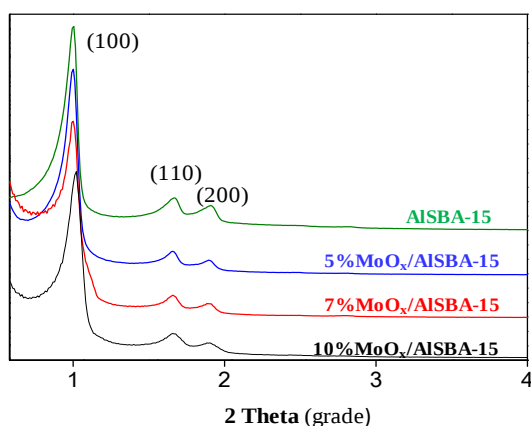


Figura III.22. Difractogramele de raze X pentru probele AISBA-15 impregnate

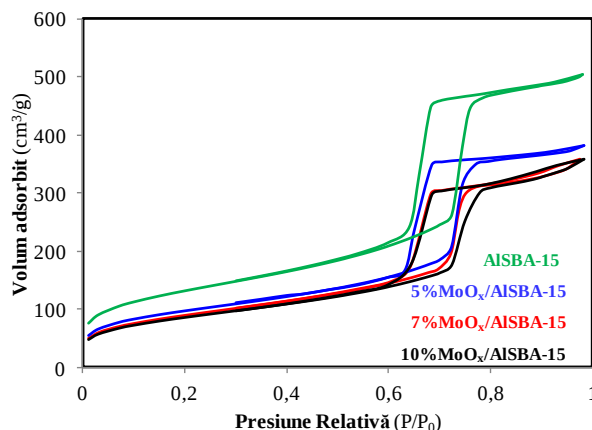


Figura III.23. Izotermele de adsorbție-desorbție de azot pentru probele AISBA-15 impregnate

Tabelul III.9. Proprietățile structurale și texturale ale materialelor cu molibden

	d^a (nm)	a_0^b (nm)	D^c (nm)	V^d (mL/g)	S_{BET}^e (m ² /g)	V_{mez}^f (mL/g)	V_s^g (mL/g)	t^h (nm)
AISBA-15 ₁₀₀	9,6	11,1	7,9	0,91	550	0,75	0,16	3,60
5%MoO _x /AISBA-15	9,5	11,0	7,7	0,60	340	0,50	0,10	3,68
7%MoO _x /AISBA-15	9,5	11,0	7,7	0,55	310	0,50	0,10	3,47
10%MoO _x /AISBA-15	9,3	10,7	7,7	0,55	300	0,45	0,10	3,19
10%MoO _x /SBA-15	9,7	11,2	7,9	0,90	540	0,74	0,16	3,70

^a Distanța d_{100} ; ^b Parametrul de rețea; ^c Diametrul porilor; ^d Volumul poros total; ^e Suprafața specifică; ^f Volumul mezoporos;

^g Volumul microporos; ^h Grosimea pereților porilor

Indiferent de cantitatea de molibden adăugată, scăderea volumului poros și a suprafeței specifice este foarte mare, în schimb diferențele dintre probe nu sunt proporționale cu gradul de încărcare cu molibden. Aceleași observații pot fi făcute și în cazul probei obținute prin impregnarea silicei SBA-15 cu 10% molibden (Tabelul III.9). Faptul că structura și mărimea porilor nu s-a modificat prin impregnare (conform datelor DRX și a izotermelor), dar că volumul poros și suprafața specifică au scăzut, este o dovadă că în procesul de impregnare o parte din pori au fost obturați de către speciile de molibden.

Pentru a urmări implicațiile pe care modificările cu molibden le au asupra speciilor de aluminiu din probele MoO_x/AISBA-15, s-au efectuat măsurători spectrale RMN de ²⁷Al.

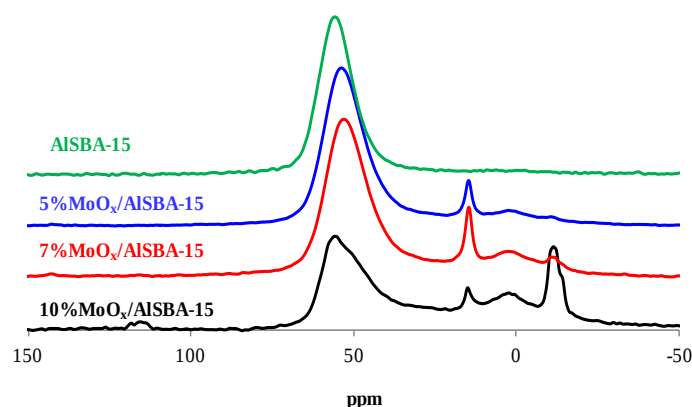


Figura III.24. Spectrele RMN de ^{27}Al ale probelor cu molibden

Rezultatele prezentate în figura III.24 indică faptul că pentru probele cu 5 și 7% Mo raportul dintre semnalele de la cca. 50 ppm (aluminiiu tetraedric) și cel de la cca. 0 ppm (aluminiiu octaedric) este doar puțin diminuat față de proba de referință AlSBA-15. Apariția a două noi benzi, la 15 și -15 ppm poate fi explicată prin schimbarea vecinătății atomilor de aluminiiu datorită prezenței atomilor de molibden. În cazul probei cu 10% Mo, spectrul RMN este puternic modificat, indicând probabil existența unor interacțiuni puternice între Al și Mo, sau chiar formarea unor specii de aluminat de Mo (așa cum se va vedea mai jos din rezultatele DRX).

Natura speciilor de molibden a fost studiată prin DRUV-Vis, Raman și XPS. În figura III.25 sunt prezentate spectrele UV-Vis pentru probele $\text{MoO}_x/\text{AlSBA-15}$ cu diferite grade de încărcare cu molibden. Conform literaturii (Higashimoto și colab., 2005), benzile din regiunea 220-400 nm pot fi atribuite transferului de sarcină de la ionii O^{2-} la Mo^{6+} . Toate probele exprimă o bandă de absorbție intensă la o lungime de undă de cca. 250 nm, specifică speciilor tetraedrice MoO_x , bine dispersate (Williams și colab., 1991; Hahn și colab., 2014). Pe măsură ce conținutul în molibden crește, banda se lărgeste din ce în ce mai mult spre lungimi de undă mai mari (spre 330 nm), fapt ce indică prezența speciilor octaedrice de MoO_x oligomerizate sau polimerizate (Williams și colab., 1991a; Weber, 1995). Banda de la 330 nm este foarte intensă în cazul probei 10% $\text{MoO}_x/\text{SBA-15}$ (figura III.26), indicând prezența speciei MoO_3 în formă masică (Williams și colab., 1991a).

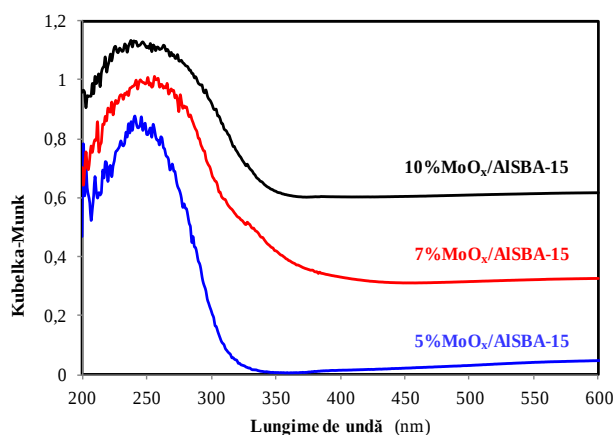


Figura III.25. Spectrele UV-Vis pentru probele $\text{MoO}_x/\text{AlSBA-15}$

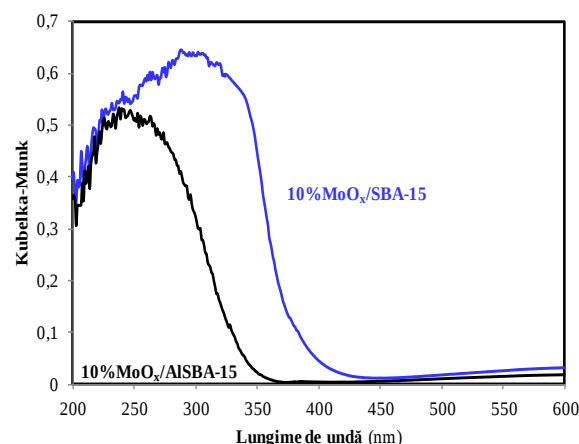


Figura III.26. Spectrele UV-Vis pentru probele $10\%\text{MoO}_x/(\text{Al})\text{SBA-15}$

Spectrele Raman din figura III.27 au fost înregistrate pentru probele 7% și 10% $\text{MoO}_x/\text{AlSBA-15}$. În ambele cazuri se observă o bandă importantă la cca. 960 cm^{-1} , care este atribuită speciilor de MoO_x izolate, sub formă de monomeri MoO_x sau clusteri mici MoO_x (Hu și colab., 1995; Chen și colab., 2001; Topka și colab., 2006). Umărul benzii de la 960 cm^{-1} poate fi atribuit speciilor de molibden puternic dispersate, în interacțiune cu suportul.

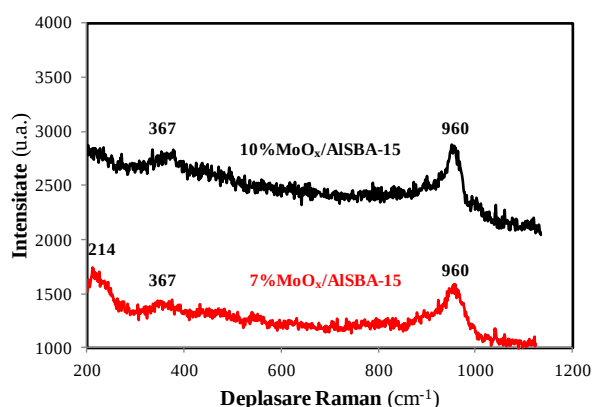


Figura III.27. Spectrele Raman pentru probele $\text{MoO}_x/\text{AlSBA-15}$

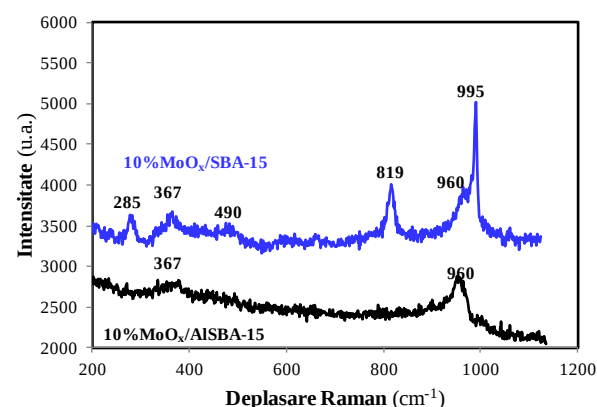


Figura III.28. Spectrele Raman pentru probele $10\%\text{MoO}_x/(\text{Al})\text{SBA-15}$

Este important de subliniat faptul că pentru proba $10\%\text{MoO}_x/\text{AlSBA-15}$ nu apar benzi în domeniul $200\text{--}250\text{ cm}^{-1}$, care sunt caracteristice vibrațiilor legăturilor Mo-O-Mo. Acest rezultat indică absența speciilor de tip oligomer sau polimer de oxid de molibden (Griffith și colab., 1969; Knoezinger și Jeziorowski, 1978; Jeziorowski și Knoezinger, 1979). Din contră, aceste benzi sunt prezente în spectrul probei cu 7% Mo. În figura III.28 se compară spectrele Raman ale probelor SBA-15 și AlSBA-15 cu 10% Mo. În spectrul probei $10\%\text{MoO}_x/\text{SBA-15}$ apar trei noi benzi intense, la cca. 367 , 819 și 995 cm^{-1} , care sunt atribuite fazei cristaline α -

MoO₃ (McEvoy și Stevenson, 2005; Thielemann și colab., 2011). Acest rezultat este în deplin acord cu cel obținut prin spectroscopia UV-Vis.

Pentru a identifica formarea unor specii cristaline în probele cu molibden, acestea au fost analizate prin difracție de raze X la unghiuri mari. Difractogramele probelor MoO_x/(Al)SBA-15 sunt redată în figura III.29.

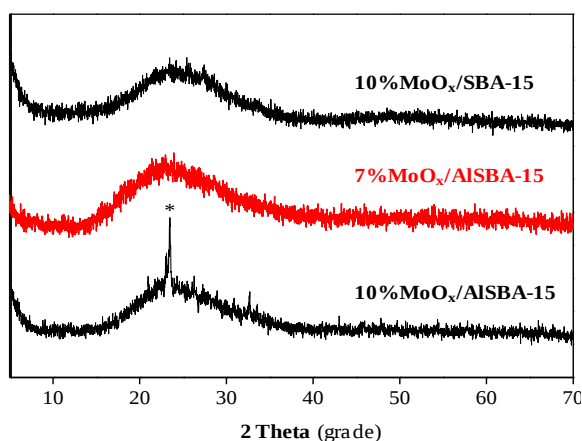


Figura III.29. Difractogramele de raze X la unghiuri mari pentru probele MoO_x/AlSBA-15

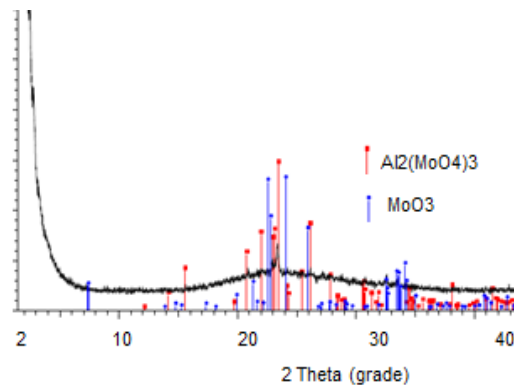


Figura III.30. Difractograma de raze X la unghiuri mari pentru proba 10%MoO_x/AlSBA-15

Pentru probele 7%MoO_x/AlSBA-15 și 10%MoO_x/SBA-15 observăm absența oricărui pic, fapt caracteristic solidelor amorfe sau celor cu faze cristaline organizate în clusteri de foarte mici dimensiuni (câțiva nanometri). În cazul probei cu 10% Mo se observă totuși câteva picuri, foarte puțin intense, în special în domeniul 20-25° (2θ) (figura III.30). Aceste semnale au fost identificate ca aparținând în principal speciilor cristaline de tip aluminat de molibden.

Pentru a determina natura atomilor de Mo (starea de oxidare) și dispersia acestora am folosit metoda XPS pentru stratul electronic Mo 3d (orbitalii 3d_{3/2} și 3d_{5/2}). Conform informațiilor din literatură, spectrul XPS al probei MoO₃ pure prezintă un dublet caracteristic speciei Mo⁶⁺ la 235,9 și 232,8 eV, ce corespund orbitalilor Mo 3d_{3/2} și respectiv Mo 3d_{5/2} (Wagner și colab., 1979).

Spectrele XPS ale probelor preparate în această teză prezintă un singur dublet (3d_{3/2} și 3d_{5/2}), indicând prezența unui singur tip de specii oxo-molibden (cel mai probabil Mo⁶⁺), cu energii de legătură apropiate de cele ale oxidului de referință MoO₃ (Tabelul III.10). Absența altor dublete indică faptul că speciile de molibden au fost complet oxidate în procesul de tratare termică în aer. Este important de subliniat faptul că speciile Mo⁶⁺ sunt considerate ca precursori pentru centrele catalitice active în metateză (Amakawa și colab., 2012). În figurile

III.31 și III.32 sunt prezentate două exemple de rezultate XPS, corespunzătoare probelor 10%MoO_x/AlSBA-15 și 10%MoO_x/SBA-15.

Tabelul III.10. Energiile de legătură XPS pentru probele MoO_x/(Al)SBA-15

Proba	Energie de legătură (eV)	
	Mo3d _{5/2}	Mo3d _{3/2}
α-MoO ₃ (referința)	232,8	235,9
7%MoO _x /AlSBA-15	232,76	235,88
10%MoO _x /AlSBA-15	233,12	236,17
10%MoO _x /SBA-15	233,13	236,28

Așa cum s-a raportat într-un studiu anterior (Wertheim, 1987), se poate stabili o dependență între mărimea speciilor oxo-Mo și valorile energiilor de legătură. Dacă analizăm rezultatele din tabelul III.10, observăm că, în afara probei 7%MoO_x/AlSBA-15, celelalte sunt caracterizate prin energii de legătură superioare celor ale probei α-MoO₃. Conform celor stabilite de Thielemann și colab. (2011), aceste deplasări indică prezența clușterilor MoO_x foarte bine dispersați pe suprafața suportului.

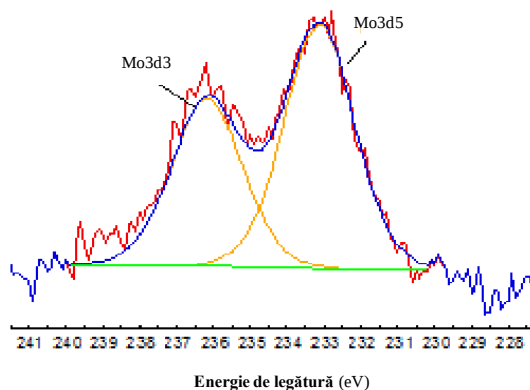


Figura III.31. Spectrul XPS Mo 3d al probei 10%MoO_x/AlSBA-15

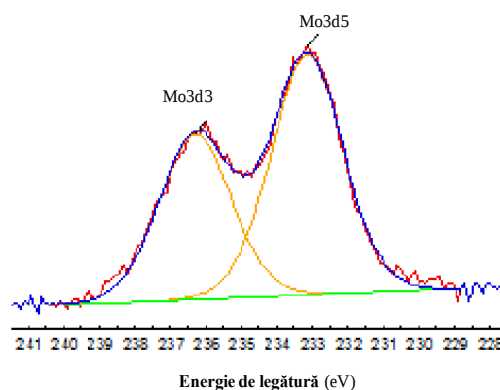


Figura III.32. Spectrul XPS Mo 3d al probei 10%MoO_x/SBA-15

III.5.2. Materiale (Al)SiO₂ impregnate cu molibden

Pentru această familie de materiale am preparat, după un protocol identic celui discutat mai sus, probe de SiO₂ și AlSiO₂ ce conțin 10% molibden. Dacă se compară izotermele din figura III.33 cu cele din figura III.20, se observă că prin impregnare cu oxid de molibden, forma și mărimea porilor au suferit modificări importante. De asemenea, ca și în cazul probelor de tip SBA-15, volumul poros și suprafața specifică s-au micșorat (Tabelul III.11).

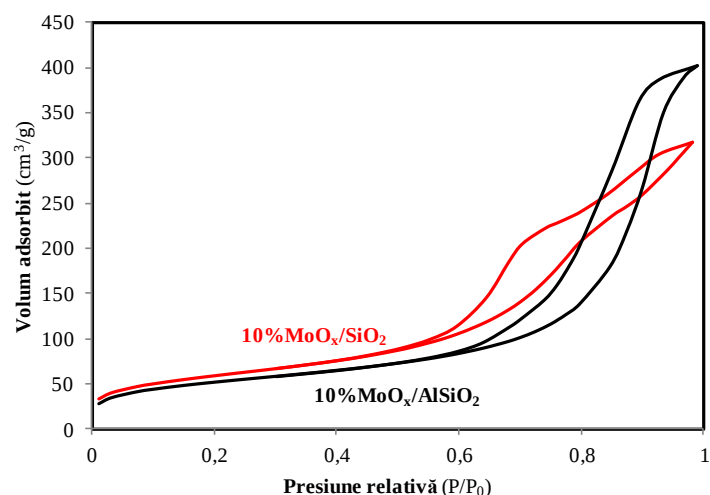


Figura III. 33. Izotermele de adsorbție-desorbție de azot pentru probele $\text{MoO}_x/(\text{Al})\text{SiO}_2$

Tabelul III.11. Proprietățile materialelor obținute din silice comercială

	D^a (nm)	V^b (mL/g)	S_{BET}^c (m ² /g)	V_{mez}^d (mL/g)	V_s^e (mL/g)
SiO_2	6,0	0,81	400	0,69	0,12
$10\%\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$	10,2	0,62	180	0,56	0,06
AlSiO_2	6,0	0,65	330	0,55	0,10
$10\%\text{MoO}_x/\text{AlSiO}_2$	6,8	0,49	200	0,43	0,06

^a Diametrul mediu al porilor; ^b Volumul poros total; ^c Suprafața specifică; ^d Volumul mezoporos; ^e Volumul microporos

Pentru a stabili natura speciilor de molibden, probele $10\%\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ și $10\%\text{MoO}_x/\text{AlSiO}_2$ au fost caracterizate prin spectroscopie DRUV-Vis, Raman și XPS. Spectrele UV și Raman sunt prezentate în figurile III.34, respectiv III.35.

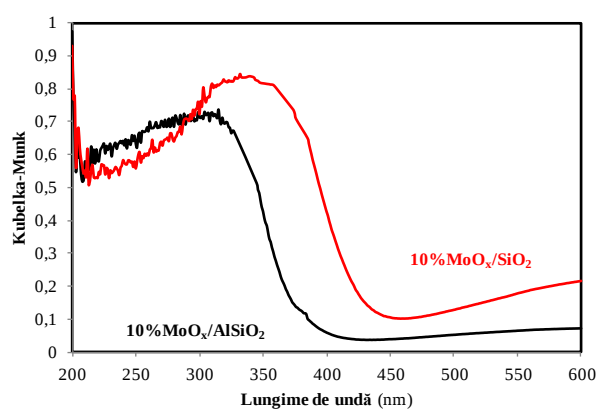


Figura III. 34. Spectrele UV-Vis pentru probele $\text{MoO}_x/(\text{Al})\text{SiO}_2$

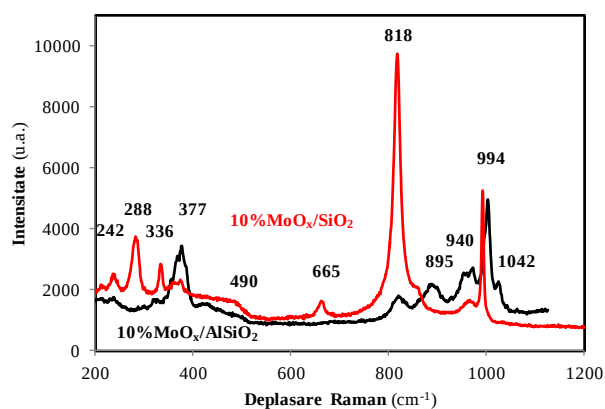


Figura. III. 35. Spectrele Raman pentru probele $\text{MoO}_x/(\text{Al})\text{SiO}_2$

Pentru ambele probe se observă benzi largi de absorbție UV, în domeniul 200-450 nm. Partea din bandă, mai redusă, de la lungimi de undă mai mici corespunde speciilor de oxid de molibden de tip monomeric. Cea de la lungimi de unde mai mari de 300 nm este mai proeminentă, indicând faptul că oxidul de molibden se găsește majoritar sub formă oligo(poli)merică. Spectrele Raman confirmă aceste rezultate, deoarece benzile specifice fazei cristaline α -MoO₃ (818 și 994 cm⁻¹) sunt foarte proeminente.

Un alt indiciu important în favoarea celor afirmate mai sus îl reprezintă difractogramele de raze X la unghiuri mari (figurile III.36 și III.37). Pentru ambele probe, dar în particular pentru cea obținută din SiO₂, se observă semnale tipice fazelor cristaline. Ele au fost identificate ca fiind în principal de tip MoO₃ cristalin pentru proba 10%MoO_x/SiO₂ (picuri la 23,3; 25,7; 27,3 și 33,78°) și un amestec MoO₃ și molibdat de aluminiu pentru proba 10%MoO_x/AlSiO₂. Intensitățile acestor picuri de difracție sunt foarte reduse, sugerând faptul că speciile cristaline sunt în cantitate mică comparativ cu masa totală de molibden prezent în probe.

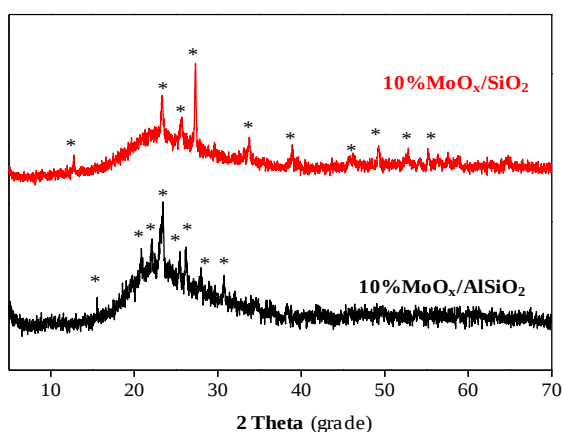


Figura III.36. Difractogramele de raze X la unghiuri mari pentru probele MoO_x/(Al)SiO₂

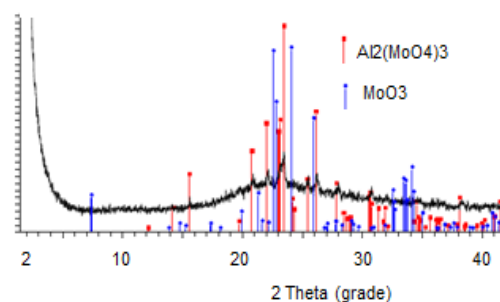


Figura III.37. Difractograma de raze X la unghiuri mari pentru proba 10%MoO_x/AlSiO₂

Ca și în cazul probelor de tip SBA-15, spectrele XPS ale probelor MoO_x/(Al)SiO₂ prezintă un singur dublet (3d_{3/2} și 3d_{5/2}), caracteristic speciilor oxo-Mo⁶⁺ (Tabelul III.12).

Tabelul III.12. Energiile de legătură XPS pentru probele MoO_x/(Al)SiO₂

Proba	Energie de legătură (eV)	
	Mo3d _{5/2}	Mo3d _{3/2}
α -MoO ₃ (referința)	232,8	235,9
10%MoO _x /SiO ₂	233,02	236,06
10%MoO _x /AlSiO ₂	233,31	236,31

III.5.3. Oxizi micști $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ obținuți prin metoda sol-gel în mediu organic

Proba furnizată de către echipa CMOS (Chimie Moléculaire et Organisation du Solide) are următoarea compoziție chimică: 9,5% MoO_3 , 85,5% SiO_2 și 5% Al_2O_3 . Este un material cu o structură mezoporoasă neordonată, așa cum se observă din izoterma redată în figura III.38. Volumul poros este de 1,12 mL/g, iar suprafața specifică de 540 m²/g.

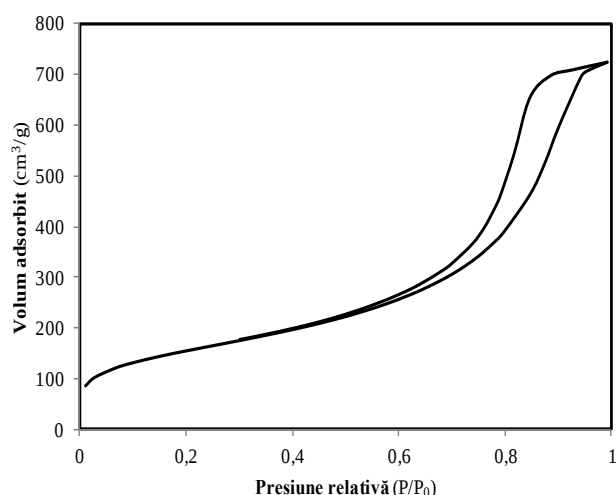


Figura III.38. Izoterma de adsorbție-desorbție de azot pentru catalizatorul $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Măsurătorile XPS au condus la rezultate diferite față de cele discutate mai sus pentru probele obținute prin impregnare și oxidare. Spectrul XPS din figura III.39 indică prezența a două dublete pentru energiile de legătură Mo 3d.

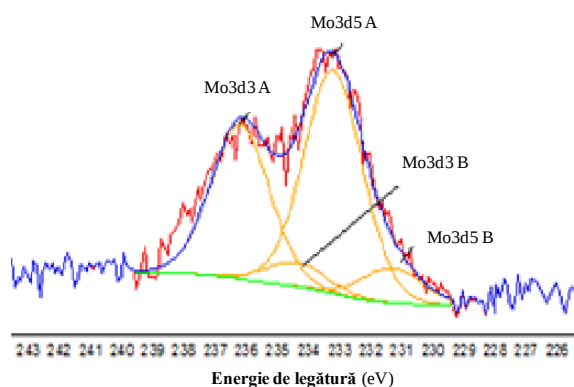


Figura III.39. Spectrul XPS pentru oxidul mixt $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

În afară de dubletul 233,18 eV și 236,16 eV (caracteristic speciilor Mo^{6+}) apare un al doilea dublet cu energii de legătură de 231,28 eV și 234,35 eV. Acest dublet corespunde speciilor oxo- Mo^{5+} (Grim și Matienzo, 1975; Koos și colab., 2007).

Concluzii

Folosind ca suport o silice de tip SBA-15 și una comercială, au fost elaborate două familii de materiale catalitice: cu nichel (Ni-AlSBA-15 , Ni-AlSiO_2 - catalizatori de oligomerizare) și cu molibden ($\text{MoO}_x/(\text{Al})\text{SBA-15}$, $\text{MoO}_x/(\text{Al})\text{SiO}_2$ - catalizatori de metateză). Prin optimizarea metodelor de preparare/modificare, am reușit să obținem de o manieră reproductibilă materiale cu o textură corespunzătoare, posedând centre catalitice adecvate reacțiilor studiate. După fiecare etapă de sinteză, materialele au fost caracterizate prin metode fizico-chimice adecvate.

Principalele concluzii ale acestui studiu sunt următoarele:

- Prin analiza RMN de ^{27}Al s-a dovedit că tratamentul post-sinteză cu aluminat de sodiu în mediu apos permite introducerea corectă a aluminiului în rețeaua de silice, chiar și la rapoarte $\text{Si/Al} = 5-10$.
- Proprietățile texturale (volumul poros și suprafața specifică) scad considerabil în urma procesului de aluminare, în schimb morfologia materialelor nu este decât foarte puțin afectată.
- În urma schimbului cu ioni NH_4^+ și Ni^{2+} o foarte mică proporție de aluminiu tetraedric trece în forma octaedrică.
- Prin impregnarea cu 5-10% molibdat de amoniu a suporturilor de silice sau Al-silice se obțin materiale ce conțin specii MoO_x bine dispersate pe suprafață, cu foarte puțin oxid de molibden aglomerat (conform analizelor Raman și UV-Vis). Pe de altă parte, analizele XPS indică faptul că molibdenul este complet oxidat la Mo^{6+} .
- În toate etapele de tratament post-sinteză, s-a observat un comportament similar al silicei mezostructurate (SBA-15) și a celei comerciale.

Tabelul III.13. Codurile materialelor preparate

Cod	Descriere
SBA-15 ₁₀₀	Silicea SBA-15 sintetizată la 100 °C
SBA-15 ₁₃₀	Silicea SBA-15 sintetizată la 100 °C
AlSBA-15 ₁₀₀	Silicea SBA-15 ₁₀₀ aluminată
AlSBA-15 ₁₃₀	Silicea SBA-15 ₁₃₀ aluminată
Ni-AlSBA-15 ₁₀₀	AlSBA-15 ₁₀₀ schimbată cu Ni
Ni-AlSBA-15 ₁₃₀	AlSBA-15 ₁₃₀ schimbată cu Ni
MoO _x /SBA-15 ₁₀₀	MoO _x depus prin impregnare pe SBA-15 ₁₀₀
MoO _x /AlSBA-15 ₁₀₀	MoO _x depus prin impregnare pe AlSBA-15 ₁₀₀
SiO ₂	Silicea comercială <i>Davicat</i>
AlSiO ₂	Silicea comercială aluminată
Ni-AlSiO ₂	Silicea comercială aluminată schimbată cu Ni
MoO _x /SiO ₂	MoO _x depus prin impregnare pe SiO ₂
MoO _x /AlSiO ₂	MoO _x depus prin impregnare pe AlSiO ₂
MoO ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Oxizi micști obținuți prin metoda sol-gel non-hidrolitică

Tabelul III.14. Proprietățile structurale și texturale ale materialelor utilizate în testele catalitice

	d ^a (nm)	a ₀ ^b (nm)	D ^c (nm)	V ^d (mL/g)	S _{BET} ^e (m ² /g)	V _{mes} ^f (mL/g)	V _s ^g (mL/g)	t ^h (nm)
Ni-AlSBA-15 ₁₀₀	9,5	10,9	7,9	0,78	460	0,63	0,15	3,4
Ni-AlSBA-15 ₁₃₀	10,6	11,8	9,6	0,95	400	0,81	0,14	2,7
Ni-AlSiO ₂			6,5	0,67	320	0,57	0,10	
5%MoO ₃ /AlSBA-15	9,5	11,0	7,7	0,60	340	0,50	0,10	3,68
7%MoO ₃ /AlSBA-15	9,5	11,0	7,7	0,55	310	0,50	0,10	3,47
10%MoO ₃ /AlSBA-15	9,3	10,7	7,7	0,55	300	0,45	0,10	3,19
10%MoO ₃ /SBA-15	9,7	11,2	7,9	0,90	540	0,74	0,16	3,70
10%MoO _x /SiO ₂			10,2	0,62	180	0,56	0,06	
10%MoO _x /AlSiO ₂			6,8	0,49	200	0,43	0,06	
MoO ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂			8,1	1,12	540			

^a Distanța d_{100} ; ^b Parametrul de rețea; ^c Diametrul porilor; ^d Volumul poros total; ^e Suprafața specifică; ^f Volumul mezoporos;

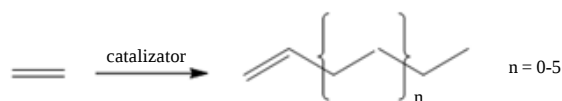
^g Volumul microporos; ^h Grosimea pereților porilor;

Capitolul IV

OLIGOMERIZAREA CATALITICĂ A ETILENEI

(O parte a rezultatelor sunt conținute în articolul *Journal of Catalysis* 323 (2015) 76-84)

Materialele cu Ni au fost folosite drept catalizatori în reacția de oligomerizare a etilenei. Reacția a fost studiată în două moduri distincte: (a) în mod semi-continuu, folosind un reactor „batch” (autoclavă cu agitare), în sistem trifazic (gaz - lichid - solid) și (b) în mod continuu, într-un reactor dinamic, cu catalizatorul în strat fix, în sistem bifazic (gaz - solid). Performanțele catalitice au fost urmărite în raport cu proprietățile catalizatorilor, precum și cu parametrii de reacție. În toate cazurile oligomerii sunt amestecuri de alchene cu un număr par de atomi de carbon (schema IV.1), raportul dintre ele depinzând de condițiile de operare.



Schema IV.1. Reacția de oligomerizare a etilenei ($\Delta H < 0$)

IV.1. OLIGOMERIZAREA ETILENEI ÎN REACTOR CU AGITARE

Condițiile standard de oligomerizare au fost alese pe baza rezultatelor anterioare obținute în cadrul grupului nostru de cercetare (Hulea și Fajula, 2004; Lallemand și colab., 2011). Astfel, catalizatorul cu nichel (500 mg, sub formă de pudră) a fost menținut în suspensie în n-heptan, prin agitare intensă (1000 rpm) la 150 °C. Durata reacției este de 60 de minute, iar presiunea în reactor este menținută constantă la 35 bari, prin alimentare continuă cu etilenă. Așa cum se va observa în continuare, în aceste condiții de reacție relativ blânde, catalizatorii au fost foarte activi și selectivi.

IV.1.1. Activitatea și selectivitatea catalizatorilor în reacția de oligomerizare

În testele realizate cu materialele catalitice obținute în diferite sinteze, productivitățile (măsurate prin cântărirea masei de reacție) au fost cuprinse între 100 și 175 $\text{g}_{\text{oligomeri}}/\text{g}_{\text{catalizator}}\times\text{h}$. În Tabelul IV.1 sunt prezentate activitățile catalitice medii și distribuția oligomerilor pentru câteva teste reprezentative. Pentru comparație, rezultate obținute anterior în condiții comparabile, pe catalizatori mezoporoși (Ni-MCM-41, cu diametrul porilor de 3,5 și 10 nm) și Ni-zeoliți (Ni-MCM-22, Ni-USY) sunt incluse în Tabelul IV.1. Pe Ni-MCM-22 (un zeolit ce conține doar micropori) se obțin doar cantități mici de oligomeri. Activitatea este mai bună în reacția catalizată de Ni-USY (un zeolit ce conține atât micropori cât și mezopori) și foarte bună în prezența catalizatorilor mezoporoși (Ni-MCM-41).

Tabelul IV.1. Performanțele catalitice ale materialelor cu Ni în oligomerizarea etilenei în reactor cu agitare

Catalizator	Si/Al (mol/mol)	Ni (%)	A_1^d (g/g×h)	A_2^e (g/h×m ²)	TOF ^f (h ⁻¹)	Selectivitate (%)			
						C4	C6	C8	C10+
Ni-ALSBA-15 ₁₀₀	7,0	2,6	175	0,380	14200	40,6	37,3	14,8	7,3
Ni-ALSBA-15 ₁₀₀	6,0	2,7	160	0,365	13800	43,8	34,7	13,2	8,4
Ni-ALSBA-15 ₁₃₀	6,5	2,3	170	0,425	15500	41,5	36,5	14,2	8,0
Ni-NaALSBA-15 ₁₀₀			104	0,221		48	35	14	4
Ni-AlSiO ₂			130	0,403		56	31	10	3
Ni-MCM-41 (3,5nm) ^a	~9	2,0	150	0,233	15720	45	33	15	7
Ni-MCM-41 (10nm) ^a	~9	2,0	158	0,269	16560	40	33	16	11
Ni-MCM-22 ^b	14	0,55	2,5	0,006	876	81	5	13	1
Ni-USY ^c	30	0,6	31	0,051	10482	69	10	16	5

^a Ref. Lacarriere și colab., 2012; ^b Ref. Lallemand și colab., 2008; ^c Ref. Lallemand și colab., 2006; ^d Productivitatea medie ($\text{g}_{\text{oligomeri}}/\text{g}_{\text{catal.}}\times\text{h}$); ^e Productivitatea medie raportată la suprafața specifică ($\text{g}_{\text{oligomeri}}/\text{m}^2\times\text{h}$); ^f $\text{mol}_{\text{etilenă}}/\text{mol}_{\text{Ni}}\times\text{h}$; Condiții de reacție: 150 °C, 35 bari, timp de reacție - 60 min

Pentru probele Ni-ALSBA-15₁₀₀ și Ni-ALSBA-15₁₃₀ (Si/Al = 6,5±0,5; 2,5±0,2% Ni), activitățile catalitice, exprimate în grame de oligomeri pe gram de catalizator și oră, sunt cuprinse între 160 și 175. Este de subliniat faptul că acestea sunt cele mai mari productivități raportate până în prezent pentru catalizatorii eterogeni cu Ni. În raport cu catalizatorii Ni-MCM-41, solidele Ni-ALSBA-15 sunt puțin superioare în termeni de productivitate medie. Diferența este mai importantă atunci când se compară productivitățile raportate la unitatea de suprafață a catalizatorilor. În schimb, în termeni de frecvențe de lucru (TOF, moli de etilenă transformați pe un mol de nichel într-o oră) valorile sunt ușor superioare în cazul

catalizatorilor Ni-MCM-41. Pentru a estima valorile TOF, s-a considerat că fiecare atom de nichel introdus în materialul catalitic reprezintă un centru activ.

Este important de menționat faptul că valorile TOF obținute cu materialele catalitice mezoporoase cu Ni sunt foarte mari, ele fiind comparabile cu cele obținute în procesele de oligomerizare catalizate de complecși cu Ni^{2+} (Tabelul IV.2). Trebuie menționat faptul că în cazul complecșilor este necesar un co-catalizator.

Tabelul IV.2. Performanțele catalitice în oligomerizarea etilenei pe complecși cu Ni^{2+} și diferiți liganzi

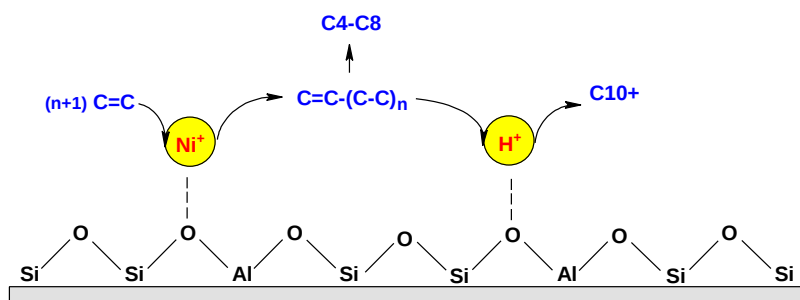
Ligand	Co-catalizator	TOF (h^{-1})	Referința biblio
o-(Difenilfosfino)benzoic/acetic acid	-	6500	Peuckert și Keim, 1983
α -diimine substituie cu aril	MAO ^a modificat	53000-110000	Killian și colab., 1997
1,10-fenantrolină substituită cu 2-pirazol	MAO	1300-9900	Yang și colab., 2008
N-[(2-Clorofenil)metilenă]-N-(1-piridină-2-ilet)-amină	MAO	9500	Bluhm și colab., 2005
2-[(Diisopropilfosfino)metil]-piridină	MAO	9000	Bluhm și colab., 2005
α -nitroketonat modificat	MAO	26600-41300	Carlini și colab., 2001
α -Diimine	MAO	17400-69100	Helldörfer, 2003
Fosfinoimine	MAO/ AlEtCl_2	7000- 61000	Speiser și colab., 2005
β -Diimine/ SiO_2	EASC ^b	1800-13800	Rossetto și colab., 2013

^a MAO = metilaluminoxan; ^b sesquiclorură de etilaluminu; ^c clorodietilaluminu

Așa cum s-a considerat și în cazul catalizatorilor Ni-MCM-41 (Lallemand și colab., 2007), activitatea ridicată obținută cu materialele Ni-ALSBA-15 este atribuită structurii mezoporoase a acestora. Mezoporii facilitează difuzia produselor de reacție, în special a moleculelor mari, evitând blocarea acestora, și astfel viteza de dezactivare a catalizatorilor este redusă. Din contră, catalizatorii de tip Ni-zeolit, se dezactivează ușor din cauza blocării rapide a microporilor cu oligomeri (Lallemand și colab., 2006, 2008).

În Tabelul IV.1 am inclus rezultatele obținute în oligomerizarea etilenei în prezența unui catalizator de tip Ni-NaALSBA-15₁₀₀. Acesta a fost obținut prin schimbul cu Ni a probei Na-ALSBA-15₁₀₀, fără trecerea prin forma amoniu (schema II.1). Absența ionilor amoniu face ca după tratamentul termic la 550 °C această probă să conțină un număr redus de centre acide (Hulea și Fajula, 2004). Activitatea catalizatorului Ni-NaALSBA-15₁₀₀ a fost de doar 104 $\frac{\text{g}_{\text{oligomeri}}}{\text{g}_{\text{catal.}} \times \text{h}}$, ea fiind mai mică față de cea a probelor Ni-ALSBA-15. Pe de altă parte, ponderea olefinelor superioare (C10+) este redusă în cazul catalizatorului Ni-NaALSBA-15₁₀₀ (Tabelul IV.1). Rolul favorabil al centrelor acide, pe lângă cele de Ni în reacția de oligomerizare a etilenei a fost raportat într-un studiu anterior efectuat într-un reactor cu

agitare, pe catalizatori de tip MCM-41 (Lacarrière și colab., 2012). Se consideră că centrele de nichel catalizează oligomerizarea etilenei în olefine primare C4-C8, iar centrele acide sunt implicate în reacții de co-oligomerizare a olefinelor primare, cu formare de olefine cu catene C10+, așa cum este prezentat simplificat în schema IV.2. Această «cascadă» de reacții deplasează echilibrul procesului în sensul consumului etilenei.



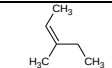
Schema IV.2. Rolul centrelor Ni^+ și H^+ în formarea oligomerilor

Silicea comercială aluminată și apoi schimbată cu amoniu/nichel (Ni-AlSiO_2) a fost utilizată drept catalizator în reacția de oligomerizare a etilenei, iar rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul IV.1. Activitatea catalitică de $130 \text{ g}_{\text{oligomeri}}/\text{g}_{\text{catal.}} \times \text{h}$, deși este mai mică decât cea obținută pe catalizatorii mezoporoși, este totuși una remarcabilă. Activitatea exprimată pe unitatea de suprafață a catalizatorului este chiar similară celei obținute pe Ni-ALSBA-15.

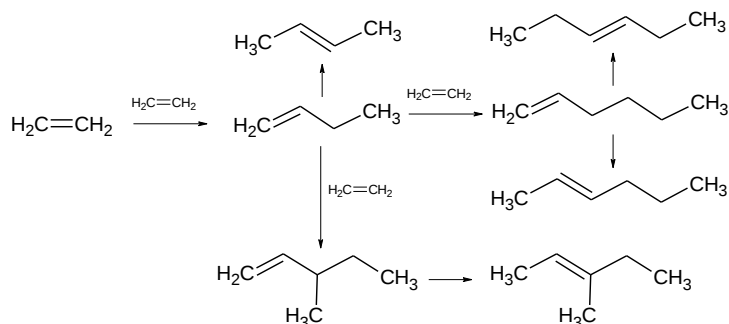
În ceea ce privește oligomerii obținuți din etilenă, aceștia constau în olefine C4, C6, C8, și C10 cu mici cantități de olefine C12 și C14. Numai urme de alcani și alchene cu număr impar de atomi de carbon au fost identificate, dovadă că în condițiile noastre de lucru, reacțiile de cracare sau cele cu transfer de hidrogen sunt nesemnificative. După cum se vede în Tabelul IV.1, produsele principale de reacție sunt olefinele C4 și C6. Prin cuplarea analizei cromatografice cu un spectrometru de masă s-au identificat izomerii acestor olefine, ei fiind rezultatul unei succesiuni de reacții, care este prezentată în schema IV.3.

Butenele sunt exclusiv liniare (nu a fost detectată izo-butenă printre produsele de reacție), iar 2-butenele predomină în comparație cu 1-butena. Hexenele liniare reprezintă cca. 75% dintre trimerii etilenei. În Tabelul IV.3 sunt prezentate concentrațiile izomerilor C4 și C6 pentru câteva teste realizate cu diferiți catalizatori. De notat faptul că în cazul oligomerilor C8+ cantitatea de izomeri liniari reprezintă mai puțin de 25%.

Tabelul IV.3. Izomerii C4 și C6 obținuți pe catalizatorii cu Ni

	C4, mol%					C6, mol%				
										
Ni-ALSBA-15 ₁₀₀	24,3	43,9	31,8	4,7	6,2	11,6	31,7	12,1	12,0	21,7
Ni-NaALSBA-15 ₁₀₀	25,7	43,1	31,2	4,9	6,6	11,5	31,7	11,6	12,4	21,3
Ni-ALSiO ₂	27,1	41,1	31,8	4,7	6,5	10,2	32,8	12,8	11,7	21,4

Condiții de reacție: 150 °C, 35 bari, timp de reacție - 60 min.



Schema IV.3. Reacțiile de dimerizare și trimerizare a etilenei

Pentru a identifica natura catenelor oligomerilor (liniară sau ramificată), șarja obținută prin oligomerizare a fost hidrogenată pe un catalizator de Pd depus pe cărbune, la 2 bari de hidrogen și 50 °C. Cromatograma alcanilor obținuți prin reacția de hidrogenare este comparată cu cea a olefinelor inițiale în figura IV.1. Se observă că fracția C4 conține doar *n*-butan, iar fracția C6 conține doi izomeri: *n*-hexan și metil-pentan, confirmând datele din Tabelul IV.3. În cazul hidrocarburilor C8 și C10 se obțin mai multe structuri.

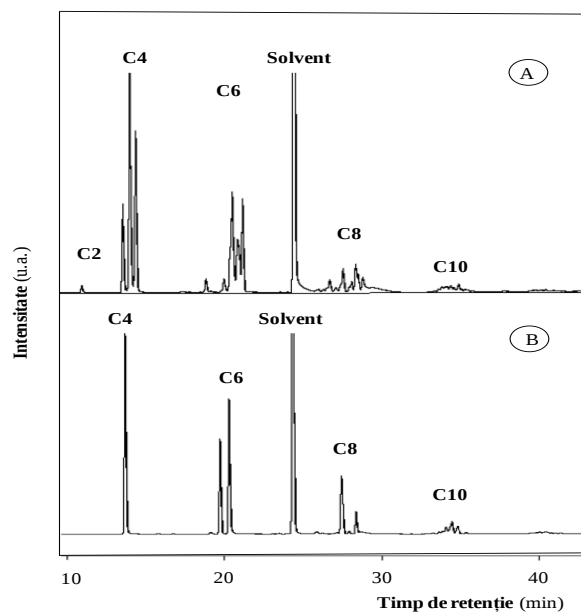
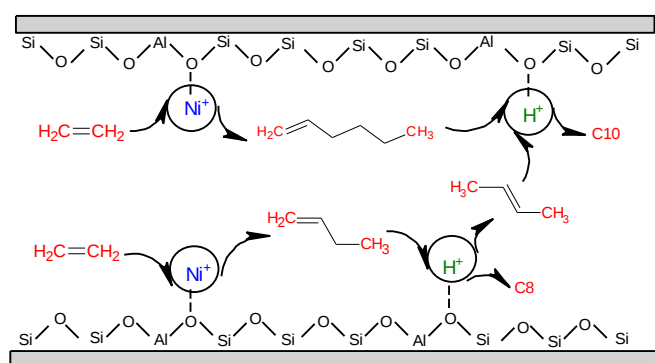


Figura IV.1. Cromatogramele produselor de oligomerizare a etilenei pe Ni-ALSBA-15 (A) și a celor rezultate prin hidrogenare pe Pd/C (B).

IV.1.2. Mecanismul reacției de oligomerizare

Pentru a explica distribuția produselor obținute în cadrul acestei teze, sau în studiile noastre anterioare, considerăm că este judicios să luăm în seamă două tipuri de centre catalitice pentru materialele Ni-ALSBA-15: Ni^+ și H^+ . Ionul Ni^+ nu este o stare de oxidare obișnuită pentru nichel, dar el poate fi obținut prin reducerea ionului Ni^{2+} prezent ca ion de compensație în materialele poroase de tip silice-alumină. Reducerea poate fi realizată eficient printr-un tratament la temperaturi ridicate ($> 500\text{ }^\circ\text{C}$), în mediu anhidru (Finiels și colab., 2014). Printr-un studiu de spectroscopie IR, după adsorbția moleculei CO, Lallemand și colab. (2009) au observat că prin tratamentul termic la $550\text{ }^\circ\text{C}$ ionii Ni^{2+} din catalizatorii Ni-MCM-41 și Ni-USY sunt doar parțial reduși la Ni^+ . Pe de altă parte, este știut faptul că speciile Ni^{2+} pot fi reduse la Ni^+ de către moleculele de etilenă (Finiels și colab., 2014). Prin urmare, chiar dacă inițial pe suprafața catalizatorilor Ni-ALSBA-15 există atât ioni Ni^+ cât și Ni^{2+} , aceștia din urmă sunt reduși de etilenă la Ni^+ , care sunt adevăratele centre catalitice.

În schema IV.4 este prezentat într-o formă simplificată rolul centrelor catalitice în reacția de oligomerizare. Ionii Ni^+ acționează ca centre active pentru dimerizarea și trimerizarea etilenei la 1-butenă și 1-hexenă. Pe centrele catalitice H^+ , produsele primare suferă reacții de izomerizare a dublei legături și reacții de co-oligomerizare (butene-butene, butene-hexene, etc.).



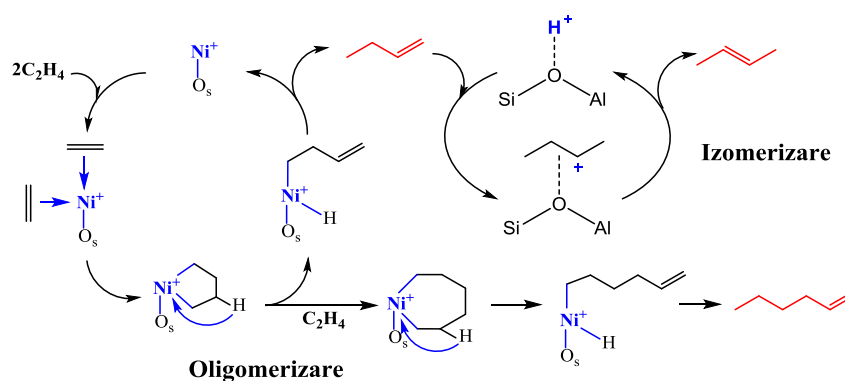
Schema IV.4. Schema de reacții pe centrele de nichel și cele acide (catalizator Ni-ALSBA-15)

Pentru a descrie în detaliu mecanismele ce au loc în procesul de oligomerizare, am putea face apel la informațiile din literatură referitoare la oligomerizarea în cataliza omogenă. Într-adevăr, oligomerizarea etilenei este catalizată foarte eficient de complexii metalelor tranziționale, iar în literatură există numeroase date despre mecanismul acestor reacții. În general, oligomerii pot fi formați prin inserția etilenei într-o legătură metal-alil (mecanism de

tip Cossee-Arlmann) (Cossee, 1964; Arlmann și Cossee, 1964) sau într-o legătură metal-hidrogen (Brunet și colab., 1989). În ambele cazuri un co-catalizator este necesar pentru generarea speciilor metalice active.

Un astfel de mecanism pare însă improbabil pentru oligomerizarea etilenei catalizată de ionii de nichel dispersați pe suporturi anorganice deoarece nici speciile metal-alil și nici hidrurile metalice nu pot fi formate pe aceste materiale în absența co-catalizatorului. Trebuie subliniat faptul că foarte puține date sunt disponibile în literatură despre aceste sisteme catalitice. În două studii publicate în anii 80 (Bonnevot și colab., 1983; Cai și colab., 1987), cercetătorii francezi au arătat că este posibilă formarea ionilor Ni^+ pe zeoliți și SiO_2 . Prin procese chimice de coordinație, ionii de nichel pot lega reversibil liganzi (L) cum ar fi C_2H_4 , C_3H_6 , CO, fosfine, sau specii ionice de pe suprafața catalizatorului (ionii de suprafață O_s^{2-}) conducând la complecși de tipul $\text{Ni}(\text{L})_n^+$. Autorii consideră că mecanismul formării oligomerilor implică intermediari de tipul metal-ciclopentan rezultați prin cuplarea concertată a două molecule de etilenă pe un centru Ni^+ . Un astfel de mecanism a fost de asemenea propus pentru dimerizarea etilenei catalizată de Ni-fosfine (Grubbs și Mihiyashita, 1978; Kermagoret și Braunstein, 2008). De exemplu, Kermagoret și Braunstein (2008) au propus un intermediar metalociclic pentru a explica formarea hexenelor ramificate, cum ar fi 2-etil-1-butena. Așa cum se observă în Tabelul IV.3, 3-metil-2-pentena (care rezultă cel mai probabil din 2-etil-1-butenă prin izomerizarea dublei legături) este un izomer C6 foarte important. Alte centre metalice, cum ar fi Ti, Ta și Cr sunt chiar mai eficiente pentru a genera intermediarul metalociclic în reacția de oligomerizare (Fellman și colab., 1979; Briggs, 1989; McGuinness, 2011).

Pe baza acestor date, pentru a explica rezultatele obținute pe catalizatorii Ni-ALSBA-15, pentru formarea dimerilor și trimerilor cu catenă liniară, am propus mecanismul redat în schema IV.5.

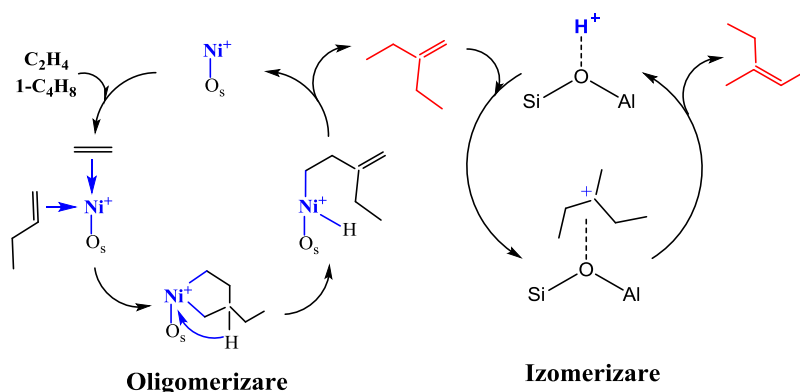


Schema IV.5. Mecanismul de formare a olefinelor liniare prin oligomerizare/izomerizare pe centrele Ni^+ și H^+ ale catalizatorului Ni-ALSBA-15 ($\text{O}_s = \text{O}_s^{2-}$ = ioni de suprafață)

Conform acestui mecanism, două molecule de etilenă coordonate la un ion de nichel reacționează printr-un proces de cuplare oxidativă pentru a forma un intermediar metalociclopentanic, care apoi eliberează 1-butenă prin transfer de tip β -hidrură (Speiser și colab., 2005). Inserția unei a treia molecule de etilenă conduce la o specie metalocicloheptan, care poate elibera 1-hexenă regenerând totodată centrul catalitic.

Oligomerii desorbiți (1-butenă și 1-hexenă) pot migra pe un centru acid, unde sunt transformați cu rapiditate în olefine cu dublă legătură internă. Este important de amintit că deplasarea dublei legături în alchene este o reacție extrem de ușoară, ea având loc la valori TOF de până la 10^7 s^{-1} în cataliza acidă eterogenă (Hagg și colab., 1984). Hartmann și colab. (1996) au arătat că izomerizarea 1-butenei la *cis*-2-butenă și *trans*-2-butenă poate fi eficient catalizată de către materialele mezoporoase de tip Al-MCM-41.

Pentru a explica formarea hexenelor ramificate, cum ar fi 3-metil-2-pentenă, considerăm că 1-butenă și etilena pot, de asemenea, reacționa pe un centru Ni^+ printr-un intermediar alchil metalociclopentanic (schema IV.6) (Kermagoret și Braunstein, 2008). Olefina primară este 2-etil-1-pentena care va fi ușor convertită la 3-metil-2-pentenă pe un centru acid.



Schema IV.6. Mecanismul de formare a olefinelor ramificate prin oligomerizare/izomerizare pe centrele Ni^+ și H^+ ale catalizatorului Ni-ALSBA-15 ($\text{O}_s = \text{O}_s^{2-}$ = ioni de suprafață)

În ceea ce privește olefinele cu catene C_8^+ , acestea rezultă cel mai probabil prin reacții de co-dimerizare ale olefinelor C_4 și C_6 (Hulea și Fajula, 2004; Lacarriere și colab., 2012; Finiels și colab., 2014). Astfel de reacții au loc printr-un mecanism cationic pe centrele acide și conduc la olefine ramificate.

IV.1.3. Stabilitatea catalizatorilor în reacția de oligomerizare

Pentru a evalua modificările suferite de catalizatori în reacția de oligomerizare, după reacție, proba Ni-ALSBA-15₁₀₀ a fost separată, spălată cu n-heptan, uscată și caracterizată prin

DRX, sorbție de azot și RMN ^{27}Al . Rezultatele sunt comparate cu cele obținute pentru caracterizarea catalizatorului inițial (Tabelul IV.4, figurile IV.2, IV.3 și IV.4). Difractogramele de raze X și izotermele de adsorbție-desorbție de azot sunt identice, dovedind faptul că structura mezoporoasă și proprietățile texturale nu au fost alterate în timpul celor 60 de minute de reacție.

Tabelul IV.4. Proprietățile structurale și texturale ale catalizatorului Ni-ALSBA-15₁₀₀ (proaspăt și uzat)

	d^a (nm)	a_0^b (nm)	D^c (nm)	V^d (mL/g)	S_{BET}^e (m ² /g)	V_{mez}^f (mL/g)	V_s^g (mL/g)	t^h (nm)
Catalizator proaspăt	9,5	10,9	7,9	0,78	460	0,63	0,15	3,4
Catalizator uzat	9,5	10,9	7,6	0,77	460	0,63	0,14	3,7

^a Distanța d_{100} ; ^b Parametrul de rețea; ^c Diametrul porilor; ^d Volumul poros total; ^e Suprafața specifică; ^f Volumul mezoporos; ^g Volumul microporos; ^h Grosimea pereților porilor

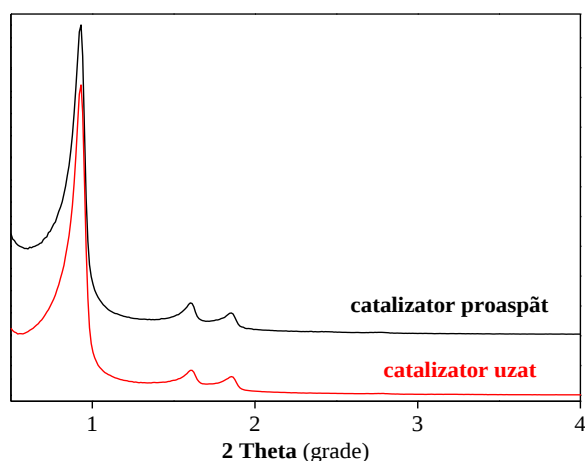


Figura IV.2. Difractogramele razelor X pentru catalizatorul Ni-ALSBA-15₁₀₀ (proaspăt și uzat)

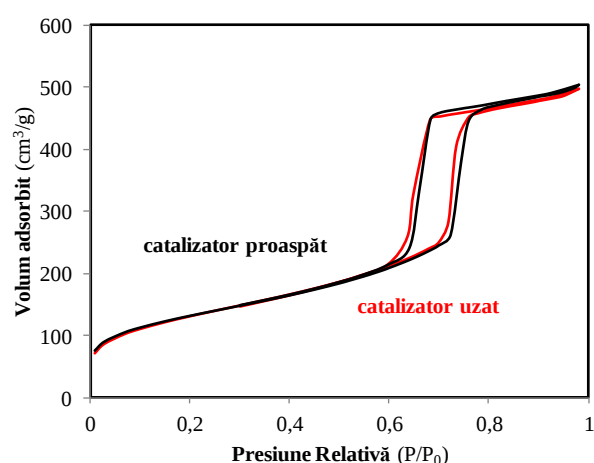


Figura IV.3. Izotermele de adsorbție-desorbție de azot pentru catalizatorul Ni-ALSBA-15₁₀₀ (proaspăt și uzat)

Dacă analizăm spectrele RMN, se observă că pentru catalizatorul uzat proporția de aluminiu extra-rețea (semnalul de la 0 ppm) crește doar puțin față de proba inițială (figura IV.4). Ca o concluzie, putem spune că în condițiile de reacție folosite, catalizatorul este suficient de stabil.

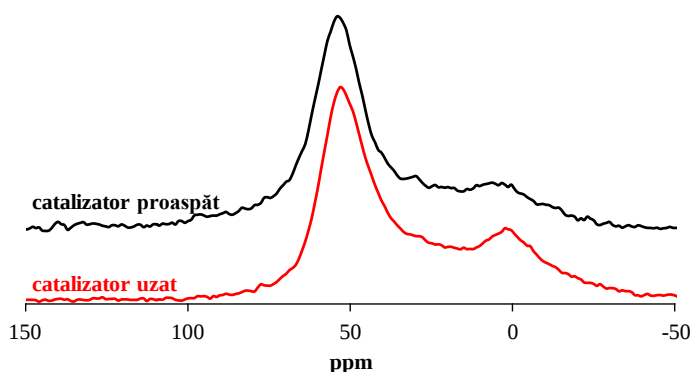


Figura IV.4. Spectrele RMN ^{27}Al pentru proba Ni-ALSBA-15₁₀₀ înainte și după reacția de oligomerizare

IV.2. OLIGOMERIZAREA ETILENEI ÎN REACTOR CU STRAT FIX DE CATALIZATOR

Reacția de oligomerizare a etilenei a fost studiată și în mod dinamic, într-un reactor cu strat fix de catalizator. În acest mod am putut evalua, pe de o parte, performanțele catalizatorilor cu nichel (Ni-ALSBA-15 și Ni- AlSiO_2) pentru diferite condiții de reacție, iar pe de altă parte, viteza de dezactivare a acestora. Reacția, în care s-a folosit etilenă pură (fără gaz purtător inert) a fost realizată în următoarele condiții: $T = 50\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 10\text{--}40$ bari și viteză volumică orară masică (WHSV) = $10\text{--}17,5\text{ h}^{-1}$. Pentru întreaga plajă de valori ale parametrilor de reacție, butenele, hexenele și octenele au fost produsele principale. Mai puțin de 5% dintre oligomeri sunt olefine C10+. Doar în câteva teste s-a observat formarea de propenă și pentene (< 1%). Ca și în cazul oligomerizării în reactorul cu agitare, fracția C4 conține doar cei trei izomeri de *n*-butenă: 1-C4, *trans*-2-C4 și *cis*-2-C4.

IV.2.1. Oligomerizarea pe catalizatorii Ni-ALSBA-15

Materialele sintetizate la două temperaturi, Ni-ALSBA-15₁₀₀ și Ni-ALSBA-15₁₃₀, au fost testate în reacția de oligomerizare în condiții identice: $150\text{ }^\circ\text{C}$, 30 bari, durată de 7 h. În figurile IV.5 și IV.6 sunt prezentate rezultatele obținute. Se poate observa că atât activitățile catalitice (exprimate prin conversia etilenei), cât și selectivitățile pentru diferiți oligomeri sunt foarte apropiate între cei doi catalizatori. În ambele cazuri conversia este de peste 90% și

rămâne constantă pe toată durata de reacție. De asemenea, compozițiile produselor (45% C4, 31% C6, 20% C8 și 4% C10+) nu suferă modificări semnificative în timp.

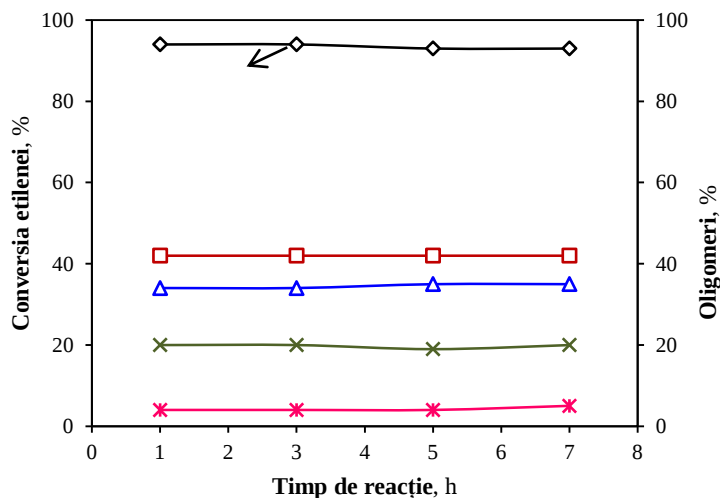


Figura IV.5. Performanțele catalizatorului Ni-ALSBA-15₁₀₀; (◇) conversia etilenei; selectivitatea: (□) C4, (Δ) C6 și (x) C8. Condiții de reacție: T = 150 °C, P = 30 bari, WHSV = 10 h⁻¹

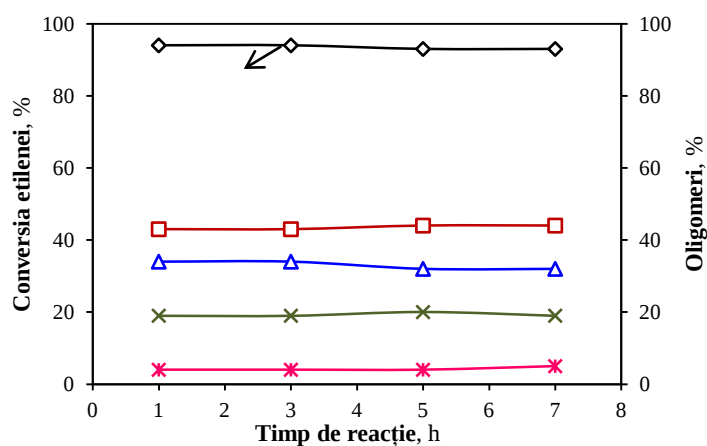


Figura IV.6. Performanțele catalizatorului Ni-ALSBA-15₁₃₀; (◇) conversia etilenei; selectivitatea: (□) C4, (Δ) C6 și (x) C8. Condiții de reacție: T = 150 °C, P = 30 bari, WHSV = 10 h⁻¹

Diferențe mici au fost observate doar în distribuția izomerilor pentru un tip de olefină. Astfel, pentru Ni-ALSBA-15₁₀₀ aceasta constă în 17% 1-C4, 38% *trans*-2-C4 și 45% *cis*-2-C4, iar pentru Ni-ALSBA-15₁₃₀ s-a obținut 11% 1-C4, 39% *trans*-2-C4 și 50% *cis*-2-C4.

Pentru continuarea studiului, în care s-a urmărit efectul diferiților parametri asupra reacției, am folosit drept catalizatori probe de tip Ni-ALSBA-15₁₀₀.

IV.2.1.1. Efectul temperaturii de reacție

Așa cum se poate observa în figura IV.7, în prezența catalizatorului Ni-ALSBA-15₁₀₀ conversia etilenei crește foarte repede de la 14% la 90% atunci când temperatura de reacție crește de la 50 la 150 °C. Conversia continuă să crească, atingând aproape valoarea maximă la 250 °C.

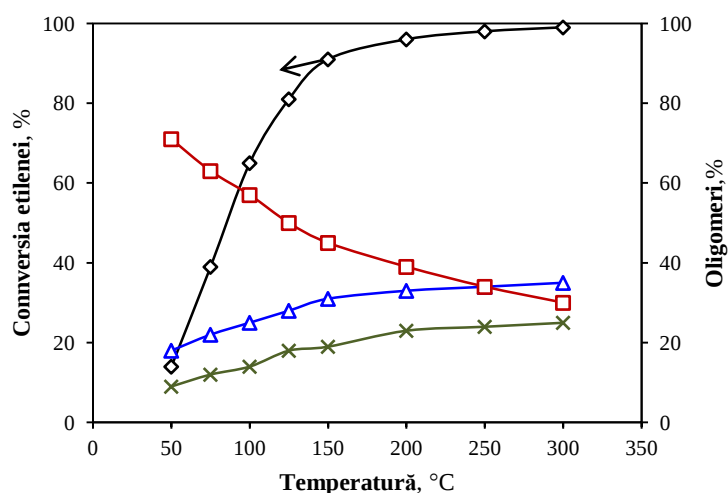


Figura IV.7. Efectul temperaturii asupra conversiei etilenei și a distribuției produselor; (◇) conversia etilenei; selectivitatea: (□) C4, (Δ) C6 și (x) C8; Condiții de reacție: catalizator Ni-ALSBA-15₁₀₀, P = 30 bari, WHSV = 10 h⁻¹

Pe de altă parte, efectul temperaturii asupra distribuției produselor este unul foarte pronunțat. Astfel, la temperaturi joase butenele sunt produsele majoritare, în timp ce la temperaturi mai ridicate oligomerii sunt în bună măsură olefine C6 și C8. În cazul butenelor, când temperatura crește de la 50 la 150 °C, 1-butena scade de la 77 la 16%, în timp ce *trans*-2-butena și *cis*-2-butena cresc de la 11 la 37%, respectiv, de la 12 la 47%. Aceste date confirmă schemele de reacții și de mecanism propuse mai sus: 1-olefinele, în particular 1-butena, sunt produsele inițiale de reacție, care izomerizează și co-oligomerizează la condiții de reacție mai severe (în cazul de față, prin creșterea temperaturii).

IV.2.1.2. Efectul timpului de contact

Efectul timpului de contact (un parametru foarte important pentru reactoarele dinamice) a fost evaluat în teste de oligomerizare efectuate la 150 °C, presiune de etilenă 30 de bari, în domeniul WHSV = 10–17,5 h⁻¹. Cum era de așteptat, conversia etilenei scade atunci când WHSV crește (echivalent cu scăderea timpului de contact) (Tabelul IV.5, figura IV.8). În tabel am introdus și efectul presiunii, care va fi discutat în paragraful următor.

Tabelul IV.5. Efectul timpului de contact și al presiunii asupra conversiei etilenei și a distribuției oligomerilor

Presiune, bari	WHSV, h ⁻¹	Conv., %	Activitate, ^a mmol/ g _{cat} ×h	Olefine, gr %				Izomeri C4, mol%		
				C4	C6	C8	C10+	1-C4	trans-2-C4	cis-2-C4
30	17,5	49	309	70	18	9	3	36	32	32
30	15,0	58	312	61	23	12	4	31	34	35
30	12,5	71	317	55	26	15	4	25	36	39
30	10,0	91	325	45	31	19	5	17	38	45
10	10,0	60	214	77	17	4	2	18	40	42
20	10,0	86	307	58	25	13	4	16	39	45
40	10,0	94	336	41	33	21	5	15	36	49

^a activitate specifică. Condiții: 150 °C, timp de reacție 1 h, 0,5 g de catalizator Ni-ALSBA-15₁₀₀

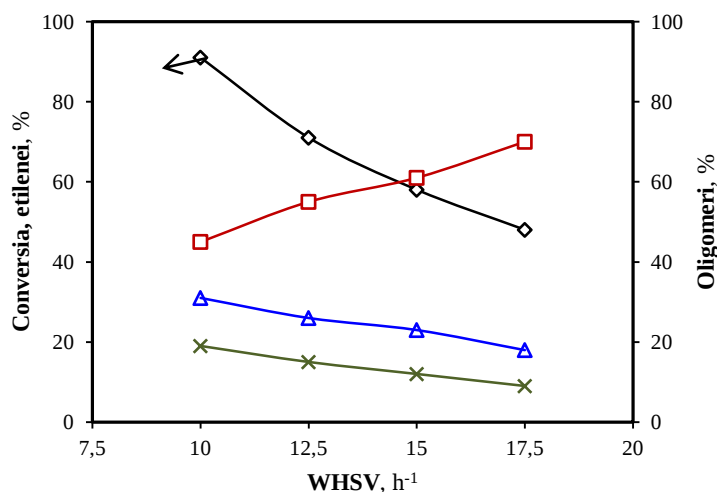


Figura IV.8. Efectul vitezei volumice asupra conversiei etilenei și a distribuției produselor; (◇) conversia etilenei; selectivitatea: (□) C4, (Δ) C6 și (x) C8; Condiții de reacție: catalizator Ni-ALSBA-15₁₀₀, P = 30 bari, T = 150 °C

Activitatea specifică de oligomerizare, care reprezintă numărul de molecule de etilenă convertite pe gram de catalizator și oră, scade ușor cu creșterea valorilor WHSV. Pe de altă parte, distribuția oligomerilor se deplasează spre produse cu masa molară mai mică atunci când WHSV crește: fracția C4 crește de la 45 la 70%, în timp ce olefinele C6 și C8 scad de la 31 la 18%, și respectiv de la 19 la 9% (figura IV.8). Referitor la fracția C4, valorile mari ale WHSV corespund unei creșteri a selectivității în 1-butenă, confirmând faptul ca acest izomer este unul dintre produsele inițiale ale oligomerizării etilenei. Izomerizarea acestuia în 2-butene pe centrele catalitice acide devine predominantă atunci când timpul de contact crește (WHSV scade) (Tabelul IV.5).

IV.2.1.3. Efectul presiunii

Datele din Tabelul IV.5 și din figura IV.9 arată că efectul presiunii etilenei din reactor este analog celui observat în cazul temperaturii: conversia etilenei și cantitatea de olefine C6+ crește atunci când presiunea crește de la 10 la 40 de bari. Activitatea specifică crește semnificativ, de la 214 la 336 mmol/g_{catal.}×h în același interval de presiune. În schimb, efectul presiunii asupra compoziției izomerilor C4 a fost unul minor.

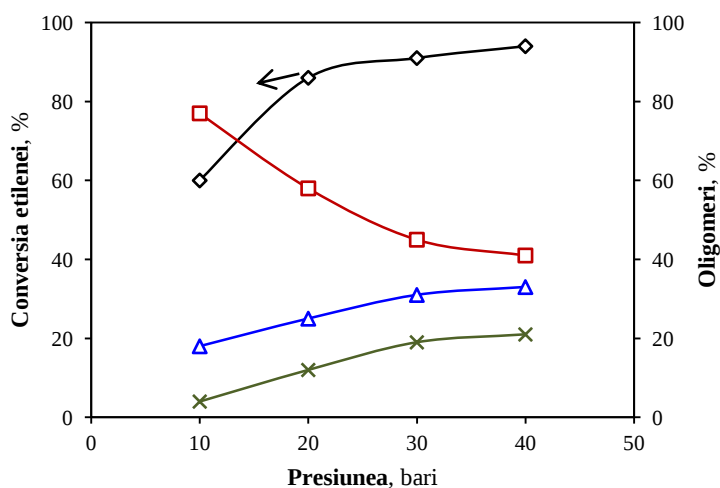


Figura IV.9. Efectul presiunii asupra conversiei etilenei și a distribuției produselor; (◇) conversia etilenei; selectivitatea: (□) C4, (Δ) C6 și (x) C8; Condiții de reacție: catalizator Ni-ALSBA-15₁₀₀, T = 150 °C, WHSV = 10 h⁻¹

Pe scurt, putem spune că parametrii de reacție au o influență foarte pronunțată asupra activității și selectivității catalizatorilor Ni-ALSBA-15₁₀₀. Prin creșterea temperaturii, a timpului de contact și al presiunii crește conversia etilenei. În același timp, raportul olefinelor C4/C6+ scade, iar izomerizarea dublei legături se intensifică atunci când valorile acestor parametri cresc.

IV.2.1.4. Studiul dezactivării catalizatorilor

Din punct de vedere al durabilității proceselor chimice, catalizatorii eterogeni sunt superiori celor omogeni. Totuși, catalizatorii solizi prezintă o serie de dezavantaje, unul dintre acestea fiind dezactivarea lor, de exemplu prin blocarea centrelor catalitice sau a porilor de către speciile chimice prezente în reacție. Prin urmare, evaluarea stabilității la dezactivare a catalizatorilor este imperativă. Din acest motiv, noi am realizat un experiment pe durata a 80 ore de reacție, utilizând 500 mg de catalizator Ni-ALSBA-15₁₀₀. Pe baza rezultatelor discutate

mai sus, am ales pentru acest test următoarele condiții: 150 °C, 30 bari și WHSV = 10 h⁻¹. Analiza cromatografică a produselor a fost realizată la intervale de o oră.

Rezultatele prezentate în figura IV.10 arată că dezactivarea catalizatorului este una foarte moderată, chiar redusă. Într-adevăr, pe parcursul acestei lungi perioade de reacție activitatea catalizatorului (exprimată în termeni de conversie) scade foarte lent. Viteza de dezactivare este de $1,6 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$. Pe de altă parte, natura produselor de reacție și compoziția acestora (45% C4, 31% C6, 20% C8 și 4% C10+) nu se modifică decât foarte puțin. De notat faptul că izomerii butenei (17% 1-C4, 38% *trans*-2-C4 și 45% *cis*-2-C4), precum și cei ai hexenei se obțin în cantități similare celor obținute în reactorul cu agitare (paragraful IV.1).

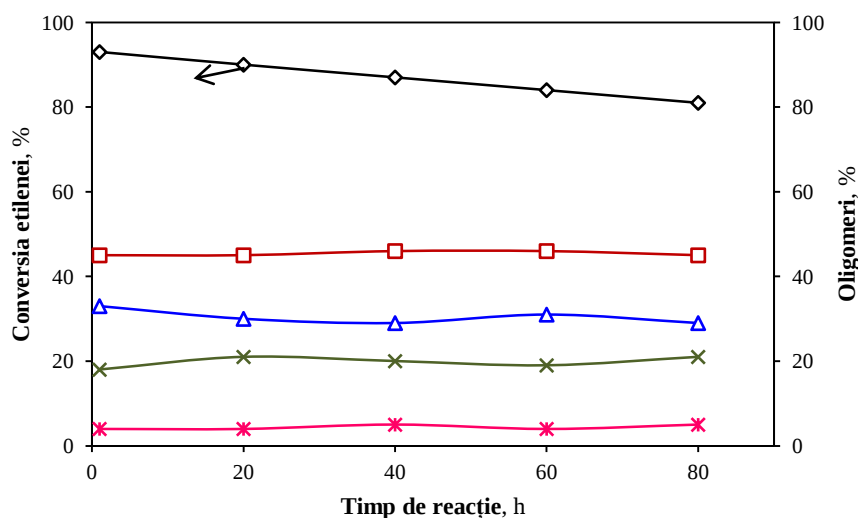


Figura IV.10. Conversia etilenei și compoziția produselor în funcție de timpul de reacție. (◇) conversia etilenei; selectivitatea (□) C4, (Δ) C6, (x) C8 și (⋈) C10+; Condiții de reacție: T = 150 °C, P = 30 bari, WHSV = 10 h⁻¹, catalizator Ni-ALSBA-15₁₀₀

În figura IV.11 se compară rezultatul obținut pe catalizatorul Ni-ALSBA-15₁₀₀ cu cele obținute anterior în prezența altor catalizatori cu Ni: Ni-MCM-41 (diametrul porilor 3,5 nm) (Lallemand și colab., 2007), Ni-silice-alumină (diametrul porilor 3,4 nm) (Espinoza și colab., 1987) și Ni-Y (diametrul porilor ~1 nm) (Heveling și colab., 1988). Se poate observa că dezactivarea depinde puternic de natura catalizatorului și că Ni-ALSBA-15₁₀₀ (cu o viteză de dezactivare de $1,6 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$) este cel mai stabil catalizator. Pentru comparație, viteza de dezactivare este de $6,2 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ pe Ni-MCM-41 și de $8,6 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ pentru Ni-Y. Stabilitatea ridicată a materialelor mezoporoase, în particular a catalizatorului Ni-ALSBA-15₁₀₀ poate fi atribuită topologiei sale, cu mezopori largi, ce facilitează difuzia produselor, împiedicând astfel blocarea lor.

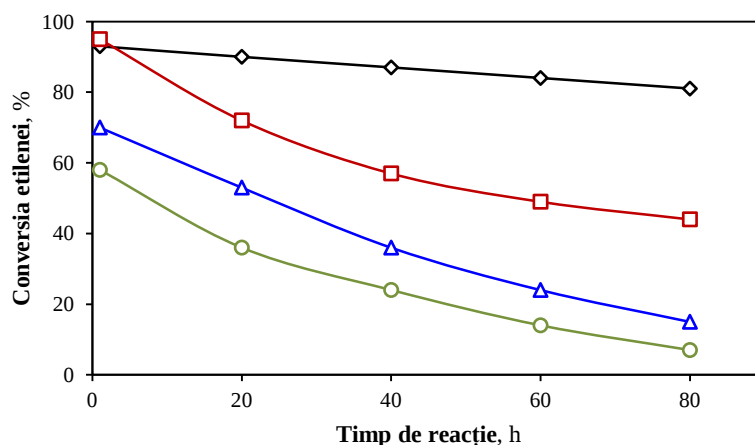


Figura IV.11. Profilele activităților în oligomerizarea etilenei pe catalizatori cu Ni. (◇) Ni-AlSBA-15₁₀₀: 2,5% Ni, 150 °C, 30 bari, WHSV = 10 h⁻¹, în această teză; (□) Ni-MCM-41: 0,5% Ni, 150 °C, 35 bari, WHSV = 25 h⁻¹ (Lallemand și colab., 2007); (Δ) Ni-silice-alumină: 0,33% Ni, 300 °C, 11 bari, WHSV = 2 h⁻¹ (Espinoza și colab., 1987); (○) Ni-Y: 1,13% Ni, 130 °C, 35 bari, WHSV = 25 h⁻¹ (Heveling și colab., 1988)

O altă proprietate importantă a catalizatorilor solizi o reprezintă capacitatea lor de regenerare după dezactivare. Regenerarea constă în combustia speciilor organice imobilizate pe suprafața internă sau externă a catalizatorilor. Pentru a obține informații utile procesului de regenerare, catalizatorul uzat a fost supus unei analize termogravimetrice. Același lucru a fost realizat și pe catalizatorul proaspăt, iar rezultatele obținute sunt redată în figurile IV.12 și IV.13.

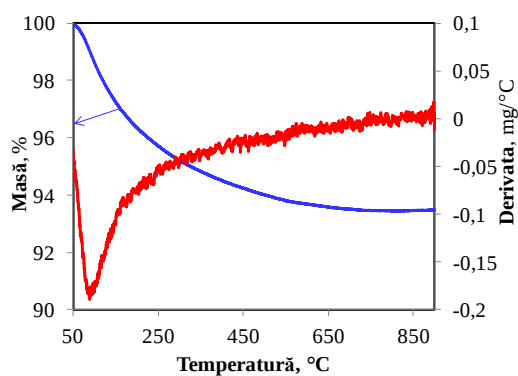


Figura IV.12. Profilul ATG pentru catalizatorul Ni-AlSBA-15₁₀₀ (proaspăt)

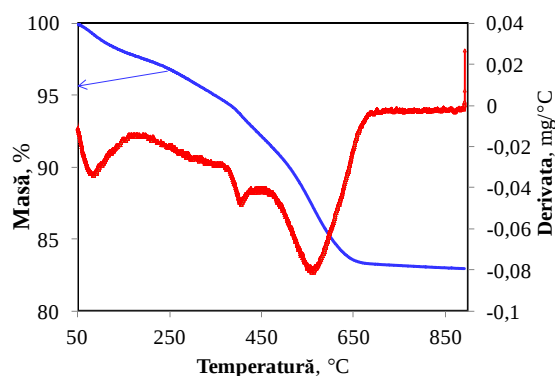


Figura IV.13. Profilul ATG pentru catalizatorul Ni-AlSBA-15₁₀₀ (uzat)

Pentru catalizatorul proaspăt analiza ATG indică o pierdere de masă de aproximativ 7%, cea mai mare parte în domeniul de temperatură 50–250 °C, ce corespunde cel mai probabil pierderii apei de hidratare a solidului (acumulată în timpul stocării probei) (figura IV.12). În

cazul catalizatorului uzat, pierderea de masă este de cca. 17%. Deoarece în etapa premergătoare reacției, catalizatorul a fost activat la 550 °C, direct în reactor, el nu conține apă de hidratare. Prin urmare pierderile de masă în ATG trebuie atribuite prezenței oligomerilor de diferite mase molare. Considerăm că în domeniul 50-150 °C are loc desorbția moleculelor mici, iar pierderile de masă cele mai importante, în domeniul 350-650 °C sunt datorate în parte desorbției, dar în principal combustiei compușilor organici cu mase molare mari.

După efectuarea reacției de oligomerizare, catalizatorul Ni-ALSBA-15₁₀₀ uzat a fost supus regenerării, direct în reactor. Regenerarea constă într-un tratament termic, în prezența unui amestec aer-azot (25/75, v/v). Catalizatorul este încălzit cu o viteză de 2 °C/min, până la 550 °C, unde este menținut 8 h. După regenerare reactorul a fost adus la temperatura de reacție (150 °C), sub azot (debit 1 L/h). Un nou ciclu de reacție, pe o durată de 40 de ore a fost realizat, iar rezultatele sunt redată în figura IV.14. După cum se poate observa, chiar și după o regenerare în condiții neoptimizate, catalizatorul revine la o activitate apropiată de cea inițială (figura IV.10), iar viteza de dezactivare este una destul de redusă. În plus, distribuția produselor nu se schimbă.

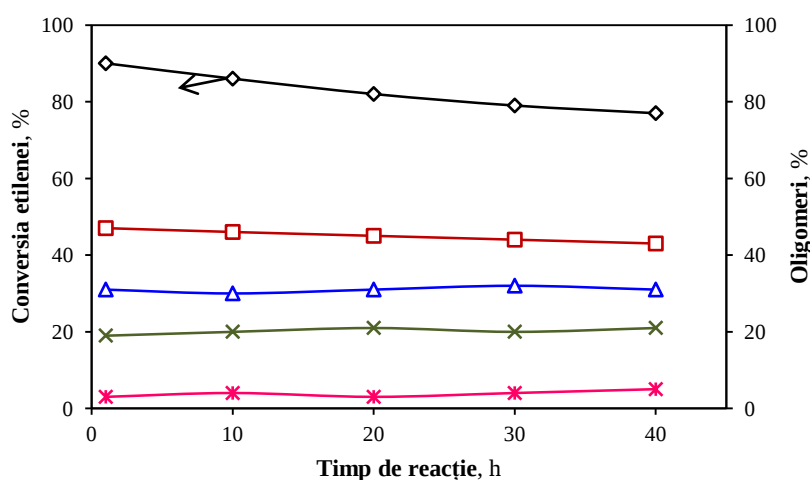


Figura IV.14. Conversia etilenei și compoziția produselor în funcție de timpul de reacție. (◇) conversia etilenei; selectivitatea (□) C4, (Δ) C6, (x) C8 și (ж) C10+; Condiții de reacție: T = 150 °C, P = 30 bari, WHSV = 10 h⁻¹, catalizator Ni-ALSBA-15₁₀₀ regenerat

IV.2.2. Oligomerizarea pe catalizatorii Ni-ALSiO₂

Pentru a evalua activitatea catalitică a catalizatorului Ni-ALSiO₂, oligomerizarea etilenei a fost realizată în aceleași condiții ca și pentru Ni-ALSBA-15: T = 150 °C, P = 30 bari și viteză volumică de 10 h⁻¹. Testul catalitic a fost efectuat timp de 9 h utilizând 500 mg de

catalizator, sub formă de particule cu dimensiuni de 150–250 μm . După cum se observă din figura IV.15, catalizatorul manifestă o activitate remarcabilă (conversie inițială de 90%), iar viteza de dezactivare ($20,3 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$), chiar dacă este mai mare decât în cazul Ni-ALSBA-15 ($1,6 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$), ea este una moderată. În același timp distribuția produselor ($\sim 47\%$ C4, $\sim 34\%$ C6, $\sim 16\%$ C8 și $\sim 3\%$ C10+) nu este semnificativ diferită față de Ni-ALSBA-15. Compoziția medie a butenelor este $\sim 18\%$ 1-C4, 38% *trans*-2-C4 și 44% *cis*-2-C4.

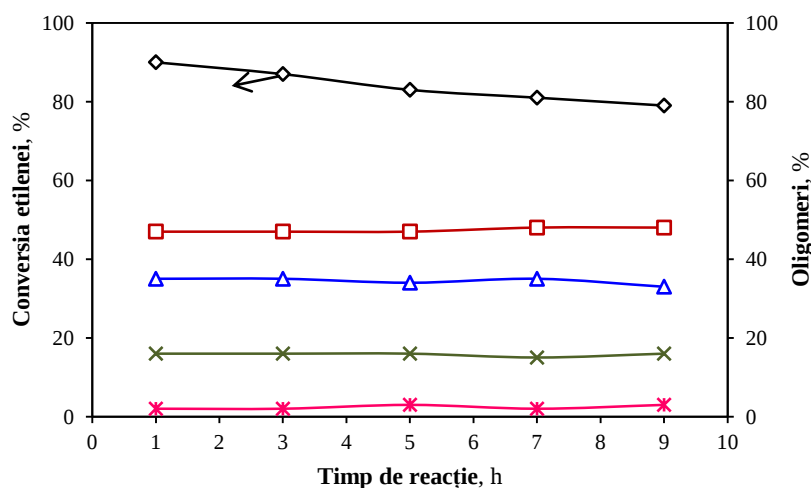


Figura IV.15. Performanțele catalizatorului Ni-ALSiO₂; (◇) conversia etilenei; selectivitatea: (□) C4, (Δ) C6 și (x) C8. Condiții de reacție: T = 150 °C, P = 30 bari, WHSV = 10 h⁻¹

Catalizatorul Ni-ALSiO₂ (proaspăt și uzat) a fost supus analizei ATG, iar rezultatele sunt prezentate în figurile IV.16 și IV.17. Pierderea de masă (relativ mică) în cazul probei inițiale este datorată umidității acumulate în timpul stocării. În schimb, pentru proba uzată, pierderea de masă este de cca. 30%, aproape dublă față de cea observată în cazul catalizatorului Ni-ALSBA-15₁₀₀. Această diferență explică de ce catalizatorul Ni-ALSiO₂ (cu pori mai mici și arhitectură neordonată) se dezactivează mai rapid. Mai mult, profilul pierderii de masă este diferit față de cel al materialului mezostructurat (figura IV.13).

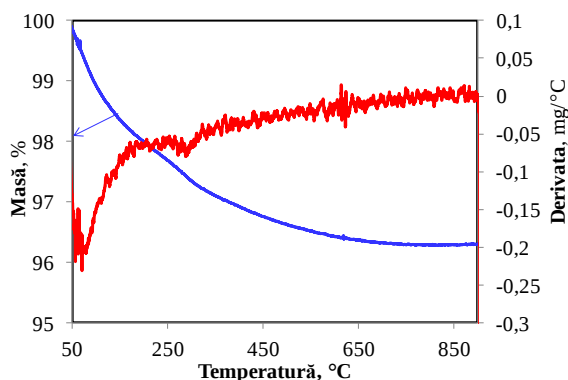


Figura IV.16. Profilul ATG pentru catalizatorul Ni-ALSiO₂ (proaspăt)

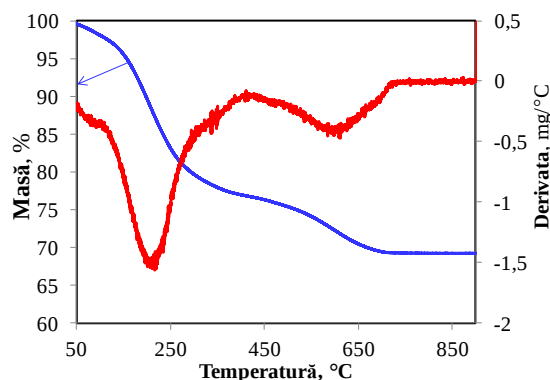


Figura IV.17. Profilul ATG pentru catalizatorul Ni-ALSiO₂ (uzat)

De exemplu, pentru proba Ni-AlSiO₂, în intervalul 50-300 °C se înregistrează o pierdere de masă de cca. 22%, care poate fi atribuită în principal desorbției produselor din porii catalizatorului. O altă pierdere importantă este în domeniul 450-700 °C, datorată arderii produselor grele fixate pe catalizator.

Catalizatorul Ni-AlSiO₂ uzat a fost regenerat în reactor după protocolul prezentat mai sus pentru proba Ni-ALSBA-15₁₀₀. Activitatea catalizatorului regenerat (figura IV.18), cât și viteza de dezactivare ($42,8 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$), sunt sensibil diferite față de primul ciclu de reacție (figura IV.15). Este posibil ca regenerarea efectuată la 550 °C să nu fie suficientă pentru a elimina toate speciile organice din catalizator. După cum se observă în figura IV.17, îndepărtarea produșilor cu masă molară mare are loc după 550 °C. Dacă se analizează distribuția oligomerilor, pentru condițiile de reacție date, ea este foarte apropiată de cea obținută în prezența catalizatorului proaspăt.

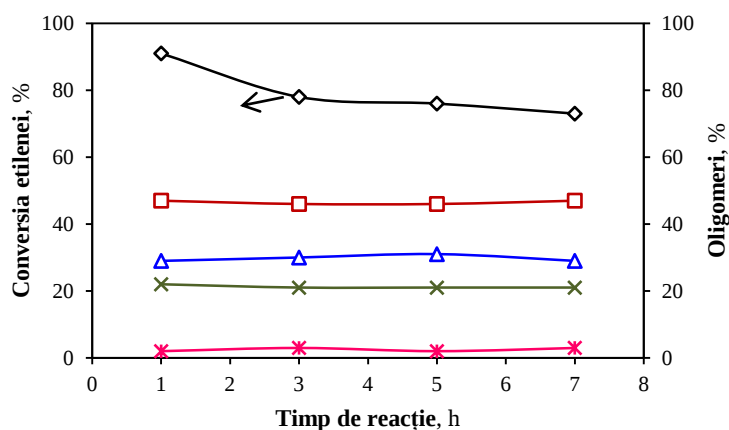


Figura IV.18. Performanțele catalizatorului Ni-AlSiO₂ uzat, după regenerare; (◇) conversia etilenei; selectivitatea: (□) C4, (Δ) C6 și (x) C8. Condiții de reacție: T = 150 °C, P = 30 bari, WHSV = 10 h⁻¹

Concluzii

Proprietățile catalitice ale materialele cu nichel (Ni-ALSBA-15, Ni-AlSiO₂) au fost evaluate în reacția de oligomerizare a etilenei, realizată în reactor cu agitare și în reactor dinamic. Activitatea și selectivitatea catalitică au fost determinate pentru diferite condiții de reacție. S-a studiat fenomenul de dezactivare al catalizatorilor, precum și modificările acestora în procesul de oligomerizare. Principalele concluzii sunt următoarele:

- Toți catalizatorii preparați sunt foarte activi și selectivi. Astfel, în reactor cu agitare, cu catalizator Ni-ALSBA-15, la 150 °C, s-au obținut productivități de până la 175 grame de oligomeri pe gram de catalizator și pe oră. Aceste valori sunt mai mari decât cele raportate

până acum în literatură pentru catalizatorii poroși cu Ni, în absența co-catalizatorilor alchil-aluminiu. De asemenea, în reactorul cu strat fix de catalizator, acești catalizatori sunt extrem de activi, iar activitatea se păstrează pe durate lungi de reacție (peste 80 de ore). Condițiile optime pentru acest tip de reactor sunt: $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 30\text{ bari}$ și $\text{WHSV} = 10\text{ h}^{-1}$

- Catalizatorii sunt foarte stabili față de dezactivare, iar după regenerare proprietățile sunt recuperate în foarte mare măsură.

- Atât în termeni de activitate, cât și de stabilitate, catalizatorii Ni-ALSBA-15 sunt mai performanți decât cei de tip Ni- AlSiO_2 . Mărimea și arhitectura porilor în materialele mezostructurate sunt evident elemente determinante pentru acest comportament.

- Produsele de reacție sunt aproape exclusiv constituite din olefine cu un număr par de atomi de carbon (în general $\text{C}_4\text{-C}_{10}$). Raportul dintre ele poate fi modificat în funcție de parametrii de reacție (temperatură, presiune, timp de contact).

- Pe baza rezultatelor obținute s-a propus un mecanism bazat pe reacții în cascadă: oligomerizarea etilenei (pe centre Ni^+), izomerizarea dublei legături (pe centre acide) și reacții de co-oligomerizare a olefinelor primare (pe centre acide).

Capitolul V

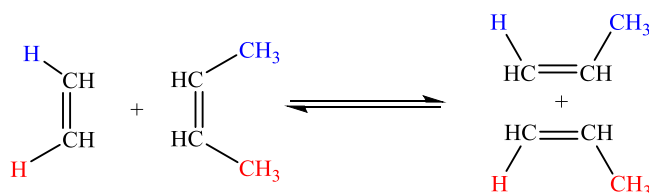
CONVERSIA ETILENEI ÎN PROPENĂ PRIN REACȚII DE OLIGOMERIZARE-METATEZĂ

(O parte a rezultatelor sunt publicate în ACS Catalysis 5 (2015) 2774-2777)

În capitolul precedent am arătat că materialele catalitice Ni-ALSBA-15 și Ni-AlSiO₂ sunt capabile să convertească cu ușurință etilena în olefine C₄-C₁₀, printr-o reacție de oligomerizare. În funcție de condițiile de reacție (temperatură, presiune, timp de contact), se poate controla compoziția produselor de oligomerizare. De exemplu, la temperaturi mici și timp de contact scurt, butenele reprezintă peste 80% din oligomeri. Pornind de la acest rezultat, ne-am propus să studiem posibilitatea transformării etilenei în propilenă, prin cuplarea reacției de dimerizare a etilenei (catalizator cu Ni):



cu reacția de metateză dintre butenele formate și excesul de etilenă din reactor (catalizator cu Mo):



Această cascadă de reacții permite conversia etilenei în propilenă, care, așa cum s-a arătat în capitolul I, este foarte solicitată pe piața produselor chimice. Procesul a fost realizat într-un singur reactor, cu doi catalizatori dispuși în straturi succesive: primul de oligomerizare (catalizatori cu Ni) și al doilea de metateză (catalizatori cu Mo). Alimentarea cu etilenă se face în flux continuu. Performanțele catalitice au fost urmărite în raport cu proprietățile catalizatorilor, precum și cu parametrii de reacție. Înainte de a prezenta rezultatele noastre, vom face o scurtă trecere în revistă a studiilor anterioare legate de acest subiect.

V.1. CONVERSIA DIRECTĂ A ETILENEI ÎN PROPILENĂ - "ÉTAT DE L'ART"

Primul proces industrial de metateză (*Triolefin*), a fost dezvoltat de Phillips Petroleum în 1964, cu scopul de a transforma propilena în etilenă și butene. După 1970, când cererea pentru propilenă a început să crească, s-a trecut la exploatarea reacției inverse, dintre butene și etilenă. ABB Lummus a introdus pe piață procedeul Olefin Conversion Technology (OCT) de obținere a propilenei, folosind un catalizator $\text{WO}_3/\text{SiO}_2 + \text{MgO}$, la $T > 260^\circ\text{C}$, și presiunea 30-35 bari. De atunci, mai multe tehnologii bazate pe modelul OCT și catalizatori pe bază de W, Re și Mo au fost dezvoltate de companii precum BASF & Atofina, Mitsui Chemicals, BP Chemical, Sinopec & Shanghai Petrochemical Processes. În aceste tehnologii se folosesc etilena și butena provenite din procese/surse separate. În contextul actual, când consumul de propilenă crește continuu, iar implementarea materiilor prime regenerabile este tot mai stringentă, dezvoltarea proceselor de fabricare a propilenei folosind doar etilena este un subiect de mare interes. Etilena, spre deosebire de butene, se poate obține cu ușurință atât din surse fosile cât și regenerabile.

În anii 1980, Lyondell Petrochemical Co. au dezvoltat un proces în două etape de producere a propilenei, folosind etilena obținută prin dehidrogenarea etanului. Mai întâi, folosind un catalizator omogen de nichel, o parte a etilenei este dimerizată la 2-butenă care reacționează în a doua etapă cu restul de etilenă pe un catalizator W/SiO_2 , formând propenă (Mol, 2004). Pillai și colab. (1992) au studiat conversia în două etape a etilenei la propilenă într-un reactor cu agitare, folosind doi catalizatori omogeni: $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{-Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ (catalizator de dimerizare-izomerizare) și $\text{WCl}_6\text{-Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ (catalizator de metateză).

Există câteva studii care au investigat conversia etilenei în propilenă prin procese "one-pot", în prezența catalizatorilor eterogeni. De exemplu, au fost utilizați catalizatori precum zeoliții sintetici (Lin și colab., 2009) sau silicoaluminofosfații (SAPO) (Oikawa și colab., 2006) la temperaturi mai mari de 400°C . În aceste condiții, catalizatorii au suferit dezactivări foarte rapide, iar selectivitatea la propenă a fost una modestă. Iwamoto și Kosugi (2006), și mai recent echipele lui Seidel-Morgenstern (Lehmann și colab., 2011; Perea și colab., 2013) sau Hinrichsen (Frey și Hinrichsen, 2012) au studiat reacția de conversie a etilenei la propilenă în prezența materialelor mezoporoase cu nichel. Reacția are loc doar la temperaturi mai mari de 350°C . Mai mult, testele catalitice au fost conduse la debite de etilenă extrem de reduse ($0,1\text{-}0,2 \text{ L}_{\text{C}_2\text{H}_4}/\text{g}\times\text{h}$), iar randamentul în propenă a fost de doar 30%. Grupul lui Basset

(Taoufik și colab., 2007) a dezvoltat un catalizator de tip hidrură de wolfram depusă pe γ -alumină. La 150 °C și o viteză volumică de 260 h⁻¹, selectivitatea la propenă a fost mai mare de 95%, dar conversia etilenei scade de la 40% la 10% în primele ore de reacție. Li și colab. (2013) au raportat că un catalizator multifuncțional de tip NiSO₄/Re₂O₇/ γ -Al₂O₃ este capabil să transforme etilena în propilenă în condiții blânde de reacție (50 °C, 1 bar, viteză volumică 2682 h⁻¹). Dimerizarea este catalizată de NiSO₄, iar metateza de Re₂O₇. Randamentul în propilenă este mai mic de 30%, iar catalizatorul se dezactivează rapid.

V.2. OLIGOMERIZARE-METATEZĂ CU CATALIZATORI Ni-AISBA-15 ȘI MoO₃-SiO₂-Al₂O₃

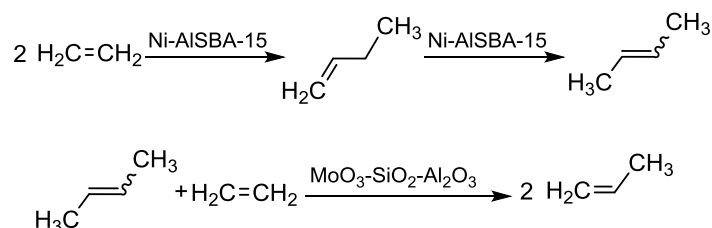
În cadrul acestei teze, propunem un procedeu original de conversie a etilenei în propilenă, folosind un singur reactor și doi catalizatori solizi diferiți care vor lucra în aceleași condiții de temperatură, presiune și debite. Într-o primă etapă am folosit catalizatorii Ni-AISBA-15₁₀₀ și MoO₃-Al₂O₃-SiO₂. Acesta din urmă provine din grupul lui Hubert Mutin (echipa CMOS, Institutul Charles Gerhardt Montpellier), iar modul de preparare și proprietățile sale au fost prezentate în subcapitolul III.1.5.3. Așa cum s-a demonstrat în studiile anterioare (Debecker și colab., 2009; Bouchmella și colab., 2013), MoO₃-SiO₂-Al₂O₃ este un catalizator foarte bun pentru reacțiile de metateză. În Tabelul V.1 sunt rezumate proprietățile celor doi catalizatori.

Tabelul V.1. Compoziția și textura catalizatorilor

Catalizator	Si/Al (mol/mol)	Me gr. %	D (nm)	V (mL/g)	S _{BET} (m ² /g)
Ni-AISBA-15 ₁₀₀	7,0	2,6	7,6	0,75	450
MoO ₃ -SiO ₂ -Al ₂ O ₃	14,4	6,5	8,1	1,12	540

D - diametrul mediu al porilor - BJH, V - volumul total al porilor, S_{BET} - suprafață specifică

Sistemul de reacții folosit de noi este un exemplu tipic de proces în "tandem" sau "cascadă" (Fogg și dos Santos, 2004), implicând reacții de dimerizare, izomerizare și metateză, așa cum se observă în secvența redată în schema V.1.



Schema V.1. Secvența de reacții dimerizare/izomerizare/metateză

În reacții au fost folosite 150 mg de catalizator Ni-ALSBA-15₁₀₀ și 500 mg de MoO₃-SiO₂-Al₂O₃. La un debit de etilenă de 33 mL/min, viteza volumică (WHSV) a fost de 16,5 h⁻¹ (pentru oligomerizare) și 5 h⁻¹ (pentru metateză). Pentru a stabili valorile parametrilor de operare, au fost realizate teste în care s-a urmărit efectul temperaturii și al presiunii. S-a observat că valorile conversiei etilenei în proces cresc cu temperatura, iar valoarea care este favorabilă studiului este de 80 °C. Peste această temperatură, ponderea olefinelor C₆+ crește în detrimentul butenelor. Efectul presiunii este de asemenea foarte pronunțat. Astfel, la 80 °C, între 1 bar și 30 bari, conversia etilenei crește de la 10% la 40%. La presiuni mici se formează în principal butene (produse de dimerizare), dar contribuția reacției de metateză (cu formare de propilenă) este foarte redusă. Contribuția celor două reacții se compensează la presiunea de 30 bari.

Pe baza acestor teste preliminare am fixat pentru acest studiu următoarele condiții: T = 80 °C, P = 30 bari și debitul de etilenă 33 mL/min. În aceste condiții, conversia etilenei este relativ mică. Pe de altă parte, selectivitatea la butene este foarte bună. Într-un test paralel s-a efectuat reacția de conversie a etilenei folosind doar catalizatorul Ni-ALSBA-15₁₀₀ în condiții identice (cantitate de catalizator și parametri de reacție). În figura V.1 sunt comparate cromatogramele tipice obținute cu un singur catalizator și cu doi catalizatori.

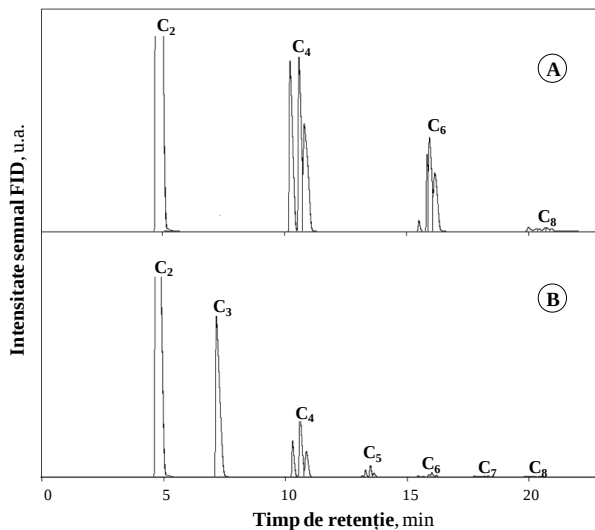


Figura V.1. Cromatograme tipice pentru: (A) oligomerizarea etilenei (catalizator Ni-ALSBA-15₁₀₀) și (B) oligomerizare-metateză (catalizatori Ni-ALSBA-15₁₀₀ și MoO₃-SiO₂-Al₂O₃)

Pe catalizatorul de oligomerizare (Ni-ALSBA-15₁₀₀), butenele au fost produsele majoritare, olefinele C₆ și C₈ formându-se în cantități relativ mici. Frația C₄ este compusă din cei trei izomeri ai *n*-butenei: 1-C₄, *trans*-2-C₄ și *cis*-2-C₄. Notăm că atât conversia etilenei (cca. 30%) cât și distribuția produșilor nu s-au schimbat pe durata a 6 ore de reacție. Când au fost utilizați doi catalizatori în reactor, pe lângă olefinele C₄, C₆ și C₈ s-au obținut și

olefine cu număr impar de atomi de carbon: propilenă, pentene și heptene. Propilena și butenele reprezintă peste 90% din amestecul de produse. Selectivitățile medii la olefinele C5, C6 și C7+ au fost de 4-5%, 3-4% și respectiv 1-2%. Prezența olefinelor C5 și C7 indică faptul că oxidul mixt $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ este capabil să catalizeze și reacția de metateză a olefinelor cu masă molară mai mare decât C4.

În figura V.2 sunt redate selectivitățile la C3 și C4 în funcție de timpul de reacție. Selectivitatea inițială la propilenă atinge valoarea de 70%, dar ea scade progresiv până la 46% după 5 ore de reacție. În paralel, selectivitatea la butene crește de la 22% la 48%. Menționăm că valoarea conversiei etilenei a fost de $40\pm 2\%$ pe toată durata reacției. Aceste rezultate indică faptul că activitatea catalizatorului de metateză scade în timp, pe când cea de oligomerizare se păstrează constantă pe toată durata de reacție. Conform informațiilor din literatură, dezactivarea relativ rapidă a catalizatorilor de metateză este o problemă sistematică, ea datorându-se în principal otrăvirii centrelor catalitice de către specii grele, puternic adsorbite pe catalizatori. În cazul nostru, temperatura de reacție relativ mică poate contribui la procesul de dezactivare prin limitarea desorbției rapide a produselor grele.

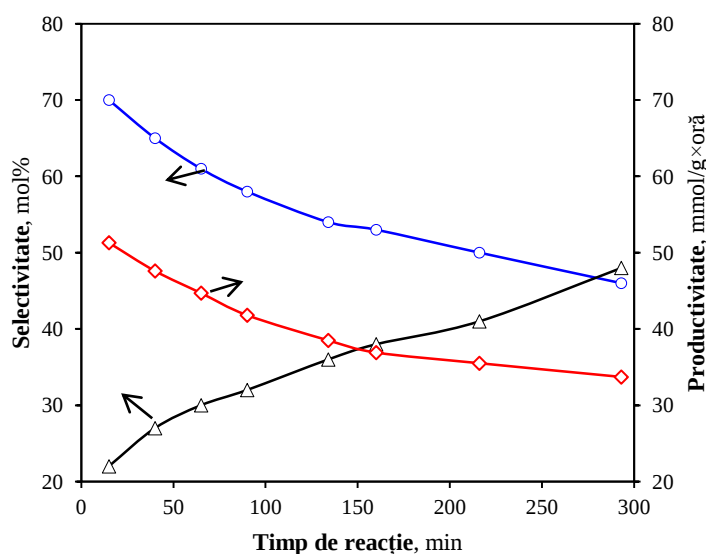


Figura V.2. Selectivitatea la propilenă (o), butene (Δ) și productivitatea în propenă (◇) vs. timpul de reacție. Condiții: T = 80 °C, P = 30 bari

În figura V.2 este inclusă și activitatea specifică (productivitatea) a catalizatorilor pentru formarea propilenei. Deși aceasta scade în timp de la 51,3 la 33,7 $\text{mmolC}_3/\text{g}\times\text{h}$, ea rămâne totuși la valori relativ mari. Într-adevăr, aceste valori sunt foarte apropiate de cele obținute anterior în procesul de metateză dintre etilenă și *trans*-2-butenă (Bouchmella și colab., 2013) pe catalizatori de tip oxizi micști Mo-Si-Al preparați prin metoda sol-gel non-hidrolitic. Dacă se consideră numărul total de atomi de Mo din catalizator (determinat din compoziția

chimică), la o activitate specifică de 51,3 mmol_{C3}/g×h corespunde o valoare TOF de 277 mmol_{C3}/mmol_{Mo}×h (adică 4,6 mol_{C3}/mol_{Mo}×min).

După reacția de oligomerizare, catalizatorii au fost supuși unui proces de regenerare direct în reactor. Pentru aceasta, reactorul a fost încălzit cu o viteză de 1 °C/min, până la 550 °C, în curent de aer (debit 1 L/min), unde s-a menținut 8 h. Reactorul a fost apoi adus la temperatura de reacție (80 °C) sub curent de azot și s-a realizat un nou ciclu de reacție de 5 h. La început, atât activitatea cât și selectivitatea catalizatorilor au fost apropiate de valorile obținute în primul ciclu de reacție. Totuși, viteza de dezactivare a fost mai mare. Astfel, pe durata celor 5 ore de reacție, conversia etilenei a scăzut de la 40% la 25%, iar selectivitatea la propenă de la 65% la 10%. În schimb, selectivitatea la butene a crescut de la 25% la 85%, dovadă că activitatea catalizatorului de oligomerizare nu a fost modificată.

În concluzie, putem afirma că sistemul nostru de reacții, "one-pot", în cascadă, este unul adecvat pentru conversia directă a etilenei în propilenă. Mai mult, cei doi catalizatori se arată extrem de eficienți în acest scop.

V.3. OLIGOMERIZARE-METATEZĂ CU CATALIZATORI Ni-ALSBA-15 ȘI MoO_x/(Al)SBA-15

Așa cum s-a prezentat în partea bibliografică (Tabelul I.8), oxidul de molibden depus pe suporturi cu diferite compoziții (SiO₂, Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, TiO₂) este un bun catalizator de metateză. Zeoliții (H-Beta, MCM-22) (Li și colab., 2006; Liu și colab., 2010) și materialele mezostructurate (SBA-15, MCM-41, HMS) (Ookoshi și Onaka, 1998; Balcar și Cejka, 2007; Amakawa și colab., 2012; Amakawa și colab., 2013) sunt suporturile cele mai studiate. S-a raportat că proprietățile acestora (aciditatea, textura) sunt decisive în definirea proprietăților catalitice.

În cadrul acestei teze am preparat catalizatori de metateză prin depunerea de oxid de molibden pe aceleași materiale care au servit drept suport în obținerea catalizatorilor cu nichel: SBA-15, ALSBA-15, SiO₂ și AlSiO₂ (vezi capitolul III). Solidele obținute au fost utilizate drept catalizatori de metateză în procese cuplate cu reacția de dimerizare, după modelul discutat în paragraful anterior, în condiții identice (T = 80 °C, P = 30 bari, debit de etilenă 33 mL/min). Pentru început vom analiza și compara rezultatele obținute pe catalizatorii Ni-ALSBA-15₁₀₀ și 10%MoO_x/ALSBA-15 (figura V.3) și Ni-ALSBA-15₁₀₀ și 10%MoO_x/SBA-15 (figura V.4).

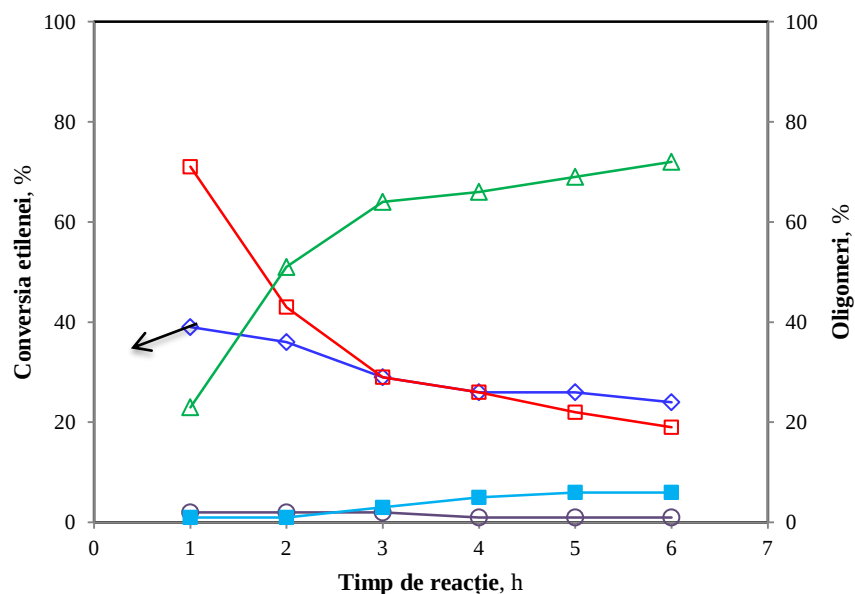


Figura V.3. Performanțele catalizatorilor Ni-AlSBA-15₁₀₀ și 10%MoO_x/AlSBA-15; (◇) conversia etilenei; selectivitatea: (□) C3, (Δ) C4, (○) C5, (■) C6

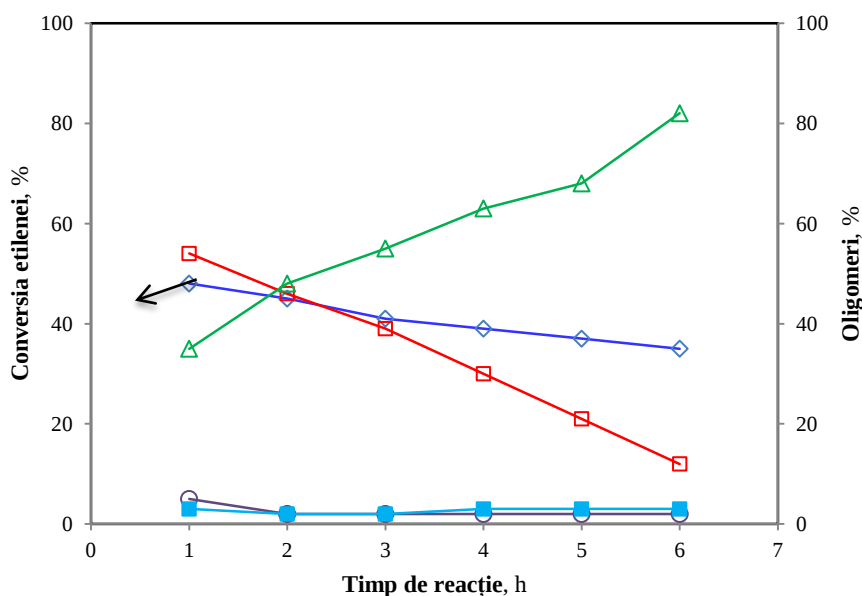


Figura V.4. Performanțele catalizatorilor Ni-AlSBA-15₁₀₀ și 10%MoO_x/SBA-15; (◇) conversia etilenei; selectivitatea: (□) C3, (Δ) C4, (○) C5, (■) C6

Dacă se consideră activitatea catalitică globală (exprimată în conversia etilenei), aceasta este mai mare pentru sistemul ce conține 10%MoO_x/SBA-15. În ambele teste aceasta scade cu timpul de reacție. Cât privește selectivitatea la propilenă (deci activitatea în reacția de metateză), aceasta este mai bună pentru catalizatorul 10%MoO_x/AlSBA-15. Selectivitatea inițială este de 72%, dar scade până la 19% după 6 ore de reacție. În mod similar, pentru celălalt catalizator, selectivitatea la propilenă scade de la 56% la 11% (figura V.4). Aceste

scăderi sunt însoțite de creșteri importante ale conținutului în butene, dovadă că reacția de dimerizare este mai puțin afectată decât cea de metateză pe durata reacției. Altfel spus, catalizatorii de metateză sunt cei care se dezactivează. Performanța superioară a catalizatorului 10%MoO_x/AlSBA-15 poate fi atribuită rolului favorabil jucat de aciditatea suportului (AlSBA-15), așa cum a fost demonstrat anterior pentru zeolitul H-Beta (Li și colab., 2007) și silice-alumină (Debecker și colab., 2011). Trebuie însă să considerăm și diferențele dintre proprietățile catalizatorilor 10%MoO_x/AlSBA-15 și 10%MoO_x/SBA-15. Așa cum s-a demonstrat în capitolul III prin analize de spectroscopie Raman și DRX, speciile MoO_x sunt mult mai bine dispersate pe suportul AlSBA-15 decât pe suportul SBA-15. În acest al doilea caz s-a observat prezența unor forme aglomerate (chiar cristaline) de MoO_x, care sunt cunoscute a fi mai puțin active în cataliza reacțiilor de metateză.

După un ciclu de 6 ore de reacție, catalizatorii Ni-AlSBA-15₁₀₀ și 10%MoO_x/AlSBA-15 au fost regenerați (8 h, 550 °C, în aer) și reutilizați într-un nou test, efectuat în condiții identice celor de mai sus. Rezultatele sunt redată în figura V.5.

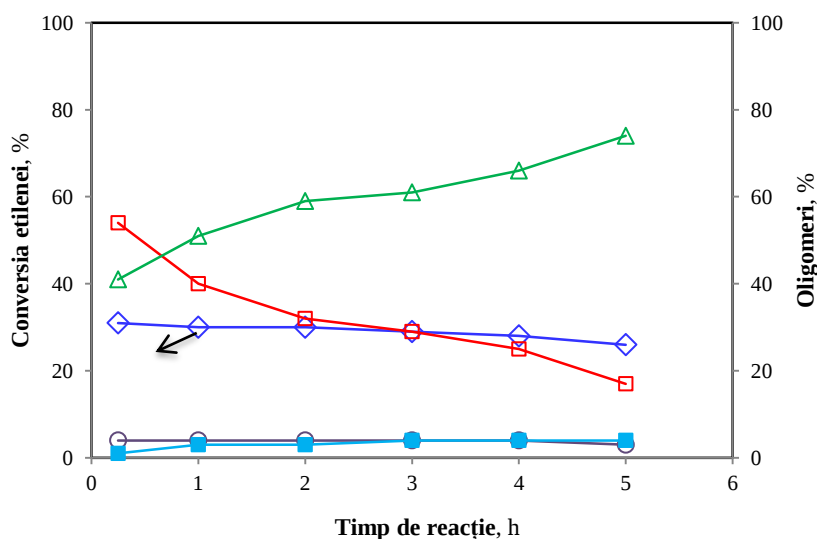


Figura V.5. Performanțele catalizatorilor Ni-AlSBA-15₁₀₀ și 10%MoO_x/AlSBA-15 după regenerare; (◇) conversia etilenei; selectivitatea: (□) C3, (Δ) C4, (○) C5, (■) C6

Deși nu s-au atins performanțele din primul ciclu, acestea rămân destul de bune, iar valorile conversiei și distribuției produselor de reacție sunt similare celor din testul efectuat pe catalizatorii proaspeți. Este clar că e nevoie de o optimizare a regenerării pentru a spera în îmbunătățirea performanțelor catalitice.

În figura V.6 sunt incluse rezultatele obținute într-un test în care s-a utilizat un catalizator de metateză cu 7% MoO_x. Fiind vorba de același catalizator de oligomerizare (Ni-AlSBA-15₁₀₀), conversia etilenei este comparabilă cu cele observate mai sus. În schimb,

selectivitatea la propenă (deci activitatea în reacția de metateză) este inferioară în raport cu cea obținută pe catalizatorul cu 10% MoO_x (figura V.3). Mai mult, dezactivarea este foarte rapidă, ea devenind completă după 5 ore de reacție.

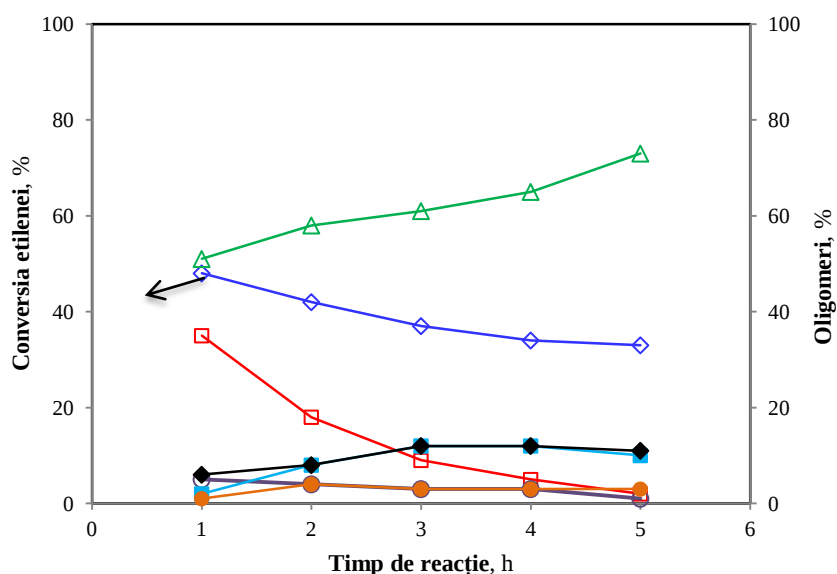


Figura V.6. Performanțele catalizatorilor Ni-AlSBA-15₁₀₀ și 7%MoO_x/AlSBA-15. (◇) conversia etilenei; selectivitatea: (□) C3, (Δ) C4, (○) C5, (■) C6, (●) C7, (◆) C8

V.4. OLIGOMERIZARE-METATEZĂ CU CATALIZATORI Ni- AlSiO_2 ȘI MoO_x/(Al)SiO₂

Folosind aceeași procedură experimentală, au fost efectuate teste în care s-au utilizat catalizatori Ni- AlSiO_2 și 10%MoO_x/ AlSiO_2 (figura V.7) și Ni- AlSiO_2 și 10%MoO_x/ SiO_2 (figura V.8). Și în acest caz oligomerizarea funcționează "corect", cu valori ale conversiei etilenei de cca. 40%. Cât privește contribuția reacției de metateză în procesul global (tradusă prin selectivitatea la propilenă), aceasta este relativ bună în cazul catalizatorului MoO_x/ AlSiO_2 , și slabă pentru catalizatorul MoO_x/ SiO_2 . Aceste rezultate sunt în concordanță cu cele observate în cazul suporturilor (Al)SBA-15, explicațiile date mai sus fiind deci valabile și în acest caz. Cu alte cuvinte, suporturile aluminate permit obținerea unor catalizatori de metateză mai performanți decât cele de silice pură (structurată sau nu).

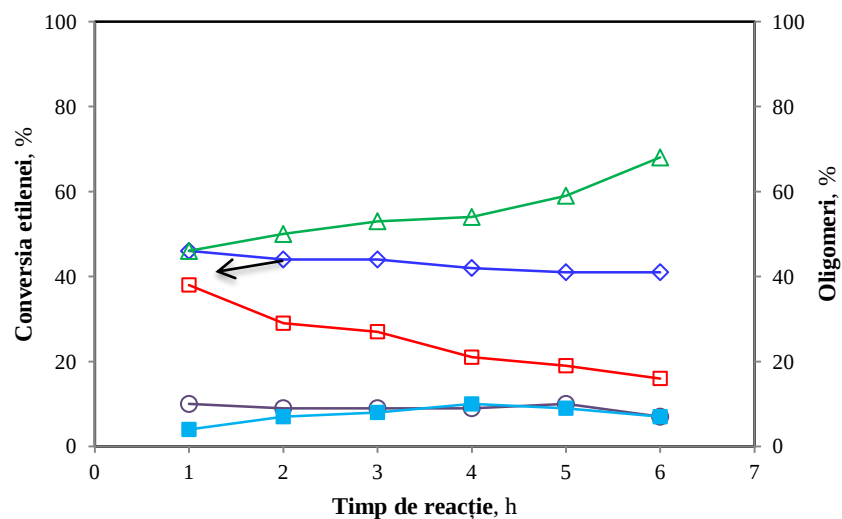


Figura V.7. Performanțele catalizatorilor Ni-AlSiO₂ și 10%MoO_x/AlSiO₂; (◇) conversia etilenei; selectivitatea: (□) C3, (Δ) C4, (○) C5, (■) C6

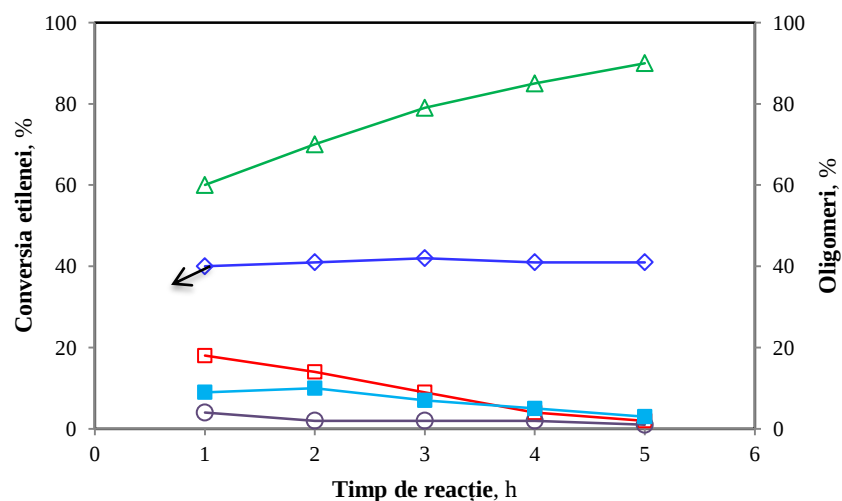


Figura V.8. Performanțele catalizatorilor Ni-AlSiO₂ și 10%MoO_x/SiO₂; (◇) conversia etilenei; selectivitatea: (□) C3, (Δ) C4, (○) C5, (■) C6

După reacții, catalizatorii au fost regenerați și, ca și în cazul materialelor de tip (Al)SBA-15, performanțele catalitice au fost recuperate, dar nu în totalitate. Catalizatorul 10%MoO_x/AlSiO₂ (proaspăt și uzat) a fost supus analizei ATG, iar rezultatele sunt prezentate în figurile V.9 și V.10.

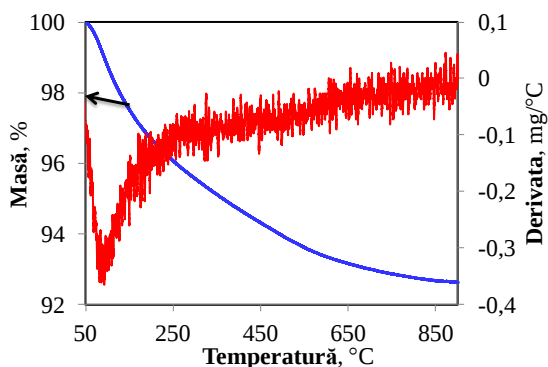


Figura V.9. Profilul ATG pentru catalizatorul 10%MoO_x/AlSiO₂ (proaspăt)

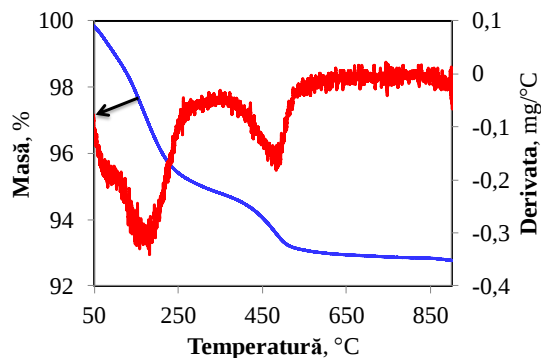
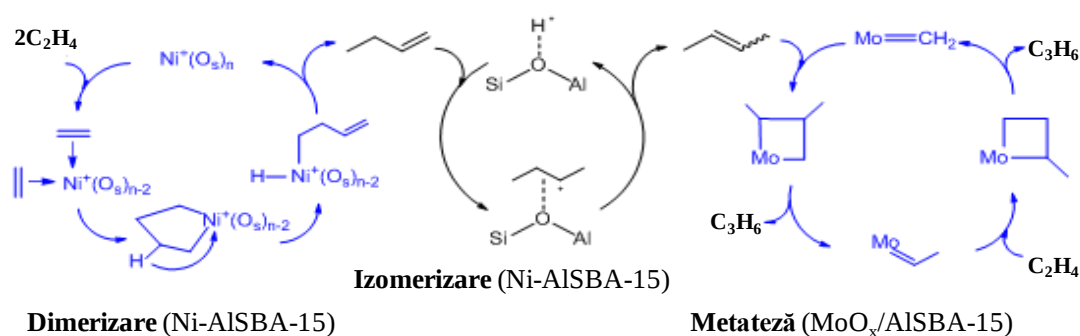


Figura V.10. Profilul ATG pentru catalizatorul 10%MoO_x/AlSiO₂ (uzat)

În cazul probei proaspete, pierderea de masă la temperaturi mici, de 4-5% este datorată umidității acumulate în timpul stocării. Este dificil de explicat pierderea ulterioară, de cca. 3%, până la 850 °C. În cazul catalizatorului uzat se observă două zone de pierdere de masă distincte. Prima, de cca. 5%, la temperaturi de până la 250 °C poate fi atribuită desorbției produselor de reacție (medii și grele) fixate în catalizator. A doua pierdere de masă (2%) este în jurul temperaturii de 450 °C, care poate fi atribuită combustiei speciilor puternic fixate în catalizator.

V.5. MECANISMUL REACȚIILOR DIMERIZARE-IZOMERIZARE-METATEZĂ

În schema V.2 sunt redată ciclurile de mecanism pe care le propunem pentru procesul studiat în acest capitol. Este vorba de trei reacții în cascadă dimerizare-izomerizare-metateză, catalizate de centrele catalitice de Ni⁺, H⁺ și Mo⁶⁺. Pentru reacțiile de dimerizare-izomerizare am preluat secvențele de reacții sugerate în capitolul precedent pentru catalizatorii cu Ni. 2-butenele formate vor reacționa cu excesul de etilenă din reactor pe catalizatorul cu Mo. Pentru reacția de metateză dintre etilenă și butene propunem un mecanism de tip Chauvin (Hérisson și Chauvin, 1971; Chauvin, 2006), care implică formarea carbenelor (Mo=CHR, R = H sau alchil) (Lwin și Wachs, 2014), urmată de formarea intermediarilor de tip Mo-ciclobutan. Prin descompunere, structurile ciclice generează propilena și carbenele care vor relua ciclul de reacție.



Schema V.2. Mecanismul de reacție propus pentru conversia etilenei în propilenă ($O_s = O^{2-}$ = ioni oxid de pe suprafața solidului)

Concluzii

În acest capitol am prezentat rezultatele obținute într-un proces original de conversie a etilenei în propilenă, implicând trei reacții în cascadă: oligomerizare-izomerizare-metateză. Pentru aceasta s-au folosit doi catalizatori: Ni-ALSBA-15₁₀₀ - pentru oligomerizare /izomerizare și MoO_x (depus pe diferite suporturi) - pentru metateză. Ambii catalizatori sunt plasați într-un singur reactor în flux, lucrând în aceleași condiții de reacție ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 30$ bari). Rezultatele obținute arată că sistemul de reacții în cascadă este unul adecvat pentru conversia directă a etilenei în propilenă, dar activitatea și selectivitatea catalitică depind foarte mult de catalizatorul de metateză. Principalele concluzii sunt următoarele:

- Reacția de dimerizare a etilenei pe Ni-ALSBA-15₁₀₀ a fost eficientă pentru toate testele efectuate, produsul principal fiind butenele.
- Catalizatorul MoO₃-SiO₂-Al₂O₃, obținut prin metoda sol-gel în mediu anhidru organic, este foarte bun pentru reacția de metateză. În cuplaj cu catalizatorul de dimerizare, acesta este capabil să genereze până la 51,3 mmol_{C₃}/g×h (TOF = 277 mmol_{C₃}/mmol_{Mo}×h).
- Catalizatorii preparați prin impregnare (MoO_x/(Al)SBA-15 și MoO_x/(Al)SiO₂) sunt capabili să producă propilenă, dar performanțele lor depind foarte mult de tipul de suport. Oxidul de molibden depus pe suporturile aluminate (ALSBA-15 și AlSiO₂) este mai activ decât cel depus pe suporturile de silice (SBA-15 și SiO₂). Acest comportament poate fi atribuit rolului favorabil al acidității în reacția de metateză dar și în dispersia speciilor MoO_x pe suport.
- Oxidul de molibden depus pe suporturile mezostructurate ((Al)SBA-15) este mai activ decât cel depus pe suporturile de silice comercială ((Al)SiO₂).
- Toți catalizatorii de metateză se dezactivează în timp; viteza de dezactivare este mai mică în cazul suporturilor aluminate.

- Prin regenerare (tratament în aer la 550 °C), activitatea catalizatorilor de metateză este recuperată în bună măsură, dar un studiu de optimizare al acestei etape este necesar.
- Pe baza rezultatelor obținute s-a propus un mecanism bazat pe reacții în cascadă: oligomerizarea etilenei (pe centre Ni^+), izomerizarea dublei legături (pe centre acide) și metateza etilenă-butene (pe centre Mo).

CONCLUZII GENERALE

Obiectivele principale ale cercetării realizate în cadrul acestei teze au fost următoarele: (i) elaborarea și caracterizarea de noi materiale catalitice pentru oligomerizare și metateză; (ii) studierea reacției catalitice de oligomerizare a etilenei în prezența catalizatorilor eterogeni cu nichel; (iii) studierea proceselor de conversie a etilenei în propilenă printr-un procedeu de cuplare a reacției de oligomerizare cu cea de metateză.

Pe baza rezultatelor și discuțiilor prezentate în manuscrisul tezei, se pot formula următoarele concluzii generale.

1. Elaborarea și caracterizarea de materiale catalitice pentru oligomerizare și metateză

- Folosind ca suport o silice de tip SBA-15 și una comercială, au fost obținute materiale aluminate (AlSBA-15 și AlSiO_2) printr-un tratament post-sinteză cu aluminat de sodiu, în mediu apos. Prin analiza RMN de ^{27}Al s-a dovedit că acest tratament permite introducerea corectă a aluminiului în rețeaua de silice, chiar și la rapoarte mici, $\text{Si/Al} = 5-10$. Proprietățile texturale (volumul poros și suprafața specifică) scad considerabil în urma procesului de aluminare, în schimb morfologia materialelor nu este decât foarte puțin afectată.
- Au fost preparate două familii de materiale catalitice: (i) prin schimb ionic, cu nichel (Ni-AlSBA-15 , Ni-AlSiO_2 - catalizatori de oligomerizare) și (ii) prin impregnare, cu molibden ($\text{MoO}_x/(\text{Al})\text{SBA-15}$, $\text{MoO}_x/(\text{Al})\text{SiO}_2$ - catalizatori de metateză). Prin optimizarea metodelor de preparare/modificare, am reușit să obținem de o manieră reproductibilă materiale cu o textură corespunzătoare, posedând centre catalitice adecvate reacțiilor studiate. Prin impregnarea cu 10% molibdat de amoniu a suporturilor de silice sau Al-silice se obțin materiale ce conțin specii MoO_x bine dispersate pe suprafață, cu foarte puțin oxid de molibden aglomerat (conform analizelor Raman și UV-Vis). Pe de altă parte, analizele XPS indică faptul că molibdenul este complet oxidat la Mo^{6+} .
- În toate etapele de tratament post-sinteză, s-a observat un comportament similar al silicei mezostructurate (SBA-15) și a celei comerciale.

2. Oligomerizarea catalitică a etilenei

- Oligomerizarea etilenei a fost studiată în prezența materialele catalitice cu Ni. Catalizatorii Ni-ALSBA-15 au fost pentru prima dată folosiți în această reacție. Au fost aplicate două procedee distincte: (i) în mod semi-continuu, folosind un reactor cu agitare, în sistem trifazic gaz - lichid - solid și (ii) în mod continuu, într-un reactor dinamic, cu catalizatorul în strat fix, în sistem bifazic gaz - solid. Performanțele catalitice ale acestor materiale în reacția de oligomerizare a etilenei au fost urmărite în raport cu proprietățile catalizatorilor, precum și cu parametrii de reacție.
- Toți catalizatorii preparați sunt foarte activi și selectivi. Astfel, în reactor cu agitare, cu catalizator Ni-ALSBA-15, la 150 °C, s-au obținut productivități de până la 175 $\text{gram}_{\text{oligomeri}}/\text{gram}_{\text{catalizator}} \times \text{h}$. Aceste valori sunt mai mari decât cele raportate până acum în literatură pentru catalizatorii poroși cu Ni, în absența co-catalizatorilor alchil-aluminiu. De asemenea, în reactorul cu strat fix de catalizator, acești catalizatori sunt extrem de activi, iar aceasta se păstrează pe durate lungi de reacție (peste 80 de ore). Condițiile optime pentru acest tip de reactor sunt: $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 30\text{ bari}$ și $\text{WHSV} = 10\text{ h}^{-1}$
- Catalizatorii sunt foarte stabili în procesul de dezactivare, iar după regenerare au aceleași proprietăți catalitice.
- Atât în termeni de activitate, cât și de stabilitate, catalizatorii Ni-ALSBA-15 sunt mai performanți decât cei de tip Ni-AlSiO₂. Mărimea și arhitectura porilor în materialele mezostructurate sunt elemente determinante pentru acest comportament.
- Produsele de reacție sunt aproape exclusiv constituite din olefine cu un număr par de atomi de carbon (în general C₄-C₁₀). Raportul dintre ele poate fi modificat în funcție de parametrii de reacție (temperatură, presiune, timp de contact).
- Pe baza rezultatelor obținute s-a propus un mecanism bazat pe reacții în cascadă: oligomerizarea etilenei (pe centre Ni⁺), izomerizarea dublei legături (pe centre acide) și reacții de co-oligomerizare a olefinelor primare (pe centre acide).

3. Conversia etilenei în propenă prin cuplarea reacțiilor de oligomerizare și metateză

Pentru conversia directă a etilenei în propenă am elaborat un procedeu original, care s-a desfășurat în același reactor și în aceleași condiții ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 30\text{ bari}$), trei reacții: dimerizarea etilenei în 1-butenă, izomerizarea 1-butenei în 2-butenă (ambele pe un prim catalizator, cu Ni) și metateza etilenă-butene (pe un al doilea catalizator, cu Mo). Pentru dimerizare-izomerizare s-a folosit Ni- AlSBA-15_{100} , iar pentru metateză MoO_x depus pe diferite suporturi.

- Sistemul de reacții în cascadă este unul adecvat pentru conversia directă a etilenei în propilenă, dar activitatea și selectivitatea catalitică depind foarte mult de catalizatorul de metateză.
- Reacția de dimerizare a etilenei pe Ni- AlSBA-15_{100} a fost eficientă pentru toate testele efectuate, produsul principal fiind butenele.
- Catalizatorul $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, obținut prin metoda sol-gel în mediu anhidru organic, este foarte bun pentru reacția de metateză. În cuplaj cu catalizatorul de dimerizare, acesta este capabil să genereze până la $51,3\text{ mmol}_{\text{C}_3}/\text{g}\times\text{h}$ ($\text{TOF} = 277\text{ mmol}_{\text{C}_3}/\text{mmol}_{\text{Mo}}\times\text{h}$).
- Catalizatorii preparați prin impregnare ($\text{MoO}_x/(\text{Al})\text{SBA-15}$ și $\text{MoO}_x/(\text{Al})\text{SiO}_2$) sunt capabili să producă propilenă, dar performanțele lor depind foarte mult de tipul de suport.
- Oxidul de molibden depus pe suporturile aluminate (AlSBA-15 și AlSiO_2) este mai activ decât cel depus pe suporturile de silice (SBA-15 și SiO_2). Acest comportament poate fi atribuit rolului favorabil al acidității în reacția de metateză dar și în dispersia speciilor MoO_x pe suport.
- Oxidul de molibden depus pe suporturile mezostructurate ($(\text{Al})\text{SBA-15}$) este mai activ decât cel depus pe suporturile de silice comercială ($(\text{Al})\text{SiO}_2$).
- Toți catalizatorii de metateză se dezactivează în timp; viteza de dezactivare este mai mică în cazul suporturilor aluminate.
- Prin regenerare (tratament în aer la $550\text{ }^{\circ}\text{C}$), activitatea catalizatorilor de metateză este recuperată în bună măsură, dar un studiu de optimizare al acestei etape este necesar.
- Pe baza rezultatelor obținute s-a propus un mecanism bazat pe reacții în cascadă: oligomerizarea etilenei (pe centre Ni^+), izomerizarea dublei legături (pe centre acide) și metateza etilenă-butene (pe centre Mo).

ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ ÎN CADRUL TEZEI DE DOCTORAT

Rezultatele cercetării noastre au făcut obiectul a trei publicații apărute în 2015:

1. **Andrei, R.D.**, Popa, M.I., Fajula, F., Hulea, V. (2015) Heterogeneous oligomerization of ethylene over highly active and stable Ni-ALSBA-15 mesoporous catalysts *Journal of Catalysis* **323**, 76–84 (*Impact Factor*: 6.073)

2. **Andrei, R.D.**, Popa, M.I., Fajula, F., Cammarano, C., Al Khudhair, A., Bouchmella, K., Mutin, P.H., Hulea, V. (2015) Ethylene to propylene by one-pot catalytic cascade reactions *ACS Catalysis* **5**, 2774-2777 (*Impact Factor*: 7.572)

3. **Andrei, R.D.**, Mureseanu, M., Popa, M.I., Cammarano, C., Fajula, F., Hulea, V. Ni-exchanged ALSBA-15 mesoporous materials as outstanding catalysts for ethylene oligomerization *European Physical Journal Special Topics* (*acceptata, sub tipar*)(*Impact Factor*: 1.760)

Comunicări orale

R.D. Andrei, M.I. Popa, F. Fajula, V. Hulea "Mesostructured catalysts for oligomerization and metathesis reactions" 2th *Journées Méditerranéennes des Jeunes Chercheurs, Marseille, 13-14 Octobre 2014.*

Postere

1. **R.D. Andrei**, A. Finiels, M.I. Popa, F. Fajula, V. Hulea "Nouveaux matériaux catalytiques mésoporeux pour réactions d'oligomérisation et de métathèse" *Congrès GECat 2013, Cap d'Agde, 27-30 Mai 2013.*
2. **R.D. Andrei**, A. Finiels, Mureseanu, M., M.I. Popa, F. Fajula, V. Hulea "Catalyseurs mésostructurés pour réactions d'oligomérisation et de métathèse" *International Conference of Applied Sciences, Bacau (Roumanie), 7-9 May 2014.*
3. **R.D. Andrei**, A. Finiels, M.I. Popa, F. Fajula, V. Hulea "Catalyseurs mésostructurés pour réactions d'oligomérisation et de métathèse" *Congrès GECat 2014, Cluny, 12-15 Mai 2014.*
4. **R.D. Andrei**, A. Finiels, M.I. Popa, F. Fajula, V. Hulea "Catalyseurs mésostructurés pour réactions d'oligomérisation et de métathèse" *Journée Scientifique de l'Institut Charles Gerhardt Montpellier (ICGM), Domaine Mas du Pont au Crès, 9 Septembre 2014.*

5. **R.D. Andrei**, A. Finiels, M.I. Popa, F. Fajula, V. Hulea "Ni-exchanged SBA-15 mesostructured materials as outstanding catalysts for ethylene oligomerization" 6th *FEZA Conference, Leipzig (Germany), 8-11 Septembre 2014.*
6. **R.D. Andrei**, A. Finiels, Mureseanu, M., M.I. Popa, F. Fajula, V. Hulea "Catalyseurs mésostructurés pour réactions d'oligomérisation et de métathèse" 8^{ème} *Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée, Montpellier, 15-18 Septembre 2014.*
7. **R.D. Andrei**, A. Finiels, Mureseanu, M., M.I. Popa, F. Fajula, V. Hulea "Mesostructured catalysts for oligomerization and metathesis reactions" 2nd *International Conference on Chemical Engineering, Iasi (Roumanie), 5-8 Novembre 2014.*

Bibliografie

- Ahmadi, E., Mohamadnia, Z., Mashhadi-Malekzadeh, A., Hamdi, Z., Saghatchi, F. (2013) *J. Appl. Polym. Sci.* **128**, 4245.
- Al-Jarallah, A.M., Anabtawi, J.A., Siddiqui, M.A.B., Aitani, A.M., Alsa'doun, A.W. (1992) *Catal. Today* **14**, 1.
- Amakawa, K., Wrabetz, S., Kroehnert, J., Tzolova-Mueller, G., Schloegl, R., Trunschke, A. (2012) *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 11462.
- Amakawa, K., Sun, L.L., Guo, C.S., Havecker, M., Kube, P., Wachs, I.E., Lwin, S., Frenkel, A.I., Patlolla, A., Hermann, K., Schlogl, R., Trunschke, A. (2013) *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 13553.
- Anderson, A.W., Merckling, N.G. (October 18, 1955) *U.S. Patent* 2721189 (A).
- Anpo, M., Kondo, M., Kubokawa, Y., Louis, C., Che, M. (1988) *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **84**, 2771.
- Arlmann, E.J., Cossee, P. (1964) *J. Catal.* **3**, 99.
- Aufdembrink, B.A., Skillman, M.M. (1994) (Mobil Oil Corp.) *US Pat.* 5321190.
- Azuma N., Kevan, L. (1995) *J. Phys. Chem.* **99**, 5083.
- Bagshaw, S.A., Prouzet, E. (1995) *Science* **269**, 1242.
- Balcar, H., Cejka, J. (2007) *J. NATO Sci. Ser. II* **243**, 151.
- Bailey, G.C., Reid, J.A. (Jan. 1, 1952) (Phillips petroleum Co) *US Patents* 2,581,228 and 2,606,940.
- Banares, M., Hu, H., Wachs, I.E. (1994) *J. Catal.* **150** (2), 407.
- Banks, R.L., Bailey, G.C. (1964) *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **3**, 170.
- Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P. (1951) *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 373.
- Beck, J.S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T., Schmitt, K.D., Chu, C.T.W., Olson, D.H., Sheppard, E.W. (1992) *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834.
- Bessell, S., Seddon, D. (1987) *J. Catal.* **105**, 270.
- Bluhm, M.E., Folli, C., Walter, O., Döring, M. (2005) *J. Mol. Catal. A: Chem.* **229**, 177.
- Bianchini, C., Giambastiani, G., Rios, I.G., Mantovani, G., Meli, A., Segarra, A.M. (2006) *Coord. Chem. Rev.* **250**, 1391.
- Bonneviot L., Olivier, D., Che, M. (1983) *J. Mol. Catal. A: Chem.* **21**, 415.
- Borges, P., Ramos Pinto, R., Lemos, M.A.N.D.A., Lemos, F., Vedrine, J.C., Derouane, E.G., Ramoa Ribeiro, F. (2007) *Appl. Catal. A: Gen.* **324**, 20.

Bouchmella, K., Mutin, P.H., Stoyanova, M., Poleunis, C., Eloy, P., Rodemerck, U., Gaigneaux, E.M., Debecker, D.P. (2013) *J. Catal.* **301**, 233.

Boutros, M., Shirley, G., Onfroy, T., Launay, F. (2011) *Appl. Catal. A: Gen.* **394**, 158.

Braca, G., Di Girolamo, M., Rapsolli Galletti, A.M., Sbrana, G., Brunelli, M., Bertolini, G. (1992) *J. Mol. Catal. A: Chem.* **74**, 421.

Braca, G., Rapsolli Galletti, A.M., Di Girolamo, M., Sbrana, G., Silla, R., Ferrarini, P. (1995) *J. Mol. Catal. A: Chem.* **96**, 203.

Briggs, J.R. (1989) *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 674.

Britovsek, G.J.P., Gibson, V.C., Kimberley, B.S., Maddox, P.J., McTavish, S.J., Solan, G.A., White, A.J.P., Williams, D.J. (1998) *Chem. Commun.*, 849.

Broekhoff, J.C.P., De Boer, J.H. (1968) *J. Catal.* **10**, 377.

Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. (1938) *J. Am. Chem. Soc.* **60** (2), 309.

Brunet, J.J., Sivade, A., Tkatchenko, I. (1989) *J. Mol. Catal. A: Chem.* **50**, 291.

Cai, F.X., Lepetit, C., Kermarec, M., Olivier, D. (1987) *J. Mol. Catal. A: Chem.* **43**, 93.

Cai, T., Cao, D., Song, Z., Li, L. (1993) *Appl. Catal. A: Gen.* **95**, L1.

Cai, T. (1999) *Catal. Today* **51**, 153.

Calles, J.A., Carrero, A., Vizcaino, A.J. (2009) *Microporous Mesoporous Mater.* **119**, 200.

Carlini, C., Marchionna, M., Raspolli Galletti, A.M., Sbrana, G. (2001) *Appl. Catal. A: Gen.* **206**, 1.

Celer, E.B., Kruk, M., Zuzek, Y., Jaroniec, M. (2006) *J. Mater. Chem.* **16**, 2824.

Chang, C.Y., Chau, L.K., Hu, W.P., Wang, C.Y., Liao, J.H. (2008) *Microporous Mesoporous Mater.* **109**, 505.

Chauvin, Y., Commereuc, D., Hugues, F., Thivolle-Cazat, J. (1988) *Appl. Catal. A: Gen.* **42**, 205.

Chauvin, Y. (2006) *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **45**, 3740.

Chen, K., Xie, S., Bell, A.T., Iglesia, E. (2001) *J. Catal.* **198**, 232.

Chen, J., Xia, N., Zhou, T., Tan, S., Jiang, F. (2009) *Int. J. Electrochem. Sci.* **4**, 1063.

Chen, S.F., Li, J.L., Zhang, Y.J., Zhao, Y.X., Liew, K.Y., Hong, J.P. (2014) *Topics in Catal.* **57**, 437.

Choo, H., Prakash, A.M., Park, S.K., Kevan, L. (1999) *J. Phys. Chem. B* **103**, 6193.

Choo, H., Hong, S.B., Kevan, L. (2001) *J. Phys. Chem. B* **105**, 1995.

Choo, H., Kevan, L. (2001) *J. Phys. Chem. B* **105**, 6353.

Ciesla, U., Schüth, F. (1999) *Microporous Mesoporous Mater.* **27**, 131.

Corma, A. (1997) *Chem. Rev.* **97**, 2373.

Cornils, B., Herrmann (Eds.) W.A. (2006) *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Complexes*, VCH, Weinheim, Germany.

Cossee, P. (1964) *J. Catal.* **3**, 80.

Crosman, A., Hoelderich, W.E. (2005) *J. Catal.* **232**, 43.

Cuia, Y., Liu, N., Xia, Y., Lva, J., Zheng, S., Xue, N., Penga, L., Guo, X., Ding, W. (2014) *J. Mol. Catal. A: Chem.* **394**, 1.

Davydov, A.A., Kantcheva, M., Chepotko, M.L. (2002) *Catal. Lett.* **83**, 97.

Derouane, E.G., Lefebvre, C., Nagy, J.B. (1986) *J. Mol. Catal. A: Chem.* **38**, 387.

Debecker, D.P., Bouchmella, K., Poleunis, C., Eloy, P., Bertrand, P., Gaigneaux, E.M., Mutin, P.H. (2009) *Chem. Mater.* **21**, 2817.

Debecker, D.P., Stoyanova, M., Rodemerck, U., Eloy, P., Léonard, A., Su, B., Gaigneaux, E.M. (2010) *J. Phys. Chem. C* **114** (43), 18664.

Debecker, D.P., Stoyanova, M., Rodemerck, U., Léonard, A., Su, B.L., Gaigneaux, E.M. (2011a) *Catal. Today* **169**, 60.

Debecker, D.P., Stoyanova, M., Rodemerck, U., Gaigneaux, E.M. (2011b) *J. Mol. Catal. A: Chem.* **340**, 65.

Debecker, D.P., Schimmoeller, B., Stoyanova, M., Poleunis, C., Bertrand, P., Rodemerck, U., Gaigneaux, E.M. (2011c) *J. Catal.* **277**, 154.

Debecker, D.P., Hauwaert, D., Stoyanova, M., Barkschat, A., Rodemerck, U., Gaigneaux, E.M. (2011d) *Appl. Catal. A: Gen.* **391**, 78.

Debecker, D.P., Bouchmella, K., Stoyanova, M., Rodemerck, U., Gaigneaux, E.M., Mutin, P.H. (2012) *Catal. Sci. Technol.* **2**, 1157.

Debecker, D.P., Stoyanova, M., Colbeau-Justin, F., Rodemerck, U., Boissiere, C., Gaigneaux, E.M., Sanchez, C. (2012) *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 2129.

Dooyhee, E., Catlow, C.R.A., Couves, J.W., Maddox, P.J., Thomas, J.M., Greaves, G.N., Steel, A.T., Townsend, R.P. (1991) *J. Phys. Chem.* **95**, 4514.

Eidus, Y.T., Ershov, N.I., Puzitskii, K.V., Kazanksii, B.A. (1960) *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 114.

Eidus, Y.T., Ershov, N.I., Puzitskii, K.V., Kazanksii, B.A. (1960) *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 703.

Eidus, Y.T., Ershov, N.I., Puzitskii, K.V., Kazanksii, B.A. (1960) *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 920.

Eidus, Y.T., Ershov, N.I., Puzitskii, K.V., Kazanksii, B.A. (1960) *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 1291.

- Eidus, Y.T., Avetyasian, R.V., Lapidus, A.L., Isakov, Y.I., Minachev, K.M. (1968) *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 2496.
- Eleuterio, H.S. (1957) *US Pat. 3074918*; (1961) *Chem. Abstr.* **55**, 16005.
- Elev, J.V., Shelimov, B.N., Kazansky, V.B. (1984) *J. Catal.* **89**, 470.
- Elev, I.V., Shelimov, B.N., Kazanskii, V.B. (1984) *Kinetics and Catalysis* **25**, 955.
- Engelhardt, J. (1982b) *React. Kinet. Catal. Lett.* **21**, 7.
- Engelhardt, J., Kalló, D. (1985a) *Acta Chim. Hung.* **119**, 249.
- Escola, J.M., Serrano, D.P., Arroyo, M., Alba, A. (2014) *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **16**, 435.
- Espinoza, R.L., Korf, C.J., Nicolaides, C.P., Snel, R. (1987) *Appl. Catal. A: Gen* **29**, 175.
- Espinoza, R.L., Snel, R., Korf, C.J., Nicolaides, C.P. (1987) *Appl. Catal. A: Gen* **29**, 295.
- Espinoza, R.L., Nicolaides, C.P., Korf, C.J., Snel, R. (1987) *Appl. Catal. A: Gen* **31**, 259.
- Eswaramoorthi, I., Dalai, A.K. (2009) *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 2580.
- Fellman, J.D., Rupprecht, G.A., Schrock, R.R. (1979) *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5099.
- Finiels, A., Fajula, F., Hulea, V. (2014) *Cat. Sci. Technol.* **4**, 2412.
- Fogg, D.E., dos Santos, E.N. (2004) *Coord. Chem. Rev.* **248**, 2365.
- Frey, A.S., Hinrichsen, O. (2012) *Microporous Mesoporous Mater.* **164**, 164.
- Fridman, R.A., Nosakova, S.M., Liberov, L.G., Bashkirov, A.N. (1977b) *Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim.* **26**, 678.
- Froment, G.F., Dehetog, W.J.H., Marchi, A.J. (1992) *Catalysis* **9**, 1.
- Galarneau, A., Cambon, H., Di Renzo, F., Fajula, F. (2001) *Langmuir* **17**, 8328.
- Galarneau, A., Cambon, H., Di Renzo, F., Ryoo, R., Choi, M., Fajula, F. (2003) *New J. Chem.* **27**, 73.
- Galarneau, A., Nader, M., Guenneau, F., Di Renzo, F., Gedeon, A. (2007) *J. Phys. Chem. C* **111**, 8268.
- Gao, D.W., Duan, A.J., Zhang, X., Zhao, Z., Hong, E., Li, J.M., Wang, H. (2015) *Appl. Catal. B: Environ.* **165**, 269.
- Gayubo, A.G., Alonso, A., Valle, B., Aguayo, A.T., Bilbao, J. (2010) *Appl. Catal. B: Environ.* **97**, 299.
- Gibson, V.C., Spitzmesser, S.K. (2003) *Chem. Rev.* **103**, 283.
- Glockner, P.W., Barnett, K.W. (1970) (Shell Oil Company) *US Pat.* 3527839.
- Gonzalez-Arellano, C., Arancon, R.A.D., Luque, R. (2014) *Green Chem.* **16**, 4985.
- Grieken, R.V., Melero, J.A., Morales, G. (2005) *Appl. Catal. A: Gen.* **289**, 143.
- Griffith, W.P., Lesniak, P.J.B.J. (1969) *Chem. Soc. A*, 1066.

- Grim, S.O., Matienzo, L.J. (1975) *Inorg. Chem.* **14**, 1014.
- Grubbs, R.H., Mihiyashita, A. (1978) *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 291.
- Guan, J.Q., Liu, B., Yang, X.Y., Hu, J., Wang, C.H., Kan, Q.B. (2014) *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2**, 925.
- Gulians, V.V., Carreon, M.A., Lin, Y.S. (2004) *J. Membrane Sci.* **235**, 53.
- Haag, W.O., Lago, R.M., Weisz, P.B. (1984) *Nature* **309**, 589.
- Hahn, T., Kondratenko, E.V., Linke, D. (2014) *Chem. Commun.* **50**, 9060.
- Hahn, T., Bentrup, U., Armbüster, M., Kondratenko, E.V., Linke, D. (2014) *ChemCatChem*. **6**, 1664.
- Hamdan, H., Endud, S., He, H., Nazlan, M., Muhid, M., Klinowski, J. (1993) *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92**, 2311.
- Handzlik, J., Stoch, J., Ogonowski, J., Mikołajczyk, M. (2000) *J. Mol. Catal. A: Chem.* **157**, 237.
- Handzlik, J., Ogonowski, J. (2003) *Catal. Lett.* **88**, 119.
- Handzlik, J., Ogonowski, J., Stoch, J., Mikołajczyk, M. (2004) *Appl. Catal. A: Gen.* **273**, 99.
- Handzlik, J., Ogonowski, J., Stoch, J., Mikołajczyk, M. (2005) *Catal. Lett.* **101**, 65.
- Handzlik, J., Ogonowski, J., Stoch, J., Mikołajczyk, M., Michorczyk, P. (2006) *Appl. Catal. A: Gen.* **312**, 213.
- Handzlik, J., Ogonowski, J., Stoch, J., Mikołajczyk, M., Michorczyk, P. (2006) *Appl. Catal. A: Gen.* **312**, 237.
- Handzlik, J. (2007) *Surf. Sci.* **601**, 2054.
- Hardee, J.R., Hightower, J.W. (1983) *J. Catal.* **83**, 182.
- Hartmann, M., Poppl, A., Kevan, L. (1996) *J. Phys. Chem.* **100**, 9906.
- Hartmann, M., Kevan, L. (1996) *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92**, 1429.
- Helldörfer, M., Milius, W., Alt, H.G. (2003) *J. Mol. Catal. A: Chem.* **197**, 1.
- Hérisson, J.L., Chauvin, Y. (1971) *Makromol. Chem.* **141**, 161.
- Heveling, J., van Der Beek, A., De Pender, M. (1988) *Appl. Catal. A: Gen.* **42**, 325.
- Heveling, J., Nicolaides, C.P., Scurrall, M.S. (1988) *Appl. Catal. A: Gen.* **173**, 1.
- Heveling, J., Nicolaides, C.P., Scurrall, M.S. (1991) *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 126.
- Heveling, J., Nicolaides, C.P. (2006) *Catal. Lett.* **107**, 117.
- Heydenrych, M.D., Nicolaides, C.P., Scurrall, M.S. (2001) *J. Catal.* **197**, 49.
- Higashimoto, S., Hu, Y., Tsumura, R., Iion, K., Matsuoka, M., Yamashita, H., Shul, Y.G., Che, M., Anpo, M. (2005) *J. Catal.* **235**, 272.
- Hogan, J.P., Banks, R.L., Lanning, W.C., Clark, A. (1955) *Ind. Eng. Chem.* **47**, 752.

- Hu, H., Wachs, I.E., Bare, S.R. (1995) *J. Phys. Chem.* **99**, 10897.
- Huang, P., Pan, S.W., Huang, B.C., Cheng, H., Ye, D.Q., Wu, J.L., Fu, M.L., Lu, S.L. (2013) *Acta Phys. Chem. Sinica* **29**, 176.
- Hulea, V., Fajula, F. (2004) *J. Catal.* **225**, 213.
- Imai, H., Uchida, H. (1965) *Bull. Chem. Soc. Japan* **38**, 925.
- Indovina, V., Cimino, A., Cordischi, S., Della Bella, S., De Rossi, S., Ferraris, G., Gazzoli, D., Occhiuzzi, M., Valigi, M. (1993) *New Frontiers in Catalysis* (eds Guzzi, L., Solymosi, F., Tétényi, P.), 875, Elsevier Science, London.
- Ismayel-Milanovic, A., Basset, J.M., Praliaud, H., Dufaux, M., de Mourgues, L. (1973) *J. Catal.* **31**, 408.
- Ittel, S.D., Johnson, L.K., Brookhart, M. (2000) *Chem. Rev.* **100**, 1169.
- Iwamoto, M., Kosugi, Y. (2006) *J. Phys. Chem. C* **111**, 13.
- Iwasawa, Y., Ogasawara, S., Soma, M. (1978) *Chem. Lett.*, 1039.
- Iwasawa, Y., Ichinose, H., Ogasawara, S., Soma, M. (1981) *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **77**, 1763.
- Janiak, C. (2006) *Coord. Chem. Rev.* **250**, 66.
- Jeziorowski, H., Knoezinger, H. (1979) *J. Phys. Chem.* **83**, 1166.
- Jiang T., Tao, H., Ren, J., Liu, X., Wang, Y., Lu, G. (2011) *Microporous Mesoporous Mater.* **142**, 341.
- Jiang, Y., Geng, T., Li, Q. (2012) *J. Porous Mat.* **19**, 369.
- Jimenez-Morales, I., Santamaria-Gonzalez, J., Maireles-Torres, P., Jimenez-Lopez, A. (2011) *Appl. Catal. B: Environ.* **105**, 199.
- Kao, H.M., Ting, C.C., Chao, S.W. (2005) *J. Mol. Catal. A: Chem.* **235**, 200.
- Kärger, J., Valiullin, R. (2013) *Chem. Soc. Rev.* **42**, 4172.
- Kasai, P.H., Bishop, R.J.J., McLeod, D.J. (1978) *J. Phys. Chem.* **82**, 279.
- Kazansky, V.B., Elev, I.V., Shelimov, B.N. (1983) *J. Mol. Catal. A: Chem* **21**, 265.
- Keim, W., Kowaldt, F.H., Goddard, R., Krüger, C. (1978) *Angew. Chem., Int. Ed.* **17**, 466.
- Keim, W., Hoffmann, B., Lodewick, R., Penckert, M., Schmitt, G. (1979) *J. Mol. Catal. A: Chem* **6**, 79.
- Keim, W., Behr, A., Kraus, G. (1983) *J. Organometall. Chem.* **251**, 377.
- Keim, W. (1989) *J. Mol. Catal. A: Chem* **52**, 19.
- Keim, W. (1990) *Angew. Chem., Int. Ed.* **29**, 235.
- Keim, W. (2013) *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 12492.

- Kermarec, M., Olivier, D., Richard, M., Che, M., Bozon-Verduras, F. (1982) *J. Phys. Chem.* **86**, 2818.
- Kermagoret, A., Braunstein, P. (2008) *Organometallics* **27**, 88.
- Kiessling, D., Froment, G.F. (1991) *Appl. Catal. A: Gen* **71**, 123.
- Killian, C.M., Johnson, L.K., Brookhart, M. (1997) *Organometallics* **16**, 2005.
- Kim, M.J., Chang, S.H., Choi, J.S., Ahn, W.S. (2004) *Reaction Kinetics Catal. Lett.* **82**, 27.
- Kimura, K., Imai, H., Ozaki, A. (1970) *J. Catal.* **18**, 271.
- Knoezinger, H., Jeziorowski, H. (1978) *J. Phys. Chem.* **82**, 2002.
- Koos, A., Oszko, A., Solymosi, F. (2007) *Appl. Surf. Sci.* **253**, 3022.
- Kooppl, A., Alt, H.G. (2000) *J. Mol. Catal. A: Chem.* **154**, 45.
- Kosuge, K., Kubo, S., Kikukawa, N., Takemori, M. (2007) *Langmuir* **23**, 3095.
- Kosslick, H., Lischke, G., Parlitz, B., Storek, W., Fricke, R. (1999) *Appl. Catal. A: Gen.* **184**, 49.
- Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C., Beck, J.S. (1992) *Nature* **359**, 710.
- Kresge, C.T., Roth, W.J. (2013) *Chem. Soc. Rev.* **42**, 3663.
- Kwini, M.N., Botha, J.M. (2005) *Appl. Catal. A: Gen.* **280**, 199.
- Lacarriere, A., Robin, J., Swierczynski, D., Finiels, A., Fajula, F., Luck, F., Hulea, V. (2012) *ChemSusChem* **5**, 1787.
- Lallemmand, M., Finiels, A., Fajula, F., Hulea, V. (2006) *Appl. Catal. A: Gen.* **301**, 196.
- Lallemmand, M., Finiels, A., Fajula, F., Hulea, V. (2007) *Stud. Surf. Sci. Catal.* **170**, 1863.
- Lallemmand, M., Rusu, O.A., Dumitriu, E., Finiels, A., Fajula, F., Hulea, V. (2008) *Stud. Surf. Sci. Catal.* **174**, 1139.
- Lallemmand, M., Rusu, O.A., Dumitriu, E., Finiels, A., Fajula, F., Hulea, V. (2008a) *Appl. Catal. A: Gen.* **338**, 37.
- Lallemmand, M., Finiels, A., Fajula, F., Hulea, V. (2009) *J. Phys. Chem. C* **113**, 20360.
- Lallemmand, M., Finiels, A., Fajula, F., Hulea, V. (2011) *Chem. Eng. J.* **172**, 1078.
- Lapidus, A.L., Isakov, Y.I., Slinkin, A.A., Avetysian, R.V., Minachev, K.M., Eidus, Y.T. (1971) *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 1904.
- Lapidus, A.L., Slinkin, A.A., Rudakova, L.N., Myshenkova, T.N., Loktev, M.I., Papko, T.S., Eidus, Y.T. (1974) *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **4**, 1956.
- Lapidus, A.L., Maltsev, V.V., Slinkin, A.A., Loktev, M.I., Eidus, Y.T. (1976) *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **9**, 1080.
- Lavrenov, A.V., Buluchevskii, E.A., Moiseenko, M.A., Drozdov, V.A., Arbuzov, A.B., Gulyaeva, T.I., Likholobov, V.A., Duplyakin, V.K. (2010) *Kinet. Catal.* **51**, 404.

- Lehmann, T., Wolff, T., Zahn, V.M., Veit, P., Hamel, C., Seidel-Morgenstern, A. (2011) *Catal. Commun.* **12**, 368.
- Levanmao, R., Nguyen, T.M., Mclaughlin, G.P. (1989) *Appl. Catal. A: Gen* **48**, 265.
- Li, Y., Armor, J.N. (1993) *Appl. Catal. B : Environ.* **3**, L1.
- Li, Y., Zhang, W., Zhang, L., Yang, Q., Wei, Z., Feng, Z., Li, C. (2004) *J. Phys. Chem. B* **108**, 9739.
- Li, J., DiVerdi, J.A., Maciel, G.E. (2006) *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 17093.
- Li, X., Zhang, W., Liu, S., Han, X., Xu, L., Bao, X. (2006) *J. Mol. Catal. A: Chem.* **250**, 94.
- Li, X., Zhang, W., Liu, S., Xu, L., Han, X., Bao, X. (2007) *J. Catal.* **250**, 55.
- Li, J., Wang, L., Qi, T., Zhou, Y., Liu, C. (2008) *Microporous Mesoporous Mater.* **110**, 442.
- Li, X., Zhang, W., Liu, S., Xu, L., Han, X., Bao, X. (2008) *J. Phys. Chem. C* **112**, 5955.
- Li, X., Zhang, W., Liu, S., Xie, S., Zhu, X., Bao, X., Xu, L. (2009) *J. Mol. Catal. A: Chem.* **313**, 38.
- Li, Y., Zhou, G., Li, C., Qin, D., Qiao, W. (2009) *Colloids Surfaces A: Physicochem. Engineer. Aspects* **341**, 79.
- Li, Y., Pan, D.H., Yu, C.Z., Fan, Y., Bao, X.J. (2012) *J. Catal.* **286**, 124.
- Li, S., Zhou, H., Fan, J., Xiao, L.P. (2013) *Chinese J. Inorg. Chem.* **29**, 896.
- Li, L., Palcheva, R.D., Jens, K.J. (2013) *Top. Catal.* **56**, 783.
- Lin, B., Zhang, Q., Wang, Y. (2009) *Ind. Eng. Chem. Res.* **48**, 10788.
- Lin, S., Shi, L., Ribeiro Carrott, M.M.L., Carrott, P.J.M., Rocha, J., Li, M.R., Zou, X.D. (2011) *Microporous Mesoporous Mater.* **142**, 526.
- Lin, S., Shi, L., Zhang, H.P., Zhang, N., Yi, X.F., Zheng, A.M., Li, X.B. (2014) *Microporous Mesoporous Mater.* **184**, 151.
- Liu, S., Li, X., Xin, W., Xie, S., Zeng, P., Zhang, L., Xu, L. (2010) *J. Nat. Gas Chemistry* **19**, 482.
- Lu, Y. (2006) *Angew. Chem., Int. Ed.* **45**, 7664.
- Luan, Z., Hartmann, M., Zhao, D., Zhou, W., Kevan, L. (1999) *Chem. Mater.* **11**, 1621.
- Lucas, N., Kokate, G., Nagpure, A., Chilukuri, S. (2013) *Microporous Mesoporous Mater.* **181**, 38.
- Lwin, S., Wachs, I.E. (2014) *ACS Catal.* **4**, 2505.
- Mahmoudi, H., Malakooti, R. (2014) *Lett. Org. Chem.* **11**, 457.
- Martinez, A., Arribas, M.A., Concepcion, P., Moussa, S. (2013) *Appl. Catal. A: Gen.* **467**, 509.

- Matsuda, T., Miura, H., Sugiyama, K., Ohno, N., Keino, S., Kaise, A. (1979) *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **75**, 1513.
- Matt, D., Hufn, M., Bonnet, M., Tkatchenko, I., Englert, U., Klau, W. (1995) *Inorg. Chem.* **34**, 1288.
- McCusker, L.B., Liebau, F., Engelhardt, G. (2003) *Microporous Mesoporous Mater.* **58**, 3.
- McEvoy, T.M., Stevenson, K.J. (2005) *Langmuir* **21**, 3521.
- McGuinness, D.S., Suttle, J.A., Gardiner, M.G., Davies, N.W. (2008) *Organometallics* **27**, 4238.
- McGuinness, D.S. (2011) *Chem. Rev.* **111**, 2321.
- Michalik, J., Narayana, M., Kevan, L. (1984) *J. Phys. Chem.* **88**, 5236.
- Michorczyk, P., Ogonowski, J., Rachwalik, R., Sikora, E. (2011) *Przemysł Chemiczny* **90**, 1364.
- Mol, J.C. (2004) *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 39.
- Morikawa, K. (1938) *Kogyo Kagaku Zasshi* **41**, 694.
- Mosqueda-Jiménez, B.I., Jentys, A., Seshan, K., Lercher, J.A. (2003) *J. Catal.* **218**, 375.
- Murdzek, J.S., Schrock, R.R. (1987) *Organometallics* **6**, 1373.
- Nesterov, G.A., Zakharov, V.A. (1991) *J. Mol. Catal. A: Chem* **66**, 367.
- Nesterov, G.A., Zakharov, V.A., Fick, G., Fenzl, W. (1991) *J. Mol. Catal. A: Chem* **69**, 129.
- Ng, F.T.T., Creaser, D.C. (1992) *Stud. Surf. Sci. Catal.* **73**, 123.
- Ng, F.T.T., Creaser, D.C. (1994) *Appl. Catal. A: Gen.* **119**, 327.
- Nguyen, S.T., Jonson, L.K., Grubbs, R.H. (1992) *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 3974.
- Nicolaides, C.P., Scurrall, M.S., Semano, P.M. (2003) *Appl. Catal. A: Gen.* **245**, 45.
- Nkosi, B., Ng, F.T.T., Rempel, G.L. (1997) *Appl. Catal. A: Gen.* **158**, 225.
- O'Connor, C.T., Kojima, M. (1990) *Catal. Today* **6**, 329.
- Oikawa, H., Shibata, Y., Inazu, K., Iwase, Y., Murai, K., Hyodo, S., Kobayashi, G., Baba, T. (2006) *Appl. Catal. A: Gen.* **312**, 181.
- Olah, G.A., Goepfert, A., Surya Prakash, G.K. (2006) Wiley-VCH, Weinheim.
- Ono, T., Anpo, M., Kubokawa, Y. (1986) *J. Phys. Chem.* **90**, 4780.
- Ookoshi, T., Onaka, M. (1998) *Chem. Commun.* 2399.
- Ozaki, A. (1954) *Nippon Kagaku Zasshi* **75**, 1.
- Pae, Y.I., Lee, S.H., Sohn, J.R. (2005) *Catal. Lett.* **99**, 241.
- Pae, Y.I., Shin, D.C., Sohn, J.R. (2006) *Bull. Korean Chem. Soc.* **27**, 1981.
- Pae, Y.I., Sohn, J.R. (2007) *Bull. Korean Chem. Soc.* **28**, 1273.
- Pae, Y.I., Sohn, J.R. (2007) *Bull. Korean Chem. Soc.* **28**, 1763.

- Pasqua, L., Cundari, S., Ceresa, C., Cavaletti, G. (2009) *Current Med. Chem.* **16**, 3054.
- Penkova, A., Dzwigaj, S., Kefirov, R., Hadjiivanov, K., Che, M. (2007) *J. Phys. Chem. C* **111**, 8623.
- Perea, L.A., Wolff, T., Veit, P., Hilfert, L., Edelmann, F.T., Hamel, C., Seidel-Morgenstern, A. (2013) *J. Catal.* **305**, 154.
- Perego, C., Millini, R. (2013) *Chem. Soc. Rev.* **42**, 3956.
- Peuckert, M., Keim, W. (1983) *Organometalics* **2**, 594.
- Peuckert, M., Keim, W. (1984) *J. Mol. Catal. A: Chem.* **22**, 289.
- Pillai, S.M., Tembe, G.L., Ravindranathan, M. (1992) *Appl. Catal. A: Gen.* **81**, 273.
- Prakash, A.M., Kevan, L. (1996) *J. Phys. Chem.* **100**, 19587.
- Preishuber-Plulgl, P., Brookhart, M. (2002) *Macromol.* **35**, 6074.
- Prieto, G., Martinez, A., Murciano, R., Arribas, M.A. (2009) *Appl. Catal. A: Gen.* **367**, 146.
- Rao, Y., Antonelli, D.M. (2009) *J. Mater. Chem.* **19**, 1937.
- Rase, H.F. (2000) *Handbook of Commercial Catalysts: Heterogeneous Catalysts*, CRC Press, London, pp. 105-120.
- Raspolli Galletti, A.M., Geri, G., Sbrana, G., Marchionna, M., Ferrarini, P. (1996) *J. Mol. Catal. A: Chem.* **111**, 273.
- Riekert, L. (1970) *J. Catal.* **19**, 8.
- Rossetto, E., Caovilla, M., Thiele, D., de Souza, R.F., Bernardo-Gusmao, K. (2013) *Appl. Catal. A: Gen.* **454**, 152.
- Rotzinger, F.P. (1996) *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 6760.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W. (1999) *Adsorption by powders and porous solids*; Academic Press: San Diego, CA, 468.
- Sanati, M., Hörnell, C., Järas, S.G. (1999) *Catalysis* **14**, 236.
- Schmidt, F.K., Mironova, L.V., Saraev, V.V., Gruznych, V.A., Dmitrieva, T.V., Ratovsky, G. (1979) *Kinet. Katal.* **20**, 622.
- Schwab, P., France, M.B., Ziller, J.W., Grubbs, R.H. (1995) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 2039.
- Seo, M.G., Lee, D.W., Lee, K.Y., Moon, D.J. (2015) *Fuel* **143**, 63.
- Shiba, T., Ozaki, A. (1953) *Nippon Kagaku Zasshi* **74**, 295.
- Shmidt, F.K., Grechkina, E.A., Lipovich, V.G. (1973) *Kinet. Katal.* **14**, 1080.
- Skupinska, J. (1991) *Chem. Rev.* **91**, 613.
- Small, B.L., Brookhart, M., Bennett, A.M.A. (1998) *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 4049.
- Sohn, J.R., Kim, H.J. (1986) *J. Catal.* **101**, 428.

- Sohn, J.R., Kim, H.W., Park, M.Y., Park, E.H., Kim, J.T., Park, S.E. (1995) *Appl. Catal. A: Gen.* **128**, 127.
- Sohn, J.R., Shin, D.C. (1996) *J. Catal.* **160**, 314.
- Sohn, J.R., Lee, S.Y. (1997) *Appl. Catal. A: Gen.* **164**, 127.
- Sohn, J.R., Park, W.C. (1999) *Bull. Korean Chem. Soc.* **20**, 1261.
- Sohn, J.R., Park, J.H. (2001) *Appl. Catal. A: Gen.* **218**, 229.
- Sohn, J.R., Park, W.C., Park, S.E. (2002) *Catal. Lett.* **81**, 259.
- Sohn, J.R., Park, W.C., Kim, H.W. (2002) *J. Catal.* **209**, 69.
- Sohn, J.R., Park, W.C. (2003) *Appl. Catal. A: Gen.* **95**, 269.
- Sohn, J.R. (2004) *Catalysis Surveys from Asia* **8**, 249.
- Sohn, J.R., Cho, E.S. (2005) *Appl. Catal. A: Gen.* **282**, 147.
- Sohn, J.R., Han, J.S. (2006) *Appl. Catal. A: Gen.* **298**, 168.
- Sohn, J.R., Lim, J.S. (2006) *Catal. Today* **111**, 403.
- Sohn, J.R., Shin, D.C., Kim, H.W. (2007) *J. Ind. Eng. Chem.* **13**, 47.
- Sohn, J.R., Hwon, S.H., Shin, D.C. (2007) *Appl. Catal. A: Gen.* **317**, 216.
- de Souza, M.O., Rodriguez, L.R., Pastore, H.O., Ruiz, J.A.C., Gengembre, L., Gauvin, R.M., de Souza, R.F. (2006) *Microporous Mesoporous Mater.* **96**, 109.
- de Souza, M.O., Rodriguez, L.R., Gauvin, R.M., de Souza, R.F., Pastore, H.O., Gengembre, L., Ruiz, J.A.C., Gallo, J.M.R., Milanesi, T.S., Milani, M.A. (2010) *Catal. Commun.* **11**, 597.
- Speiser, F., Braunstein, P., Saussine, L. (2005) *Acc. Chem. Res.* **38**, 784.
- Sulikowski, B., Rakoczy, J., Hamdan, H., Klinowski, L. (1987) *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1542.
- Sumiya, S., Oumi, Y., Uozumi, T., Sano, T. (2001) *J. Mater. Chem.* **11**, 1111.
- Sun, W.H., Zhang, S., Zuo, W. (2008) *C.R. Chimie* **11**, 307.
- Startseva, G.P., Matkovskii, P.E., Brikenshtein, K.M.A. (1987) *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **36**, 499.
- Stöcker, M. (1999) *Microporous Mesoporous Mater.* **29**, 3.
- Svejda, S.A., Johnson, L.K., Brookhart, M. (1999) *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 10634.
- Taguchi, A., Schüth, F. (2005) *Microporous Mesoporous Mater.* **77**, 1.
- Tanaka, K., Tanaka, K., Miyahara, K. (1979) *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 314.
- Tanaka, K., Miyahara, K., Tanaka, K. (1981) *Stud. Surf. Sci. Catal.* **7B**, 314.
- Tanaka, K., Tanaka, K. (1984) *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 748.
- Tanaka, K., Sasaki, M., Toyoshima, I. (1988b) *J. Phys. Chem.* **92**, 4730.
- Tanev, P.T., Pinnavaia, T.J. (1995) *Science*, **267**, 865.

- Taoufik, M., Le Roux, E., Thivolle-Cazat, J., Basset, J.M. (2007) *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **46**, 7202.
- Thielemann, J.P., Weinberg, G., Hess, C. (2011) *ChemCatChem*. **3**, 1814.
- Thielemann, J.P., Hess, C. (2012) *J. Catal.* **288**, 124.
- Thomas, R., Moulijn, J.A., De Beer, V.H.J., Medema, J. (1980) *J. Mol. Catal. A: Chem* **8**, 161.
- Tian, H., Roberts, C.A., Wachs, I.E. (2010) *J. Phys. Chem. C* **114**, 14110.
- Toch, K., Thybaut, J.W., Marin, G.B. (2015) *Appl. Catal. A: Gen.* **489**, 292.
- Topka, P., Balcar, H., Rathouský, J., Žilková, N., Verpoot, F., Čejka, J. (2006) *Microporous Mesoporous Mater.* **96**, 44.
- Uchida, H., Imai, H. (1962) *Bull. Chem. Soc. Japan* **35**, 989.
- Uchida, H., Imai, H. (1962) *Bull. Chem. Soc. Japan* **35**, 995.
- Ungureanu, A., Drăgoi, B., Hulea, V., Cacciaguerra, T., Meloni, D., Solinas, V., Dumitriu, E. (2012) *Microporous Mesoporous Mater.* **163**, 51.
- Vallet-Regí, M., Balas, F., Arcos, D. (2007) *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (40), 7548.
- Van Der Voort, P., Mathieu, M., Mees, F., Vansant, E.F. (1998) *J. Phys. Chem. B* **102**, 8847.
- Vinu, A., Murugesan, V., Böhlmann, W., Hartmann, M. (2004) *J. Phys. Chem. B* **108**, 11496.
- Vizcaino, A.J., Carrero, A., Calles, J.A. (2009) *Catal. Today* **146**, 63.
- Yamamura, M., Chaki, K., Kazutoshi, T., Okado, H., Fujimoto, K. (1994) *Zeolites* **14**, 643.
- Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, T. (1990) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 988.
- Yang, Y., Yang, P., Zhang, C., Li, G., Yang, X.J., Wu, B., Janiak, C. (2008) *J. Mol. Catal. A: Chem.* **296**, 9.
- Yashima, T., Ushida, Y., Ebisawa, M., Hara, N. (1975) *J. Catal.* **36**, 320.
- Yu, W.J., Tang, Y., Mo, L.Y., Chen, P., Lou, H., Zheng, X.M. (2011) *Catal. Commun.* **13**, 35.
- Yu, M.J., Park, S.H., Jeon, J.K., Ryu, C., Sohn, J.M., Kim, S.C., Park, Y.K. (2015) *J. Nanosci. Nanotechnol.* **15**, 527.
- Yue, Y., Gédéon, A., Bonardet, J.L., Melosh, N., D'Espinose, J.B., Fraissard, J. (1999) *Chem. Commun.*, 1967.
- Yue, Y.H., Gédéon, A., Bonardet, J.L., D'Espinose, J.B., Melosh, N. (2000) *Stud. Surf. Sci. Catal.* **129**, 209.
- Xia, Y., Mokaya, R. (2003) *J. Mater. Chem.* **13**, 3112.
- Xu, B., Long, J., Tian, H., Zhu, Y., Sun, X. (2009a) *Catal. Today* **147**, 46.
- Xu, X., Lu, P., Zhou, Y., Zhao, Z., Guo, M. (2009b) *Mat. Sci. Engineer.* **29**, 2160.
- Zhang, B., Li, Y., Lin, Q., Jin, D. (1988) *J. Mol. Catal. A: Chem* **46**, 229.

- Zhang, B., Liu, N., Lin, Q., Lin, D. (1991) *J. Mol. Catal. A: Chem* **65**, 15.
- Zhang, Q., Dalla Lana, I.G. (1997) *Chem. Eng. Sci.* **52**, 4187.
- Zhang, Q., Kantcheva, M., Dalla Lana, I.G. (1997) *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 3433.
- Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F., Stucky, G.D. (1998) *Science* **279**, 548.
- Zhou, Z., Hartmann, M. (2013) *Chem. Soc. Rev.* **42**, 3894.
- Zhu, J., Kailasam, K., Xie, X., Schomaecker, R., Thomas, A. (2011) *Chem. Mater.* **23**, 2062.
- Zornoza, B., Irusta S., Tellez, C., Coronas, J. (2009) *Langmuir* **25**, 5903.
- Wachs, I.E. (1996) *Catal. Today* **27**, 437.
- Wagner, C.D., Riggs, W.M., Davis, L.E., Moulder, J.F. (1979) *G.E. Muilenberg (Ed.), Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, USA, Minnesota.
- Wagner, T., Haffer, S., Weinberger, C., Klaus, D., Tiemann, M. (2013) *Chem. Soc. Rev.* **42**, 4036.
- Wang, S. (2009) *Microporous Mesoporous Mater.* **117**, 1.
- Wang, C.H., Shang, F.P., Yu, X.F., Guan, J.Q., Kan, Q.B. (2012) *Appl. Surf. Sci.* **258**, 6846.
- Washmon-Kriel, L., Jimenez, V.L., Balkus Jr., K.J. (2000) *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **10**, 453.
- Weber, R.S. (1995) *J. Catal.* **151**, 470.
- Wendt, G., Finster, J., Schöllner, R., Siegel, H. (1980) *Stud. Surf. Sci. Catal.* **7**, 978.
- Wertheim, G.K. (1987) *Z. Phys. B* **66**, 5.
- Williams, C.C., Ekerdt, J.G., Jehng, J.M., Hardcastle, F.D., Turek, A.M., Wachs I.E. (1991a) *J. Phys. Chem.* **95**, 8781.
- Williams, C.C., Ekerdt, J.G., Jehng, J.M., Hardcastle, F.D., Wachs, I.E. (1991b) *J. Phys. Chem.* **95**, 8791.
- Witzel, F., Sill, G.A., Hall, W.K. (1994) *J. Catal.* **149**, 229.
- Wu, S., Han, Y., Zou, Y.C., Song, J.W., Zhao, L., Di, Y., Liu, S.Z., Xiao, F.S. (2004) *Chem. Mater.* **16**, 486.

ANEXE

Abrevieri folosite în cadrul tezei

SBA-15 – Santa Barbara Amorphous No. 15

SiO₂ – dioxid de siliciu amorf, silice comercială

DRUV-Vis – spectroscopia ultraviolet-vizibil de reflectanță difuză

XPS – spectroscopia fotoelectronică de raze X

IUPAC – Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată

Batch – reactor în suspensie cu agitare

MCM – Mobil Composition of Mater

HMS – silice mezoporoasă hexagonală

MSU – site moleculare de dioxid de siliciu foarte ordonate

TEOS – tetraetilortosilicat

Pluronic P123 – co-polimer tri-bloc amfifil

TMB – 1,3,5-trimetilbenzen

PVA – alcool polivinilic

RMN MAS – rezonanță magnetică nucleară cu rotație la unghiul magic

CSTR – reactor tanc cu agitare continuă

FTIR – spectroscopia infra-roșu cu transformată Fourier

ESR – rezonanță electronică de spin

EPS – rezonanță electronică paramagnetică

CO – monoxid de carbon

TOF – frecvență de lucru

WHSV – viteză volumică orară masică

TPR – termo-reducere programată

TPD – termo-desorbție programată

MWW – zeolit

FCC – cracare catalitică

MTO – conversia catalitică a metanolului

OCT – Olefin Conversion Technology

AHM – heptamolibdat de amoniu

HCl – acid clorhidric

CMOS – Chimie Moleculară și Organizarea Solidelor

ATG – analiză termogravimetrică

ICP-OES – spectroscopia de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv

NaAlO_2 – aluminat de sodiu

BET – Brunauer Emmett Teller

BJH – Barrett Joyner Halenda

BdB – Broekhoff de Boer

DRX – difracția de raze X

TEM – microscopie electronică de transmisie

Ni-exchanged AISBA-15 mesoporous materials as outstanding catalysts for ethylene oligomerization

R.D. Andrei^{1,2}, M. Muresanu³, M.I. Popa², C. Cammarano¹, F. Fajula¹,
and V. Hulea^{1,*}

¹ Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253, CNRS-UM2-ENSCM-UMI,
Matériaux Avancés pour la Catalyse et la Santé, 8 rue de l'École Normale, 34296
Montpellier Cedex 5, France

² Faculty of Chemical Engineering and Environment Protection, Technical University of
Iasi, 71 D. Mangeron Ave., 700050, Iasi, Romania

³ Faculty of Chemistry, University of Craiova, 165 Calea Bucuresti, 200144 Craiova,
Romania

Received 28 November 2014 / Received in final form 21 May 2015
Published online XX July 2015

Abstract. Ni-exchanged mesoporous materials with SBA-15 topology were prepared by post-synthesis alumination of SBA-15 silica with sodium aluminate at room temperature, followed by ion exchange with nickel. Exploration of various parameters resulted in a simple preparation method for catalysts with perfect pore system and aluminium tetrahedrally coordinated in the silica framework for Si/Al > 6. These properties were proved by using appropriate characterization techniques, including powder X-ray diffraction, N₂ sorption, TEM, and ²⁷Al MAS NMR. Ni-AISBA-15 exhibited outstanding catalytic properties in the oligomerization reaction of ethylene performed at 150 °C and 3.5 MPa. Activity up to 175 g of oligomers per gram of catalyst per hour was the highest reported to date with Ni-based solid catalysts.

1 Introduction

Ethylene is the raw material for a wide range of chemical products and intermediates. Among the industrial applications involving ethylene, the oligomerization reaction is of considerable interest because the oligomers are starting materials for important chemicals, such as lubricants, surfactants, alcohols, amines, acids, etc. [1]. Ethylene oligomerization can be catalyzed by homogeneous and heterogeneous catalysts having transition metals (in particular nickel) as active sites. Usually, nickel is stabilized in complexes with different ligands [2,3], but it can also be immobilized as highly dispersed ionic species on inorganic supports [4–10]. Various Ni-containing porous solids, including Ni/sulfated-alumina [5], Ni-silica-alumina [6], Ni-AMCM-41 [7] and Ni-zeolite [8–10] were reported as solid catalysts for the ethylene oligomerization

* Corresponding author: vamila.hulea@enscm.fr

under mild conditions. It was shown that the pore size of the catalyst is a crucial variable affecting the activity and stability [1]. For example, the Ni-exchanged zeolites (Ni-Y, Ni-MCM-22), suffered severe deactivation (due to the blocking of their micropores with heavy products [8–10]), while the Ni-exchanged catalysts with larger pores, i.e. Ni-AlMCM-41 and Ni-AlMCM-48, exhibited very high productivity in the ethylene conversion to C4–C12 olefins [7,11,12].

In order to develop new and robust mesoporous catalysts for ethylene oligomerization, we extended the research to the Ni-exchanged AISBA-15 materials. SBA-15 is a mesostructured material with two-dimensional hexagonal $p6mm$ symmetry, having uniform large pores with tunable size (5–80 nm), high specific surface area and pore volume [13]. SBA-15 materials display a complex dual pore system consisting in the primary network of mesopores interconnected by an intra-wall secondary network of micropores with sizes ranging from zeolite-like ultramicropores (< 1 nm) to 1.5 nm, depending on the synthesis conditions [14]. Moreover SBA-15 exhibits higher mechanical stability and thicker pore walls compared to MCM-41 mesoporous materials.

The conventional synthesis of SBA-15 requires strong acidic conditions, which are not favourable for the direct incorporation of active metal atoms (e.g. Al, B, Fe) into the neutral silica matrix. Among the strategies proposed for preparing AISBA-15 materials, the “post-synthesis grafting” method, which consists of reacting the surface silanol groups on the inner wall surfaces with different aluminium sources, such as $AlCl_3$, aluminium isopropoxide or sodium aluminate [15], trimethylaluminum [16] and ammonium hexafluoroaluminate [17] proved to be an effective way for incorporating Al^{IV} species onto SBA-15 pure silica.

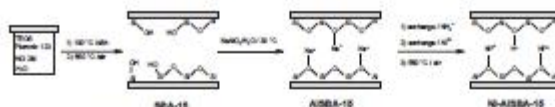
In this work AISBA-15 materials were prepared by post-synthesis alumination of pure silica SBA-15, using sodium aluminate as grafting species [15,18]. This method allowed to prepare samples containing Na^+ ions (present in structure for balancing the negative charges associated with tetrahedral aluminium), which were successively exchanged with ammonium and nickel ions to obtain Ni-AISBA-15 catalysts. Various parameters were explored in order to optimize the preparation method. The best materials were used as catalysts for the ethylene oligomerization performed in batch mode, at low reaction temperatures. The results have been compared with those previously obtained over representative Ni-based catalysts.

2 Experimental

2.1 Catalysts

The general procedure followed for the preparation of Ni-AISBA-15 samples consisted in the sequence of steps described in Scheme 1. Initially, pure siliceous SBA-15, designed in this study as parent material, was synthesized according to the conventional method [13–15]. Synthesis was performed in water, using $(EO)_{26}(PO)_m(EO)_{26}$ triblock copolymer (Pluronic P123, Aldrich), tetraethyl orthosilicate (TEOS, Aldrich) and HCl 2M (Aldrich), with a molar ratio of 1 TEOS:0.016 P123:4.9 HCl:40.5 H_2O . The mixture was stirred for 24 h at 40 °C, and then it was maintained for 48 h at 100 °C or 130 °C in a Teflon-lined autoclave under static conditions. The solid product was filtered, washed with water and dried in an oven at 80 °C overnight. The material was calcined in air flow at 550 °C for 8 h to obtain silica with SBA-15 topology.

AISBA-15 samples were obtained from SBA-15 silica, by grafting with sodium aluminate, according to the procedure described by Luan et al. [15]. In a typical experiment, silica SBA-15 (3.8 g) was suspended at 25 °C for 15 h, under stirring in 400 mL of aqueous solution containing amounts of sodium aluminate corresponding



Scheme 1. General protocol for preparing Ni-AISBA-15 catalyst.

to Si/Al ratio of 2, 5 or 10 (for silica synthesized at 100°C) and 5 (for silica synthesized at 180°C). The samples which resulted in sodium form (NaAISBA-15) were filtered, washed with water, dried at 80°C in air and calcined for 6 h in air at 550°C. The AISBA-15 samples obtained for a Si/Al ratio of 5 in the synthesis mixture were converted into Ni-AISBA-15 catalysts. First, 2 g of NaAISBA-15 were contacted three times, for 2 h at 30°C, under constant agitation, with 100 mL of 0.5 M aqueous solution of $\text{nm}/\text{NH}_4\text{NO}_3$ to obtain the ammonium form, $\text{NH}_4\text{AISBA-15}$. The sample in ammonium form was subjected to successive nickel-ion exchanges with a 0.5 M aqueous solution of nickel nitrate, following the same procedure as above. The exchanged sample was dried and then calcined under air for 6 h at 550°C to achieve the catalyst denoted in this study Ni-AISBA-15.

2.2 Characterization

The phase identification of the calcined samples was carried out by XRD on a Bruker AXS D8 diffractometer, using Cu K α radiation and a Ni filter. The samples were scanned from $2\theta = 0.5$ to 4° in steps of 0.02° . The textural characterization was achieved by using a conventional gas adsorption/desorption method, at -196°C , on a Micromeritics ASAP 2020 automatic analyzer. The specific surface area, S_{BET} , was calculated in the domain of validity of the BET equation. The pore diameters, D , have been evaluated from the nitrogen desorption branch according to the Broekhoff and de Boer method. The total pore volume, V_t , was determined at the end of the capillary condensation in isotherm. The mesopore volume, V_{mes} (due only to the main channels) the secondary pore volume, V_s (microporosity and inter-mesopore connections volume) and the wall thickness, t , were evaluated thanks to the following equations [19]: $V_{\text{mes}} = (D/1.05a_0)^2 (V_t + 1/\rho_{\text{Si}})$; $V_s = V_t - V_{\text{mes}}$; $t = a_0 - 0.96D$ where ρ_{Si} is the density of amorphous silica (2.2) and a_0 is the cell parameter ($a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$, from XRD results). ^{27}Al MAS NMR spectra were recorded for the calcined samples at room temperature using a Varian 600 MHz WB Premium Shielded spectrometer. The composition of materials were determined by elemental analysis using the inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES) method.

2.3 Catalytic oligomerization

The catalytic oligomerization of ethylene was performed in semicontinuous mode, using a 0.3 L well-mixed gas-slurry autoclave. Prior to each experiment, the catalyst (powder) was pre-treated successively in a tubular furnace (550°C, 8 h) and in the oligomerization reactor (200°C, 3 h) under nitrogen flow at atmospheric pressure. The reaction was performed at a constant temperature using 0.5 g of catalyst and 0.1 L of dry oxygen-free n-heptane as solvent, under constant stirring (1000 rpm). During the experiment ethylene (quality N25 from Air Liquide) was continuously fed so that the total pressure was maintained constant in the reactor. After reaction, the autoclave

Table 1. Properties of parent and modified SBA-15 samples^a.

Sample	Si/Al, mol/mol	d_1 nm	a_0 nm	D_1 nm	V_t mL/g	S_{BET} m ² /g	V_{mes} mL/g	V_0 mL/g	T_0 nm
SBA-15 ₁₀₀	—	9.5	10.9	8.4	1.05	740	0.81	0.25	2.9
AlSBA-15 ₁₀₀	7.0	9.5	10.9	7.9	0.73	440	0.59	0.14	3.4
Ni-AlSBA-15 ₁₀₀	7.0	9.5	10.9	7.9	0.78	460	0.63	0.15	3.4
SBA-15 ₁₃₀	—	10.3	11.9	10.3	1.06	480	0.91	0.15	1.4
AlSBA-15 ₁₃₀	6.5	10.4	12.0	10.0	0.92	400	0.79	0.13	2.5
Ni-AlSBA-15 ₁₃₀	6.5	10.6	11.8	9.6	0.95	400	0.81	0.14	2.7

^a d_1 -Spacing (d_1), cell parameter (a_0), pore diameter (D_1), total pore volume (V_t), specific surface area (S_{BET}), mesoporous volume (V_{mes}), secondary porosity volume (V_0), thickness (t).

was cooled to -20°C and the products were collected, weighted and analyzed by GC on a Varian 3900 chromatograph (FID, DB-1, 60 m $\times$ 0.32 mm, 5 μm film thickness).

3 Results and discussion

3.1 Synthesis of materials

As previously reported by Calarnau et al. [20], the porosity and the texture of SBA-15 mesostructured materials extremely depended on the temperature of synthesis. In the present work, we prepared two pure silica SBA-15 samples at 100°C (denoted SBA-15₁₀₀) and 130°C (SBA-15₁₃₀). The aluminization and the ionic exchange with nickel were conducted at similar conditions for both parent materials. The elemental analysis showed that the Si/Al ratio in AlSBA-15 samples obtained from different aluminization batches was in close agreement with the composition of the elements in the initial mixtures. Thus, the Si/Al ratio in AlSBA-15 samples was 3.5, 6.5–7 and 12 for aluminization treatments carried out using Si/Al ratio of 2, 5 and 10, respectively.

Table 1 summarizes the main properties of the original and modified materials with Si/Al = 6.5 and 7. The amount of nickel was 2.6 and 2.3 wt% for Ni-AlSBA-15₁₀₀ and Ni-AlSBA-15₁₃₀, respectively. These concentrations correspond to an exchange level of NH_4^+ ions with Ni^{2+} of about 50% (according to Scheme 1). The theoretical exchange capacity was evaluated from the aluminum content in the sample by assuming that each Al atom generates a negative charge in the material. As a consequence of this partial exchange level, besides Ni sites, the catalysts exhibit Brønsted-type acidity, due to the protons formed by thermal decomposition of the un-exchanged ammonium species. The favorable role of the acidic properties of the Ni-based oligomerization catalysts was revealed in many studies, which were reviewed by Finiels et al. [1]. According to these data, both nickel and acid sites are required for the activation of the ethylene oligomerization. Moreover, the balance between the acid and nickel site densities is a key factor that influences the activity, selectivity, and especially the deactivation stability of the catalyst.

Figure 1 shows the XRD patterns of SBA-15 silica synthesized at 100 or 130°C and calcined at 550°C . For both samples, XRD patterns show one intense diffraction peak d_{100} and two less intense diffraction peaks d_{110} and d_{200} characteristic of SBA-15 topology [13]. The XRD reflections for the SBA-15₁₃₀ are situated at smaller 2θ angles. The cell parameter a_0 is around 9.5 nm and 10.3 nm for SBA-15₁₀₀ and SBA-15₁₃₀, respectively. There were no significant changes in the intensity and position of XRD peaks for AlSBA-15 and Ni-AlSBA-15 (results not shown). Additionally, the

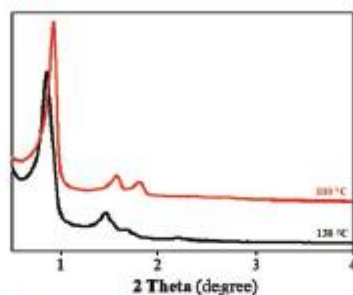


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of SBA-15₁₀₀ and SBA-15₁₃₀ silica.

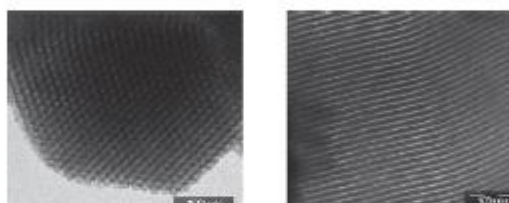


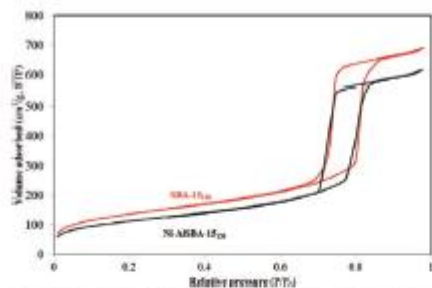
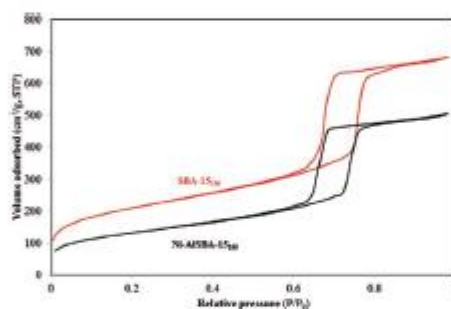
Fig. 2. TEM micrographs of AISBA-15₁₀₀ observed perpendicular to the channels (left) and parallel to the channels (right).

d_{100} spacing and the unit cell parameter a_0 did not change after the modifications by alumination and ion exchange with nickel (Table 1).

Figure 2 shows TEM images of AISBA-15₁₀₀ sample. Both pictures show very well-ordered arrays of mesoporous channels, typical of the SBA-15 type materials, which is consistent with the results from XRD. Similar TEM results were obtained for other original and modified materials.

The textural properties of materials were investigated by nitrogen physisorption. The sorption isotherms for SBA-15 and Ni-AISBA-15 are given in Figs. 3 and 4, respectively. The isotherms of AISBA-15 samples (not shown) were very similar to those of Ni-AISBA-15. The detailed properties of materials are reported in Table 1.

All materials exhibited a type IV isotherm, with a sharp step with a hysteresis corresponding to the filling of ordered mesopores. As previously reported [14], the relative pressure of pore filling increases with the temperature of synthesis. Thus, the solid formed at 130 °C displayed larger pore diameters (10.3 nm) with respect to the material synthesized at 100 °C (8.4 nm). In contrast, the solid prepared at 130 °C presented specific surface area and wall thickness lower than those of the sample prepared at 100 °C (Table 1).

Fig. 3. Nitrogen physisorption isotherms of SBA-15₁₀₀ and Ni-AISBA-15₁₀₀.Fig. 4. Nitrogen physisorption isotherms of SBA-15₁₃₀ and Ni-AISBA-15₁₃₀.

The data from Table 1 show the spectacular change of the textural features of AISBA-15 and Ni-AISBA-15 compared to the parent silica SBA-15. These changes reveal a decrease of the total pore volume and of the BET surface area associated with a decrease of the mesopore diameter and an increase of the wall thickness. A severe loss of surface area upon treatment in water of siliceous SBA-15 materials synthesized at 100–110°C has been reported by Galarneau et al. [19], pointing to a unique behaviour of this type of mesophase. In the case of the material synthesized at 130°C, the change of the textural features after alumination was less significant (Fig. 4). The total pore volume decreased from 1.06 to 0.92 mL g⁻¹ and the specific surface area decreased from 489 to 400 m² g⁻¹. It is worth noticing that the textural properties of Ni-AISBA-15 did not change significantly compared to those of the AISBA-15 sample, indicating that the ionic exchange does not alter the textural properties (Table 1).

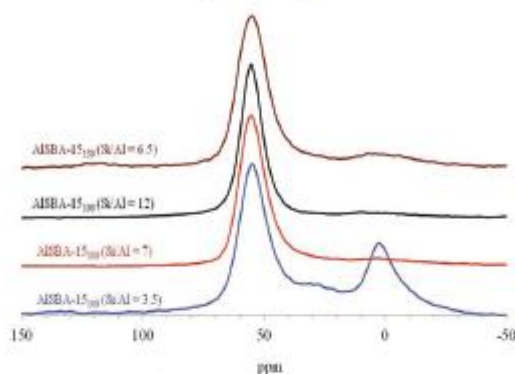


Fig. 5. ^{27}Al MAS NMR spectra of AISBA-15 samples.

Information about the alumination process and the nature of the Al species were obtained from ^{27}Al NMR spectra. In Fig. 5 are reported the NMR spectra of AISBA-15₁₃₀ (Si/Al = 6.5) and AISBA-15₁₀₀ with Si/Al ratio of 3.5, 7 and 12.

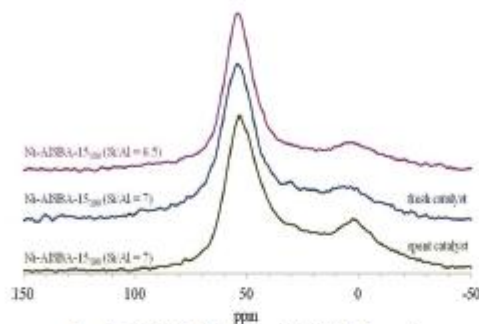
These results show that the post synthesis alumination results in different Al environments in AISBA-15 solids depending on the Si/Al ratio. Samples with Si/Al = 6.5, 7 or 12 exhibited an intense signal centered at 55 ppm, which is characteristic for tetrahedrally coordinated aluminum species. The width of the signal (about 15 ppm at half height) is indicative of distributed or distorted Al environments [21]. The ^{27}Al NMR spectrum of the AISBA-15 sample with Si/Al ratio of 3.5 exhibited additional signals at ca. 0 ppm (which is associated with octahedrally coordinated aluminum species) and at 30 ppm (signal usually assigned to penta-coordinated Al [22]). These signals are less intense or insignificant in the spectra of samples with Si/Al = 6.5 or higher.

The ^{27}Al MAS NMR spectra of Ni-AISBA-15 show a broadening of the signal at 55 ppm and the appearance of additional weak broad signals at 0 ppm and 30 ppm (Fig. 6). This result indicates that during the ionic exchange with nickel, small amounts of extra framework aluminum (EFAL) species are formed. A possible explanation may be the effect of the acidity because the use of nickel nitrate during the exchange process resulted in solutions with pH of about 4.

3.2 Ethylene oligomerization

Ni-AISBA-15 fresh samples were used as catalysts in ethylene oligomerization tests performed using n-heptane as a solvent, at 150°C, under 3.5 MPa of ethylene. The reaction was run for 60 min.

Table 2 summarizes the average catalytic activity and the oligomers distributions per number of carbon atoms for Ni-AISBA-15₁₀₀ and Ni-AISBA-15₁₃₀ catalysts.

Fig. 6. ^{27}Al MAS NMR spectra of Ni-AISBA-15 samples.Table 2. Catalytic behavior of Ni-based catalysts for ethylene oligomerization^a.

Catalyst	Si/Al, mol/mol	Ni, wt%	A ₁ ^b , g/g _h	A ₂ ^b , g/h m ²	TOF ^c , h ⁻¹	Selectivity, %				Ref.
						C ₄	C ₅	C ₆	C ₇₋₁₀	
Ni-AISBA-15 ₁₀₀	7.0	2.8	175	0.380	14 200	40.6	37.3	14.8	7.3	
Ni-AISBA-15 ₁₂₀	6.5	2.3	170	0.425	15 500	41.5	36.5	14.2	8.0	
Ni-AIMCM-41 (3.5 nm)	~9	2.0	150	0.233	15 720	45	33	15	7	11
Ni-AIMCM-41 (10 nm)	~9	2.0	158	0.269	16 560	40	33	16	11	11
Ni-MCM-22 ^d	14	0.55	2.5	0.006	876	81	5	13	1	9
Ni-USY ^e	30	0.6	31	0.051	10 482	69	10	6	5	8

^a Conditions: 150 °C, 3.5 MPa of ethylene, reaction time 1 h; ^b Average productivity g(oligomers)/g(catalyst); ^c Average productivity g(oligomers)/m²(catalyst) h; ^d reaction performed at 4.0 MPa of ethylene; ^e reaction performed at 50 °C

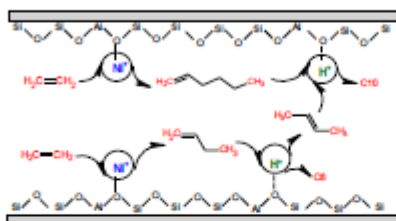
For comparison, results previously obtained under comparable conditions over Ni-AIMCM-41 mesoporous catalysts (pore diameter of 3.5 and 10 nm) and Ni-containing zeolites (Ni-MCM-22, Ni-USY) are included in Table 2. With Ni-MCM-22 (a zeolite having only micropores) a very small amount of oligomers was obtained. The activity increased in the presence of zeolites having both micropores and mesopores, such as Ni-USY, and it was much higher for the mesoporous Ni-AIMCM-41 materials.

The results obtained with Ni-AISBA-15 catalysts are superior in terms of average productivity (per weight of catalyst) compared to Ni-AIMCM-41 catalysts. The difference is even more significant when comparing the productivities obtained per unit of surface area of catalyst. Note that this productivity is the highest one ever reported in the literature with Ni-based microporous and mesoporous catalysts. Additionally, in a recent study [28] we showed that Ni-Al-SBA-15 was much more stable against the deactivation than Ni-Al-MCM-41 in the oligomerization process carried out in flow mode, in a fixed-bed dynamic reactor. The high activity of the Ni-AISBA-15 catalyst can be related to the SBA-15 topology where the large interconnected mesopores facilitate the diffusion of the products, particularly the bulkier ones, and results in a lower deactivation rate of these catalysts.

Table 3. Catalytic performances in ethylene oligomerization of Ni^{2+} complexes with different ligands.

Ligand	Cocatalyst	TOF, h^{-1}	Ref.
Modified α -nitroketonate	MAO	26 400–41 300	24
α -Diimines	MAO	17 400–69 100	25
Phosphinoimines	MAO or AlEt_2Cl_2	7 000–61 000	26

* MAO = methylaluminoxane

**Scheme 2.** Reaction pathway over nickel and acid sites in Ni-AISBA-15 catalysts.

The turnover frequencies (TOF, expressed as number of molecules of ethylene transformed by nickel site per hour) were slightly lower with Ni-AISBA-15 compared to Ni-AMCM-41, though still remarkably high. To estimate the TOF values, each Ni ion introduced to the silica-alumina support was considered as a single active site. It is important to note that the high TOF values exhibited by the Ni-exchanged mesoporous materials were often comparable to those obtained in the ethylene oligomerization processes catalyzed by Ni^{2+} -based complexes (Table 3).

Concerning the oligomers, they consisted of C4, C6, C8 and C10 olefins, with small amounts of C12 olefins. Only traces of alkanes and odd carbon number alkenes were identified, indicating that the hydrogen transfer or the acid catalyzed cracking reactions are not occurring to a significant level. C4 and C6 olefins were the main products. C4 fraction was exclusively linear (no iso-butene detected) and 2-butene predominated as compared with 1-butene among C4 isomers. The linear hexenes (~75%) also predominated as compared with other ethylene trimers. A drastic decrease in the amount of linear isomers (< 25%) was observed in the case of C8+ oligomers.

To explain the product distribution obtained in the present and previous studies we propose two types of mechanisms for the ethylene transformation on Ni-based catalysts: one is based on the coordination chemistry on Ni^{1+} sites and the second one is based on the acid catalysts (Scheme 2). Ni^{1+} is not a common oxidation state of nickel, but it can be produced by the reduction of Ni^{2+} ions present as extraframework sites in porous materials, even by a treatment at elevated temperatures, under dry conditions [1]. By means of IR spectroscopy of adsorbed CO, we showed that during the thermal treatment, the Ni^{2+} ions were partially reduced to Ni^{1+} ions on both MCM-41 and Y matrix [27]. Consequently, we consider that both Ni^{1+} and dehydrated Ni^{2+} ions are present on the surface of Ni-AISBA-15 catalysts, after thermal activation. Additionally, we admit that during the reaction, the Ni^{2+} specie can be reduced by ethylene to Ni^{1+} , which will be the true active site.

The nickel ions act as active sites for both the initial dimerization and trimerization of ethylene, yielding 1-butene and 1-hexene. It is reasonable to believe that conversion of the ethylene on nickel sites proceeds via a coordination catalysts mechanism, with the insertion of ethylene in a metal-carbon bond. When the desorbed 1-butene and 1-hexene migrate on an acid site, they are easily converted to internal double-bond olefins. Note that double-bond shift in alkenes is an extremely facile reaction, exhibiting turnover frequencies up to 10^7 s^{-1} in heterogeneous acid catalysts [28]. Over acid sites, the C4 and C6 olefins can be also consumed through (co)dimerization reactions, occurring via a cationic mechanism, leading to the formation of octenes or higher olefins. As previously shown, these heavy branched hydrocarbons are responsible for pore blocking and rapid deactivation of the microporous Ni-containing catalysts [8,9]. On the contrary, the large pores of the NiMCM-41 and Ni-AISBA-15 catalysts are very beneficial to the diffusion of higher oligomers, which results in a lower deactivation rate and higher activity.

In order to evaluate the stability of the Ni-AISBA-15₁₀₀ catalyst, after oligomerization, the solid was recovered, washed with heptane, dried and characterized by X-ray diffraction, nitrogen sorption and ^{27}Al MAS NMR spectroscopy. Slight changes were observed with respect to the fresh catalyst. For example, according to NMR spectrum of the spent catalyst, the proportion of EFAL species has increased compared to the fresh catalyst (Fig. 6).

4 Conclusions

In this study we showed that Ni-exchanged AISBA-15 mesoporous catalysts can be successfully prepared by post-synthesis alumination at room temperature with sodium aluminate. These materials, with carefully controlled pore size and distribution of the aluminum/nickel sites were excellent catalysts for ethylene oligomerization performed in batch mode. Thus, with Ni-AISBA-15, productivities up to 175 g of oligomers per gram of catalyst per hour were obtained in batch mode, even at low reaction temperatures. This productivity is the highest one ever reported in the literature with Ni-based microporous and mesoporous catalysts. The remarkable activity of these catalysts can be attributed to their network of interconnected mesopores which are large enough to allow the free diffusion of products, which results in a lower deactivation rate.

References

1. A. Finiels, F. Fajula, V. Hules, *Catal. Sci. Techn.* **4**, 2412 (2014)
2. A.M. Al-Jarallah, J.A. Anabtawi, M.A.B. Siddiqui, A.M. Aitani, A.W. Al-Sa'doun, *Catal. Today* **14**, 1 (1992)
3. D. Vogt, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, edited by B. Cornils and W.A. Herrmann, vol. 1 (Wiley-VCH, Weinheim, 2002), p. 240
4. L. Bonneviot, D. Olivier, M. Che, *J. Mol. Catal.* **21**, 415 (1983)
5. Q. Zhang, M. Kuntcheva, I.G.D. Luna, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 3433 (1997)
6. M.D. Heydenrych, C.P. Nicolaidou, M.S. Scurrell, *J. Catal.* **197**, 49 (2001)
7. V. Hules, F. Fajula, *J. Catal.* **228**, 213 (2004)
8. M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula, V. Hules, *Appl. Catal. A* **301**, 196 (2006)
9. M. Lallemand, O.A. Ruan, E. Dumitriu, A. Finiels, F. Fajula, V. Hules, *Appl. Catal. A* **338**, 37 (2008)
10. J. Heveling, A. V.D. Beck, M. De Pender, *Appl. Catal. A Gen.* **42**, 325 (1988)
11. A. Lacarriere, J. Robin, D. Swierczynski, A. Finiels, F. Fajula, F. Luck, V. Hules, *Chem. Sus. Chem.* **5**, 1787 (2012)

12. M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula, V. Hules, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **170**, 1863 (2007)
13. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* **279**, 548 (1998)
14. A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula, *New J. Chem.* **27**, 73 (2003)
15. Z. Luan, M. Hartmann, D. Zhao, W. Zhou, L. Kevan, *Chem. Mater.* **11**, 1621 (1999)
16. S. Sumiya, Y. Oumi, T. Uozumi, T. Sano, *J. Mater. Chem.* **11**, 1111 (2001)
17. H.M. Kuo, C.C. Ting, S.W. Chao, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **235**, 200 (2005)
18. H. Hamdani, S. Endud, H. He, M. Nazlan, M. Mahid, J. Klinowski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 92*, 2311 (1996)
19. A. Galarneau, M. Nader, F. Guenneau, F. Di Renzo, A. Gedeon, *J. Phys. Chem. C* **111**, 8268 (2007)
20. A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, F. Fajula, *Langmuir* **17**, 8328 (2001)
21. L.A. Perea, T. Wolff, P. Veit, L. Hilfert, F.T. Edelmann, C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern, *J. Catal.* **305**, 154 (2013)
22. H. Kowalik, G. Liechke, B. Parltz, W. Störck, R. Frick, *Appl. Catal. A: Gen.* **184**, 49 (1999)
23. R.D. Andrei, M.I. Popa, F. Fajula, V. Hules, *J. Catal.* **323**, 76 (2013)
24. C. Carlini, M. Marchionna, A.M.R. Galletti, G. Sbrana, *Appl. Catal. A: Gen.* **206**, 1 (2001)
25. M. Heldöfer, W. Milius, H.G. Ah, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **197**, 1 (2003)
26. F. Speiser, P. Braunstein, L. Sausine, *Acc. Chem. Res.* **38**, 784 (2005)
27. M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula, V. Hules, *J. Phys. Chem. C* **113**, 20360 (2009)
28. W.O. Haag, R.M. Lago, P.B. Weisz, *Nature* **309**, 589 (1984)

Heterogeneous oligomerization of ethylene over highly active and stable Ni-*Al*SBA-15 mesoporous catalystsRadu Dorin Andrei^{a,b}, Marcel Ionel Popa^b, François Fajula^a, Vasile Hulea^{a,*}^a Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253, CNRS-UMI-INSIS-UMI, Montpellier Avenue pour la Catalyse et la Santé, 8 rue de l'École Normale, 34296 Montpellier Cedex 5, France^b Faculty of Chemical Engineering and Environment Protection, Technical University of Iasi, 71 D. Mangeron Ave, 700050 Iasi, Romania

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 October 2014

Revised 19 December 2014

Accepted 22 December 2014

Keywords:

Ethylene

Oligomerization

SBA-15

Nickel

Post-synthesis alumination

ABSTRACT

Ni-*Al*SBA-15 oligomerization catalysts (2.6 wt% Ni, Si/Al = 7) were prepared by post-synthesis alumination of SBA-15 silica with sodium aluminate, followed by ion exchange with nickel. Characterization techniques, including powder X-ray diffraction, N₂ sorption, TEM, ²⁷Al, and ²⁹Si MAS NMR proved the periodic pore system of the SBA-15 materials, with aluminum tetrahedrally mainly coordinated in the silica framework. Ni-*Al*SBA-15 exhibited outstanding catalytic behavior in the oligomerization reaction of ethylene. At 150 °C and 3.5 MPa, in both batch and flow mode, the catalyst was highly active (up to 175 g of oligomers per gram of catalyst per hour), selective (C₄, C₆, C₈, and C₁₀ olefins, no cracking products), and stable (high conversion during 80 h on stream). These performances were superior than those exhibited by other Ni-based heterogeneous catalysts, without using allylaluminum cocatalysts. A mechanistic pathway involving metallocyclic intermediates is supported by the experimental results.

© 2014 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

With an annual worldwide capacity of 140 million tons, ethylene is among the most important basic organic chemicals. Currently, ethylene is produced from crude oil derivatives (via steam thermal cracking), but alternative methods involving natural gas, coal, and biomass proved their industrial potential. For example, methanol conversion into ethylene and propylene (via zeolite-catalyzed MTO process) or bio-ethanol conversion into ethylene are very promising technologies [1–3]. Ethylene is the raw material for a wide range of chemical products and intermediates. Among the industrial applications involving ethylene, the oligomerization reaction is of considerable academic and industrial interest because the oligomers are starting materials for important chemicals, such as lubricants, surfactants, alcohols, amines, and acids.

Ethylene oligomerization can be efficiently catalyzed by homogeneous and heterogeneous catalysts having transition metals (in particular nickel) as active sites [4–8]. Usually, nickel is stabilized in complexes with different ligands [4,5], but it can also be stabilized as highly dispersed ionic species on inorganic supports [9–16]. Various Ni-containing porous solids, including Ni/sulfated-alumina [10], Ni-exchanged amorphous silica-alumina [11],

Ni-(*Al*)MCM-41 [12,13], and Ni-zeolite [14–16] were reported as efficient solid catalysts for the ethylene oligomerization under mild conditions. The crucial variables affecting the activity and the stability of these catalysts are their pore size and the state of Ni species [1]. For instance, the Ni-exchanged zeolites (Ni-Y, Ni-MCM-22) suffered severe deactivation, mainly due to the blocking of their micropores with heavy products [14–16]. On the contrary, the Ni-exchanged catalysts having larger pores, such as Ni-*Al*MCM-41 and Ni-*Al*MCM-48, exhibited very high productivity in the ethylene conversion to C₄–C₁₂ olefins [12,17,18]. For example, in the presence of Ni-*Al*MCM-41 as catalyst, in batch reactor, at 150 °C and 3.5 MPa of ethylene, productivities up to 158 g g^{−1} h^{−1} were obtained [17,18]. According to the literature data, the active sites involved in the ethylene oligomerization are Ni²⁺ and/or dehydrated Ni²⁺ species, placed in exchange positions in aluminosilicate catalysts [1,19].

In order to develop new and robust mesoporous catalysts for this reaction, we extended the research to the Ni-exchanged *Al*SBA-15 materials. SBA-15 is a mesostructured material with two-dimensional hexagonal *p6mm* symmetry, having uniform large pores with tunable size (5–30 nm), high specific surface area, and pore volume [20]. SBA-15 materials display a complex dual pore system consisting in the primary network of mesopores interconnected by an intra-wall secondary network of micropores with sizes ranging from zeolite-like ultramicropores (<1 nm) to 1.5 nm, depending on the synthesis conditions [21]. Moreover, SBA-15

* Corresponding author.

E-mail address: vasile.hulea@umontpellier.fr (V. Hulea).

http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2014.12.027

0021-891X/15/2014 Elsevier Inc. All rights reserved.

exhibits higher mechanical stability and thicker pore walls compared to MCM-41 mesoporous materials.

The conventional synthesis of SBA-15 is uncomplicated, but it requires strong acidic conditions, which are not favorable for the direct incorporation of active metal atoms (e.g., Al, B, Fe) into the neutral silica matrix. As previously reported, the general procedure used for preparing catalysts for ethylene oligomerization starts from Al-containing mesostructured silica, which is modified by ionic exchange of the initial Na^+ ions (present in structure for balancing the negative charges associated with tetrahedral aluminums) with Ni^{2+} ions [1,12]. To prepare AISBA-15 materials, various strategies were proposed in the literature. Among them, the direct synthesis [22] or the “post-synthesis grafting” method, which consists of reacting the surface silanol groups on the inner wall surfaces with different aluminum sources, such as AlCl_3 , aluminum isopropoxide or sodium aluminate [23], allyltrimethylsilanes [24–26], and ammonium hexafluoroaluminate [27] proved to be an effective way for incorporating Al^{IV} species onto SBA-15 pure silicas.

In this work, we prepared AISBA-15 materials by post-synthesis aluminization of pure silica SBA-15, using sodium aluminate as grafting species [23,28]. This method allowed to obtain samples containing Na^+ ions, which were successively exchanged with ammonium and nickel ions to obtain Ni-AISBA-15 catalysts. Through an exhaustive catalytic study, we investigated the activity, the selectivity, and the stability to deactivation of these materials for the ethylene oligomerization performed in both batch and flow mode, at low reaction temperatures. We note that this is the first detailed oligomerization study performed in flow mode using Ni-exchanged mesostructured materials as catalysts. Only a short test with Ni-SBA-15 obtained by impregnation was recently reported [29].

2. Experimental

2.1. Catalysts

The general procedure followed for the preparation of Ni-AISBA-15 samples consisted in the sequence of steps described in Scheme 1. Initially, pure siliceous SBA-15, designed in this study as parent material, was synthesized according to the conventional method [20,21,23]. Synthesis was performed in water, using $(\text{EO})_{10}(\text{PO})_{10}(\text{EO})_{10}$ triblock copolymer (Pluronic P123, Aldrich), tetraethylorthosilicate (TEOS, Aldrich) and HCl 2 M (Aldrich), with a molar ratio of 1 TEOS/0.016 P123/4.9 HCl /40.5 H_2O . The mixture was stirred for 24 h at 40 °C, and then, it was maintained for 48 h at 100 °C in a Teflon-lined autoclave under static conditions. The solid product was filtered, washed with water, and dried in an oven at 80 °C overnight. The material was calcined in air flow at 550 °C for 8 h to obtain a white SBA-15 powder.

Al-containing materials (AISBA-15) were obtained from SBA-15 silica, by grafting with sodium aluminate, according to the procedure described by Luan et al. [23]. In a typical experiment, silica SBA-15 (3.8 g) was suspended under stirring in 400 mL of aqueous solution containing 1.03 g of sodium aluminate (corresponding to a

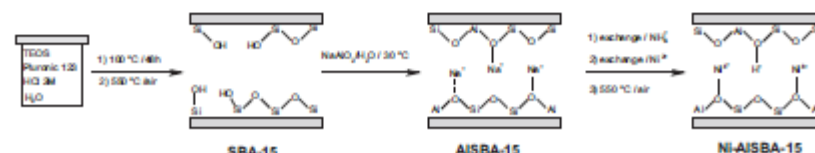
ratio $\text{Si}/\text{Al} = 5$) for 15 h, at room temperature. The sample which results in sodium form (NaAISBA-15) was filtered, washed with water, dried at 80 °C in air, and calcined for 6 h in air at 550 °C. 2 g of NaAISBA-15 was contacted three times, for 2 h at 30 °C, under constant agitation, with 100 cm³ of 0.5 M aqueous solution of NH_4NO_3 to obtain the ammonium form, $\text{NH}_4\text{AISBA-15}$. The sample in ammonium form was subjected to successive nickel-ion exchanges with a 0.5 M aqueous solution of nickel nitrate, following the same procedure as above. The exchanged sample was dried and then calcined for 5 h at 550 °C to achieve the catalyst denoted in this study Ni-AISBA-15.

2.2. Characterization

The phase identification of the calcined samples was carried out by XRD on a Bruker AXS D8 diffractometer, using $\text{Cu K}\alpha$ radiation and a Ni filter. The samples were scanned from $2\theta = 0.5$ to 40° in steps of 0.02° . The textural characterization was achieved by using a conventional gas adsorption/desorption method, at -196°C , on a Micrometrics ASAP 2020 automatic analyzer. The specific surface area, S_{BET} , was calculated in the domain of validity of the BET equation. The pore diameter, D , have been evaluated from the nitrogen desorption branch according to the Broekhoff and de Boer method. The total pore volume, V , was determined at the end of the capillary condensation in isotherm. The mesopore volume, V_{mes} (due only to the main channels) the secondary pore volume, V_2 (microporosity and inter-mesopore connections volume), and the wall thickness, t , were evaluated thanks to the following equations [30]: $V_{\text{mes}} = (D/1.05d_0)^2 (V + 1/\rho_0)$; $V_2 = V - V_{\text{mes}}$; $t = d - 0.95D$ where ρ_0 is the density of amorphous silica (2.2) and d_0 is the cell parameter ($d_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ from XRD results). ^{29}Si MAS NMR spectra were recorded for the calcined samples at room temperature with a Varian 600 MHz WB Premium Shielded spectrometer, using 3.2 mm o.d. ZrO_2 rotors with a rotation speed of 20 kHz. A pulse width of 1 μs was used, with a recycle delay of 1 s. The number of scan was 2600, and the chemical shifts were referenced to an aqueous solution of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. ^{29}Si MAS NMR spectra were recorded with a Varian VNMRS300 spectrometer 59.6 MHz, using $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ as external reference with a 2 μs pulse width and a 60 s recycle delay. Sample spinning frequency was 6 kHz. TBM images were obtained using a JEOL 1200 EX II (120 kW) microscope. The composition of materials (dissolved in solution) was determined by elemental analysis using the inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) method, on a Perkin Elmer Optima 7000 DV apparatus.

2.3. Catalytic oligomerization

The catalytic oligomerization of ethylene was performed in both semicontinuous (batch reactor) and continuous mode (fixed-bed reactor). In the first case, the oligomerization reaction was conducted in a 0.3 L well-mixed gas-slurry autoclave. Prior to each experiment, the catalyst (powder) was pre-treated successively in



Scheme 1. General protocol for preparing Ni-AISBA-15 catalyst.

a tubular furnace (550 °C, 8 h) and in the oligomerization reactor (200 °C, 3 h) under nitrogen flow at atmospheric pressure. The reaction was performed at a constant temperature using 0.5 g of catalyst and 0.1 L of dry oxygen-free *n*-heptane as solvent, under constant stirring (1000 rpm). During the experiment, ethylene (quality N25 from Air Liquide) was continuously fed so that the total pressure was maintained constant in the reactor. After reaction, the autoclave was cooled to –20 °C, and the products were collected, weighed, and analyzed by GC on a Varian 3900 chromatograph (FID, DB-1, 60 m × 0.32 mm, 3 µm film thickness).

In flow mode, ethylene oligomerization was performed in a stainless steel fixed-bed reactor (1.45 mm) using 0.5 g catalyst (0.15–0.25 mm sieve fraction). The pressure was regulated via a back-pressure regulator, operating up to 10 MPa. Before each test, the catalyst was activated in the reactor at 550 °C under nitrogen flow for 8 h. Ethylene was supplied at various feed rates, without carrier gas. The complete reactor effluent was analyzed online by gas chromatography (Varian CP-3800, FID), using a CP-PoraQLOT Q capillary column (25 m, 0.53 mm, 20 µm) and an auto-sampling valve. Deactivation rates ($\ln h^{-1}$) were estimated from the parameter $([a_0 - a_1]/[a_0 \times 80])$ (where a_0 is the initial conversion and a_1 is the conversion after 80 h on stream).

In order to estimate the ratio between linear and branched products, the oligomers obtained in representative tests have been hydrogenated according to the method described previously [12]. The hydrogenation was performed in a batch reactor using a commercial Pd/C hydrogenation catalyst, at 100 °C and 1.5 MPa. A simplified chromatogram is obtained, and the *n*-alkanes can be easily identified.

3. Results and discussion

3.1. Material characteristics

The elemental analysis showed that the Si/Al ratio in AISBA-15 samples obtained from different synthesis batches was in the range 6–8. This ratio did not significantly change after the ionic exchange with Ni ions. The amount of nickel in Ni-AISBA-15 samples was $2.5 \pm 0.2\%$. This concentration corresponds to an exchange level of NH_4^+ ions with Ni^{2+} of about 50%. The theoretical exchange capacity was evaluated from the aluminum content in the sample by assuming that each Al atom generates a negative charge in the material. As a consequence of this partial exchange level, besides Ni sites, the catalysts exhibit Brønsted-type acidity, due to the protons formed by thermal decomposition of the unexchanged ammonium species (according to Scheme 1). Note that the acidic properties of the Ni-exchanged microporous and mesoporous catalysts were extensively investigated in some earlier works in our group by using NH_3 -TPD or/and Py-FTIR [12,14,15]. By means of IR spectroscopy of adsorbed pyridine, it has been established that the parent materials (without Ni) exhibited mainly Brønsted acid sites but also Lewis acid sites [14]. During the ion exchange with nickel, the original Brønsted acid sites were partially substituted by Ni cations which became new Lewis acid centers (according to the intense band at 1452 cm^{-1} in IR spectra). As a rule, the number of acidity sites of Ni-exchanged samples, measured by NH_3 -TPD and Py-FTIR, was barely equivalent to that of the parent material in H form while the percentage of Lewis acidity was higher.

The structural and textural characteristics of AISBA-15 and Ni-AISBA-15 (for the sample having Si/Al = 7.0, 2.6 wt% Ni) were compared with those of the parent SBA-15 silica, and the main points are discussed here below.

Small-angle XRD patterns are shown in Fig. 1. XRD patterns of SBA-15 show one intense diffraction peak d_{100} (at $2\theta = 0.93^\circ$) and

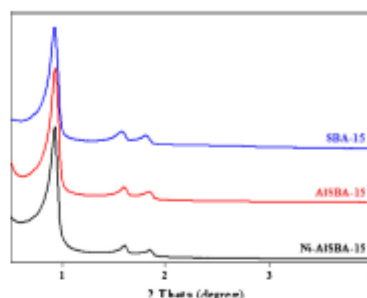


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of SBA-15 silica, AISBA-15, and Ni-AISBA-15.

two less intense diffraction peaks d_{110} (at $2\theta = 1.60^\circ$) and d_{200} (at $2\theta = 1.84^\circ$) characteristic of SBA-15 topology [20]. There was no significant change in the intensity and position of these three peaks for AISBA-15 and Ni-AISBA-15, indicating that the long range order of the mesopores was not affected after aluminization and ion exchange. Moreover, as shown in Table 1 (which summarizes the main properties of materials), the d_{100} spacing (9.5 nm) and the unit cell parameter a_0 (10.9 nm) did not change after the modifications by aluminization and ionic exchange with Ni.

The TEM images of SBA-15 and AISBA-15 samples (Fig. 2) show very well-ordered arrays of mesoporous channels, typical of the SBA-15 type materials, which is consistent with the results from XRD.

Fig. 3 shows the nitrogen sorption isotherms, and Table 1 gives detailed data about the textural properties of SBA-15, AISBA-15, and Ni-AISBA-15 materials.

All materials exhibited a type IV isotherm, with an uniform H1 hysteresis loop at a relative pressure range of 0.6–0.8, with steep adsorption/desorption branches, as usually observed for the highly ordered SBA-15 mesoporous solids having a narrow mesopore size distribution [20,23]. The isotherms depicted in Fig. 3 point to a dramatic change in the textural features of AISBA-15 (and Ni-AISBA-15) compared to the parent all silica SBA-15. These changes are quantified in Table 1 and reveal a decrease of the total pore volume and of the BET surface area associated with a decrease of the mesopore diameter and an increase of the wall thickness. A severe loss of surface area upon treatment in water of siliceous SBA-15 materials synthesized at 100–110 °C has been reported by Galarneau et al. [30], pointing to a unique behavior of this type of mesopore. By combining XRD, sorption, and hyperpolarized ^{129}Xe NMR measurements, the decrease of surface area was attributed to a loss of (ultra)microporosity and a decrease of the surface roughness by a dissolution–redeposition mechanism leading to a widening of the micropores. In the case of all silica SBA-15, the dissolution–redeposition process led to a slight increase of the diameter of the mesopores and a decrease in wall thickness, not observed in our case, probably because the effect has been compensated by the aluminization of the pore walls.

It is worth noticing that the textural properties of Ni-AISBA-15 did not change significantly compared to those of the AISBA-15 sample, indicating that the ionic exchange does not alter the textural properties.

Information about the aluminization process and the nature of the Al species were obtained from Si and Al NMR spectra. As previously reported for the siliceous materials with MCM-41 and

Table 1
Properties of parent and modified SBA-15 samples^a

Sample	d (nm)	a ₀ (nm)	D (nm)	V (mL/g)	S _{sp} (m ² /g)	V _{mes} (mL/g)	V ₂ (mL/g)	t (nm)
SBA-15	9.5	10.9	8.4	1.05	740	0.81	0.25	2.9
AlSBA-15 ^b	9.5	10.9	7.9	0.73	440	0.59	0.14	3.4
Ni-AlSBA-15 ^c	9.5	10.9	7.9	0.78	460	0.63	0.15	3.4

^a d-spacing (d), cell parameter (a) pore diameter (D), total pore volume (V), specific surface area (S_{sp}), mesoporous volume (V_{mes}), secondary porosity volume (V₂), and wall thickness (t).

^b Si/Al = 7.0 (mol/mol).

^c 2.5 wt% Ni.

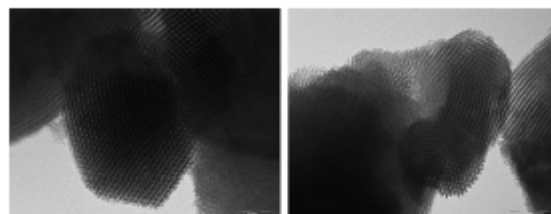


Fig. 2. TEM image of SBA-15 (left) and AlSBA-15 (right) samples.

SBA-15 topology [23,28], the silanol groups serve as main active sites for the initial alumination grafting (as shown in Scheme 1). Therefore, it can be expected that the differences between the ²⁹Si MAS NMR spectra of SBA-15 and AlSBA-15 provide valuable information about the alumination process. As shown in Fig. 4, the ²⁹Si MAS NMR spectrum of the parent SBA-15 displays a broad main signal centered at about −110 ppm which is assigned to Si(OSi)₃ units (Q⁴ sites). A weaker peak, appearing as a shoulder at about −103 ppm, can be assigned to Si(OSi)₂OH species (Q³ sites). The ²⁹Si MAS NMR spectrum of the AlSBA-15 consisted of a broad, dissymmetric signal centered at about −106 ppm, indicating that the environment of the Si atoms changed after alumination. The spectrum change suggests an increase of the contribution of Q³, and possibly Q² species, which can be assigned to Si(OSi)₂(OH) and Si(OSi)₂(OAl)₂, respectively.

Insertion of aluminum atoms in the silica network of SBA-15 was confirmed by ²⁷Al MAS NMR as shown in Fig. 5. The NMR spectrum of AlSBA-15 exhibits a single intense signal centered at

55 ppm, which is characteristic for tetrahedrally coordinated aluminum species. The width of the signal (12 ppm at half height) is indicative of distributed or distorted Al environments [31].

The ²⁷Al MAS NMR spectrum of Ni-AlSBA-15 shows a broadening of the signal at 55 ppm and the appearance of additional weak broad signals at about 0 ppm (which is associated with octahedrally coordinated aluminum species) and at 30 ppm (signal usually assigned to penta-coordinated Al [32]). This result indicates that during the ionic exchange with nickel, small amounts of extra framework aluminum species are formed. A possible explanation may be the effect of the acidity because the use of nickel nitrate during the exchange process resulted in solutions with pH of about 4.

3.2. Ethylene oligomerization

The catalytic properties of Ni-AlSBA-15 materials were evaluated in both batch and flow mode, under various conditions of temperature, pressure, and space velocity.

3.2.1. Batch mode

Ni-AlSBA-15 fresh samples were used as catalysts in ethylene oligomerization tests performed using n-heptane as a solvent, at 150 °C, under 3.5 MPa of ethylene. The reaction was run for 60 min. As a general rule, under these mild conditions, the catalysts were highly active and selective. Thus, for tests performed with catalysts prepared from different synthesis batches (according to the protocol described in the experimental part), the productivities (estimated by weighting the reaction mixture) were between 155 and 175 kg_{oligomers}/kg_{catalyst} h^{−1}. It is important to point out that these are the highest yields ever reported in the literature with Ni-based heterogeneous catalysts without using alkylaluminum cocatalysts.

Table 2 summarizes the average catalytic activity and the oligomer distributions per number of carbon atoms for two selected tests. For comparison, results previously obtained under similar conditions, over 2 wt% Ni-AlMCM-41 mesoporous catalysts (pore diameter of 3.5 and 10 nm) are included in Table 2. These data show that the Ni-AlSBA-15 catalysts are slightly superior in terms

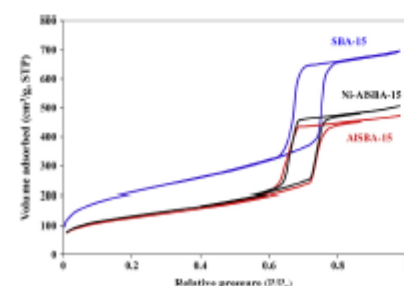
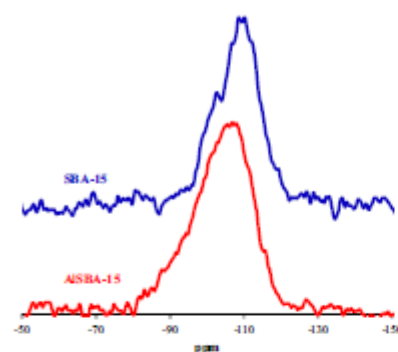


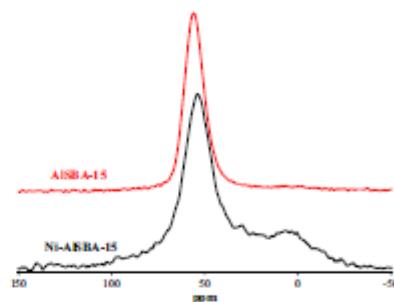
Fig. 3. Nitrogen physisorption isotherms of SBA-15 silica, AlSBA-15, and Ni-AlSBA-15.

Fig. 4. ^{29}Si MAS NMR of SBA-15 and AISBA-15.

of average productivity (per weight of catalyst) compared to Ni-AMCM-41 catalysts. The difference is even more significant when comparing the productivities obtained per unit of surface area of catalyst. As shown in Table 2, the turnover frequencies (TOF, expressed as number of molecules of ethylene transformed by nickel site per hour) were slightly lower with Ni-SBA-15 compared to Ni-AMCM-41, though still remarkably high. To estimate the TOF values, each Ni ion introduced to the silica-alumina support was considered as a single active site.

It is important to note that the high TOF values exhibited by the Ni-exchanged mesoporous materials were often comparable with those obtained in the ethylene oligomerization processes catalyzed by Ni^{2+} -based complexes (Table 3). Exception is the very high turnover frequencies (up to $498,000 \text{ h}^{-1}$) reported by Kemagoret et al. [40] for the initial stage of the dimerization reaction of ethylene in the presence of $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ catalyst and chondiolylaluminum/ SiO_2 cocatalyst.

Concerning the oligomers, they consisted of C4, C6, C8, and C10 olefins, with small amounts of C12 olefins. Only traces of alkanes and odd carbon number alkenes were identified, indicating that the hydrogen transfer or the acid-catalyzed cracking reactions are not occurring to a significant level. As shown in Table 2, C4 and C6 olefins were the main products. The isomer distribution for these olefins is included in Table 4. C4 fraction is exclusively linear (no *iso*-butene detected) and 2-butene predominated as compared with 1-butene among C4 isomers. The linear hexenes (~75%) also predominated as compared with other ethylene oligomers. A drastic decrease in the amount of linear isomers (<25%) was observed in the case of C8+ oligomers.

Fig. 5. ^{27}Al MAS NMR of AISBA-15 and Ni-AISBA-15.

These results could be explained taking into account some mechanistic considerations related to the oligomerization process catalyzed by a bifunctional nickel-acid catalyst. Ethylene oligomerization is efficiently catalyzed with transition metal complexes, and many mechanistic aspects are available for these processes. Generally, the oligomers can be formed by insertion of ethylene into a metal-alkyl (Cossee-Arlman-type mechanism) [41,42] or metal-hydrogen bond [43]. A cocatalyst is required for generating the metal-active species.

Such a growth mechanism seems unlikely for the oligomerization of ethylene catalyzed by nickel ions dispersed on inorganic supports because neither metal-alkyl nor metal hydride species are initially formed on these materials in the absence of cocatalysts. Note that only few mechanistic details are available in the literature for these catalytic systems. In two interesting studies published in the 80s [9,44], the French researchers showed that it is possible to produce supported Ni^{2+} ions on zeolites and SiO_2 . The coordination of the Ni^{2+} surface species is similar to that observed in the coordination chemistry. Thus, the dispersed nickel ions can reversibly bind ligands (L) such as C_2H_4 , C_3H_6 , CO, phosphines, or surface oxide ions O^{2-} leading to various $\text{Ni}(\text{L})_x$ species. The growth oligomerization mechanism involves metallacyclopentane intermediate resulting from a concerted coupling of two olefin molecules on each Ni^{2+} center. Such a mechanism has also been suggested for the ethylene dimerization over nickel phosphines [45,46]. For example, Kemagoret et al. proposed a metallacyclic intermediate to explain the formation of branched hexenes, such as 2-ethyl-1-butene [46]. As shown in Table 4, 3-methyl-2-pentene (which results most probably from 2-ethyl-1-butene by double-bond isomerization) is a very important C6 isomer. Other metal centers (Ti, Ta, and Cr) are even more efficient to generate

Table 2
Catalytic behavior of Ni-based catalysts for ethylene oligomerization. Conditions: 150 °C, 3.5 MPa, and reaction time 1 h.

Catalyst	Si (wt%)	Ni (wt%)	Al^a (g/g)	Al^b (g/h m ²)	TOF (h ⁻¹)	Selectivity to (wt%)			
						C4	C6	C8	C10+
Ni-AISBA-15 ^c (Test-1)	7.0	2.6	175	0.380	14,200	40.6	37.3	14.8	7.3
Ni-AISBA-15 ^c (Test-2)	6.0	2.7	160	0.365	13,800	43.8	34.7	13.2	8.4
Ni-AMCM-41 (3.5 nm) ^d	~9	2.0	150	0.233	15,720	45	33	15	7
Ni-AMCM-41 (3.0 nm) ^d	~9	2.0	158	0.209	16,560	40	33	16	11

^a Sample from two synthetic batches carried out under similar conditions (as described in the experimental part).

^b Ref. [17].

^c Average productivity (g oligomer)/(g catalyst) h.

^d Average productivity (g oligomer)/(m² catalyst) h.

Table 3
Catalytic performance in ethylene oligomerization of N^+ complexes with different ligands.

Ligand	Cocatalyst	TOF (h^{-1})	Ref.
α -(Diphenylphosphino)benzoic acid	–	6500	[33]
Aryl- α -benzimid α -diimines	Modified MAO	53,000–110,000	[34]
2-Pyridyl α -benzimid 1, 10-phenanthroline derivatives	MAO	1300–6900	[35]
N-(2-Dimethylphosphino)ethylene-N-(1-pyridine-2-ethyl)-amine	MAO	9500	[36]
2-(Diisopropylphosphino)ethyl-1-pyridine	MAO	9000	[36]
Modified α -vinylketone	MAO	26,000–41,300	[37]
α -Diimines	MAO	17,400–69,100	[38]
Phosphorimidate	MAO or AlEtCl ₂	7000–61,000	[8]
β -Diimine(SiO ₂)	EAC ^a	1800–13,800	[39]
PIBs ₂	DEAC ^b SiO ₂	up to 498,000 ^c	[40]

^a MAO = methylaluminoxane.

^b Ethylaluminum sesquichloride.

^c Chloroethylaluminum.

^d Based on the initial reaction rate.

Table 4
C4 and C5 isomers over Ni-NSBA-15. Conditions: 150 °C, 3.5 MPa, and reaction time 1 h.

	C4 (mol%)			C5 (mol%)					
Test-1	16.8	48.3	34.9	3.7	4.6	10.5	32.1	12.1	12.3
Test-2	24.3	43.9	31.8	4.7	6.2	11.6	31.7	12.1	12.0

metallacycle intermediates in the oligomerization reaction [47–49]. Based on these data, to explain the results obtained on Ni-NSBA-15 catalysts, we propose the mechanisms shown in Scheme 2 (for the formation of the linear dimers and trimers) and Scheme 3 (for the formation of branched hexene). As shown in Scheme 2, two molecules of coordinated ethylene at a nickel ion react by oxidative coupling to form a metallacyclopentane intermediate, which then liberates 1-butene by β -hydride transfer [8]. Insertion of a third molecule of ethylene leads to a metallacycloheptane species, which can release 1-hexene, regenerating the catalytic site.

When the desorbed 1-butene and 1-hexene migrate on an acid site, they are easily converted to internal double-bond olefins. Note that double-bond shift in alkenes is an extremely facile reaction, exhibiting turnover frequencies up to $10^7 s^{-1}$ in heterogeneous acid catalysis [50]. Hartmann et al. [51] showed that the isomerization of 1-butene to *cis*-2-butene and *trans*-2-butene can be efficiently catalyzed by Al-MCM-41 materials.

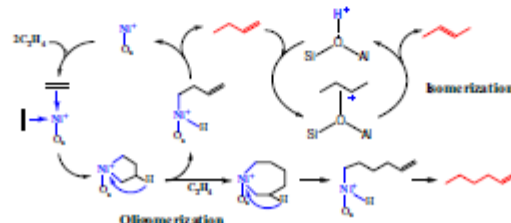
To explain the formation of 3-methyl-2-pentene, it is reasonable to consider that 1-butenes and ethylene can also react on a Ni^+ site, via a nyl metallacyclopentane intermediate (Scheme 3) [46]. The primary olefin is 2-ethyl-1-butene, which will be converted into 3-methyl-2-pentene on an acid site.

As concerns the C8+ olefins, they result most probably from the codimerization reactions involving the C4 and C5 olefins [1,12,17]. It is well known that such reactions occur via a cationic mechanism on the acid sites and lead to branched olefins.

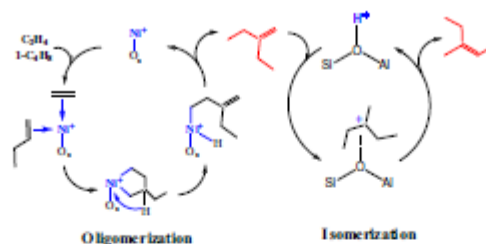
3.2.2. Flow mode

In order to evaluate the catalytic behavior under various reaction conditions and to measure the deactivation rate of the Ni-NSBA-15 catalyst, the ethylene oligomerization was carried out in flow mode, in a fixed-bed dynamic reactor, using ethylene without inert carrier gas. The reaction was conducted at various conditions: $T = 50$ – 300 °C, $p = 1.0$ – 4.0 MPa, and mass hourly space velocity (WHSV) = 10 – $175 h^{-1}$. In the whole range of reaction conditions tested, butenes, hexenes, and octenes are the major products and only less than 5% of olefins having more than 10 carbon atoms (C10+) are formed. In several tests, propene and pentene (<1%) were identified in the product mixture. In the C4 fraction, the only detected molecules are the three *n*-butene isomers: 1-C4, *trans*-, and *cis*-2-C4.

3.2.2.1. Effect of the temperature. As shown in Fig. 6, the catalytic activity of Ni-NSBA-15 strongly increases, from 14 to about 90%



Scheme 2. Proposed catalytic cycles for linear ethylene oligomerization involving Ni^+ and H^+ as active sites on Ni-NSBA-15 catalyst (SiO_2^- = surface oxide ions).



Scheme 3. Proposed catalytic cycles for the formation of 3-methyl-2-butene involving Ni^0 and Ni^{I} as active sites on Ni-AISBA-15 catalyst (O_2^- = surface oxide ions).

ethylene conversion, as the reaction temperature is increased from 50 to 150 °C. After that, the ethylene conversion increases slowly to reach 99% at 300 °C. Additionally, the contribution of the temperature was evident from the changes in the distribution of oligomers and the isomers inside each Cn olefin group of products. Thus, at low temperature, C4 is the major oligomerization product, while at higher temperature, the oligomerization was directed toward the formation of C5 and C8 olefins. Among the butenes, in the temperature range of 50–150 °C, 1-C4 decreased from 77 to 16%, while *trans*-2-C4 and *cis*-2-C4 increased from 11% to 37%, and from 12% to 47%, respectively. These results support the reaction pathway displayed in Scheme 2.

3.2.2.2. Effect of the residence time. The effect of this parameter was evaluated for oligomerization tests carried out at 150 °C and 3.0 MPa of ethylene, in the range of WHSV between 10 and 17.5 h⁻¹. As expected, the ethylene conversion decreased with increasing WHSV (Table 5). The specific oligomerization activity, which corresponds to the number of mmoles of ethylene converted per gram of catalyst and per hour, slightly decreased at higher WHSV values. Additionally, the oligomer distribution shifted to lighter products as the WHSV increased: the fraction of C4 increased from 45% to 70%, while that of C5 and C8 decreased from 31% to 18%, and from 19% to 9%, respectively. Concerning the C4 fraction, higher WHSV resulted in a higher selectivity for 1-butene, confirming that 1-butene is among the initial products of ethylene

oligomerization and that its acid-catalyzed isomerization to 2-butene becomes prominent when the residence time increases.

3.2.2.3. Effect of the pressure. As can be seen in Table 5, the effect of the ethylene pressure in reactor is analogous to that observed for the temperature: the ethylene conversion and the amount of higher olefins (C5+) increased with increasing ethylene pressure from 1 to 4 MPa. The specific activity strongly increased, from 214 to 336 mmol/g_{cat}h⁻¹ in this range of pressure. Only a slight effect of the pressure on the C4 isomers was observed.

In short, we can state that the reaction conditions have a decisive influence on the catalyst activity and the oligomer distribution. The increase of temperature, residence time, and pressure resulted in an increase of the ethylene conversion. At the same time, the C4/C5+ olefin ratio decreases and the double-bond isomerization within the butene fraction is intensified when the parameter values increased.

To gain insight into the catalyst stability (deactivation is a major drawback in heterogeneous processes), a long-term experiment, over 80 h on stream, was carried out on 0.5 g of Ni-AISBA-15. Taking into account the results discussed above, the following parameters were chosen as standard ones for conducting this part of the study: 150 °C, 3.0 MPa of ethylene, and WHSV = 10 h⁻¹. The product mixture has been analyzed chromatographically every hour of reaction. It is evident from Fig. 7 that no prohibitive deactivation of catalyst is observed. Indeed, during this long period, the catalyst activity declined smoothly, with a deactivation rate of $1.6 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$. Additionally, the composition of different products, consisting of about 45% C4, 31% C5, 20% C8, and 4% C10+, did not notably change. The average composition of butenes consisted of 17% 1-C4, 38% *trans*-2-C4, and 45% *cis*-2-C4, and the composition of hexenes was similar to that obtained in batch mode (see Table 4).

The catalytic behavior of Ni-AISBA-15 materials was compared to that exhibited by representative Ni-based catalysts, such as Ni-MCM-41 (pore size of 3.5 nm) [52], Ni-silica-alumina (mean pore size of 3.4 nm) [53], and Ni-Y (pore diameter about 1 nm) [16]. Data plotted in Fig. 8 show that the deactivation profiles strongly depend on the catalyst nature and that Ni-AISBA-15 (deactivation rate $1.6 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$) is by far the most stable catalyst compared, for instance, to Ni-MCM-41 (deactivation rate $6.2 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$) or Ni-Y (deactivation rate $8.6 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$). The stability of the activity of the Ni-AISBA-15 catalyst can be related to the SBA-15 topology where the large interconnected mesopores facilitate the diffusion of the products, particularly the bulkier ones, and results in a lower deactivation rate of these catalysts.

The efficiency of a regeneration process was evaluated on the used Ni-AISBA-15. It consists of calcination at 550 °C for 8 h with

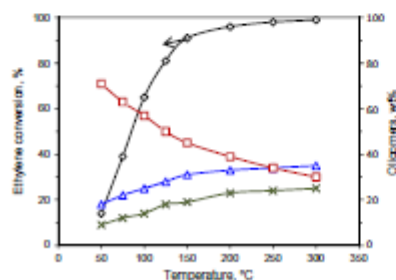
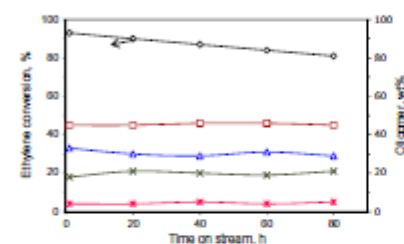
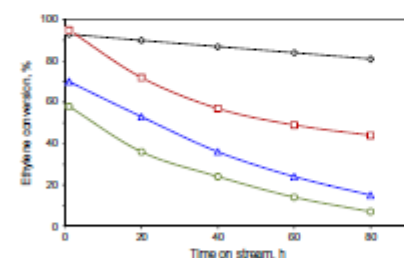


Fig. 6. Ethylene conversion and oligomer distribution at various temperatures: (O) % ethylene conversion, (□) % C4, (Δ) % C5, and (x) C8. Conditions: 3.0 MPa of ethylene, and WHSV = 10 h⁻¹.

Table 5

Effect of the residence time and the pressure on the ethylene conversion and oligomer distribution. Conditions: 150 °C, reaction time 1 h, and 0.5 g of fresh Ni-AISBA-15 catalyst.

Pressure (MPa)	WHSV (h ⁻¹)	Conv. (%)	Activity ^a (mmol g _{Ni} ⁻¹ h ⁻¹)	Olefins (wt%)				Isomers C4 (mol%)		
				C4	C5	C6	C10+	1-C4	trans-2-C4	cis-2-C4
3	17.5	49	309	70	18	9	3	3.6	32	32
3	15.0	58	312	61	23	12	4	3.1	34	35
3	12.5	71	317	55	26	15	4	2.5	36	39
3	10.0	91	325	45	31	19	5	1.7	38	45
1	10.0	60	214	77	17	4	2	1.8	40	42
1	10.0	86	307	59	25	13	4	1.6	39	45
4	10.0	94	336	41	33	21	5	1.5	36	49

^a Specific oligomerization activity.Fig. 7. Ethylene conversion and product spectrum vs. time on stream. (○) Ni ethylene conversion, (□) 1-C4, (△) 3-C5, (x) C10+. Conditions: 150 °C, 3.0 MPa of ethylene, and WHSV = 10 h⁻¹.Fig. 8. Activity profiles in the ethylene oligomerization for various Ni-containing materials. (○) Ni-AISBA-15: 2.5 wt% Ni, 150 °C, 3.0 MPa, and WHSV = 10 h⁻¹ (this study); (□) Ni-MCM-41: 0.5 wt% Ni, 150 °C, 3.5 MPa, and WHSV = 25 h⁻¹ [52]; (△) Ni-SBA-15: 0.33 wt% Ni, 300 °C, 1.1 MPa, and WHSV = 2 h⁻¹ [53]; (x) Ni-B: 1.13 wt% Ni, 130 °C, 3.5 MPa, and WHSV = 25 h⁻¹ [16].

a mixture air–nitrogen (25v/75v) in the reactor. The regenerated catalyst exhibited catalytic properties (activity and product distribution) in all points similar to those of the original catalyst.

4. Conclusions

In this study, we showed that Ni-exchanged AISBA-15 mesoporous catalysts can be successfully prepared by post-synthesis aluminization at room temperature with sodium aluminate. These materials, with carefully controlled pore size ($d = 7.9$ nm) and distribution of the aluminum/nickel sites, were excellent catalysts for ethylene oligomerization performed in both batch and flow mode.

Thus, with Ni-AISBA-15, productivities up to 175 g of oligomers per gram of catalyst per hour were obtained in batch mode, even at low reaction temperatures. This productivity is the highest one ever reported in the literature with Ni-based microporous and mesoporous catalysts without using allylaluminum cocatalysts. Additionally, using a fixed-bed flow reactor, the catalysts showed very high stability of the activity with time on stream. A reaction temperature of 150 °C, a pressure of 3.0 MPa, and a WHSV of 10 h⁻¹ correspond to the optimal conditions for ethylene oligomerization in continuous flow mode.

The remarkable activity of these catalysts can be attributed to their network of interconnected mesopores which are large enough to allow the free diffusion of products, which results in a lower deactivation rate.

The results obtained in this study confirm the existence of two types of mechanisms which contribute to the conversion of ethylene into C4–C10 olefins on Ni-AISBA-15 catalysts: one mechanism is based on coordination chemistry on nickel sites (to form 1-C4 and 1-C5 olefins from ethylene) while the second one is based on acid catalysis (isomerization and co-oligomerization reactions), leading to the formation of octenes or higher olefins.

References

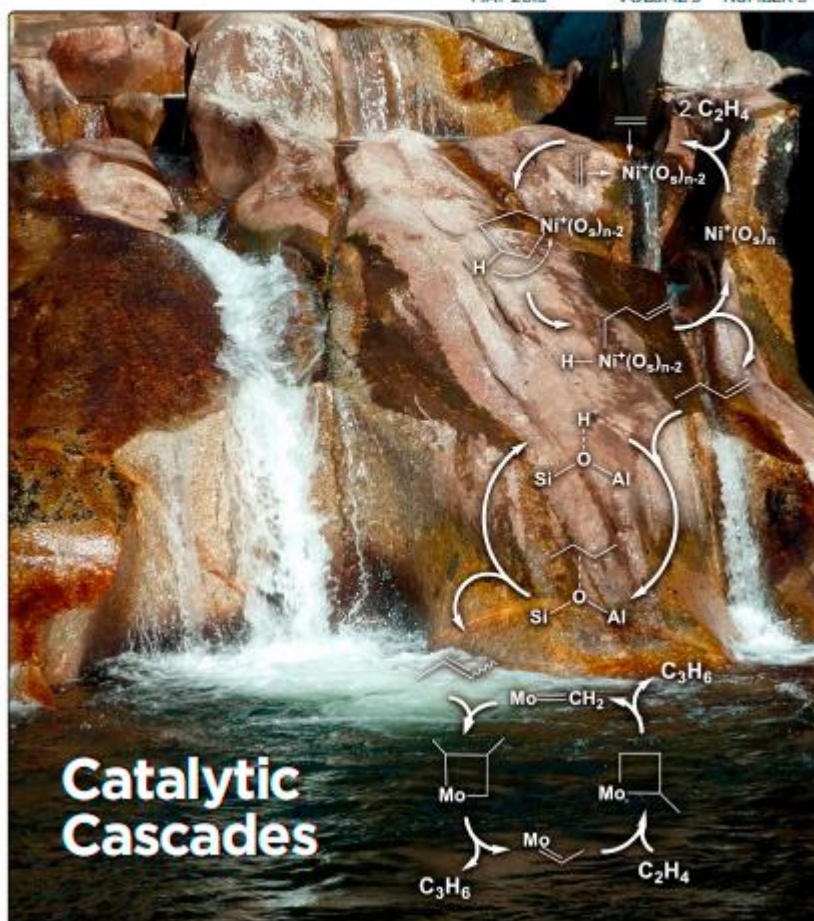
- [1] A. Finelli, F. Fajula, V. Hulea, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 2412–2426.
- [2] M. Stöckel, *Microporous Mesoporous Mater.* 29 (1999) 3–48.
- [3] J.F. Haw, W. Song, D.M. Marcus, J.B. Nicholas, *Acc. Chem. Res.* 36 (2003) 317–326.
- [4] A.M. Al-Jarrah, J.A. Asabrawi, M.A.B. Siddiqui, A.M. Alotaibi, A.W. Al-Ghoul, *Catal. Today* 14 (1992) 1–122.
- [5] D. Vogt, in: B. Cornils, W.A. Herrmann (Eds.), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, 2002, pp. 240–253.
- [6] M. Hartman, L. Kavan, *Chem. Rev.* 99 (1999) 635–653.
- [7] S. Wang, W.H. Sun, C. Redshaw, *J. Organomet. Chem.* 751 (2014) 717–741.
- [8] E. Spiller, P. B. Zaccaria, L. Sacconi, *Acc. Chem. Res.* 38 (2005) 784–793.
- [9] L. Bonaventura, D. Olmieri, M. Che, *J. Mol. Catal.* 21 (1983) 415–430.
- [10] Q. Zhang, M. Katscheva, L.G. Della Lora, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 3433–3438.
- [11] M.D. Hryden, C.P. Nicolalde, M.S. Scammell, *J. Catal.* 197 (2001) 49–57.
- [12] V. Hulea, F. Fajula, *J. Catal.* 225 (2004) 213–222.
- [13] M. Tanaka, A. Hoshino, Y. Kuroda, M. Iwamoto, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 5054–5072.
- [14] M. Lallemand, A. Finelli, F. Fajula, V. Hulea, *Appl. Catal. A: Gen.* 301 (2006) 196–201.
- [15] M. Lallemand, O.A. Russo, E. Dumitriu, A. Finelli, F. Fajula, V. Hulea, *Appl. Catal. A: Gen.* 338 (2008) 37–43.
- [16] J. Hawling, A. Van Der Beek, M. De Rudder, *Appl. Catal.* 42 (1988) 325–336.
- [17] A. Iacariello, J. Robin, D. Swierczynski, A. Finelli, F. Fajula, F. Lodi, V. Hulea, *ChemSusChem* 5 (2012) 1767–1782.
- [18] M. Lallemand, A. Finelli, F. Fajula, V. Hulea, *Surf. Sci. Catal.* 179 (2007) 1803–1808.
- [19] M. Lallemand, A. Finelli, F. Fajula, V. Hulea, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 20360–20364.
- [20] D. Zhao, J. Feng, Q. Han, N. Melosh, C.H. Fredrickson, B.E. Chornet, C.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548–552.
- [21] A. Calabrese, H. Carmona, F. Di Renzo, R. Rizzo, M. Choi, F. Fajula, *New J. Chem.* 27 (2003) 73–79.
- [22] Y. Yu, A. Gilman, J.L. Bonardet, N. Melosh, J.B. D'Epinois, J. Raimond, *Chem. Commun.* (1999) 1967–1968.

- [23] Z. Luan, M. Hartmann, Q. Zhao, W. Zhou, L. Kevan, *Chem. Mater.* 11 (1999) 1621–1627.
- [24] S. Samir, Y. Oumi, T. Uozumi, T. Sato, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1111–1115.
- [25] J. Li, J.A. DiVinci, G.E. Madec, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 17093–17101.
- [26] A. Kermagoret, R.N. Kerber, M.P. Conley, E. Calles, P. Florian, D. Maunier, C. Copéret, E. Delberg, X. Rozanska, P. Sautet, *Dalton Trans.* 42 (2013) 12681–12687.
- [27] H.M. Kuo, C.C. Ting, S.W. Chao, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 235 (2005) 200–208.
- [28] H. Hamdan, S. Endrey, H. He, M. Naeem, M. Mohit, J. Kinnowalt, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 2311–2316.
- [29] S. Gu, L. Shi, H. Zhang, N. Zhang, X. Yi, A. Zhang, X. Li, *Micro porous Mesoporous Mater.* 184 (2014) 151–161.
- [30] A. Calameau, M. Nader, F. Quenecq, F. Di Renzo, A. Carlier, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 8268–8277.
- [31] L. Alvarado Pardo, T. Wöhr, P. Vek, L. Wilfert, F.T. Edelmann, C. Harms, A. Seidel-Morgenstern, *J. Catal.* 305 (2013) 154–168.
- [32] H. Kozlowski, G. Sacht, B. Parlier, W. Sosnk, R. Bricelj, *Appl. Catal. A: Gen.* 184 (1999) 49–60.
- [33] M. Prusker, W. Kaim, *Organometallics* 2 (1983) 594–597.
- [34] C.M. Kilian, L.K. Johnson, M. Brookhart, *Organometallics* 16 (1997) 2005–2007.
- [35] Y. Yang, P. Yang, C. Zhang, G. Li, X.J. Yang, B. Wu, C. Janiak, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 296 (2008) 9–17.
- [36] M.E. Buhay, C. Billi, O. Walter, M. Döring, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 229 (2005) 177–181.
- [37] C. Carlier, M. Marchionni, A.M. Rappelli, G. Strona, *Appl. Catal. A: Gen.* 206 (2001) 1–12.
- [38] M. Haddad, W. Miller, H.G. Alt, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 197 (2003) 1–13.
- [39] E. Rossetto, M. Casella, D. Thümler, R.F. de Souza, K. Bernardo-Garcia, *Appl. Catal. A: Gen.* 454 (2013) 152–159.
- [40] A. Kermagoret, R.N. Kerber, M.P. Conley, E. Calles, P. Florian, D. Maunier, E. Delberg, X. Rozanska, C. Copéret, P. Sautet, *J. Catal.* 313 (2014) 46–54.
- [41] P. Calles, *J. Catal.* 3 (1964) 93–98.
- [42] E.J. Arimón, P. Calles, *J. Catal.* 3 (1964) 99–104.
- [43] J.J. Brunet, A. Sivade, I. Titcherston, *J. Mol. Catal.* 50 (1988) 291–302.
- [44] F.X. Cai, C. Lepetit, M. Kermagoret, D. Olivier, *J. Mol. Catal.* 43 (1987) 93–116.
- [45] R.H. Grubbs, A. Miyashita, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7416–7418.
- [46] A. Kermagoret, P. Beaumont, *Organometallics* 27 (2008) 88–99.
- [47] J.D. Bellman, G.A. Rappaport, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5099–5101.
- [48] J.R. Briggs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1989) 674–675.
- [49] D.S. McGovern, *Chem. Rev.* 111 (2011) 2321–2341.
- [50] W.D. Yang, R.M. Lye, P. B. Wink, *Nature* 309 (1984) 589–591.
- [51] M. Hartmann, A. Pöppel, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 9906–9910.
- [52] M. Lallemand, *PhD Thesis*, 2007, Université de Montpellier 2, France.
- [53] R.L. Espinoza, C.P. Nicolaidis, C.J. Korf, R. Soff, *Appl. Catal.* 31 (1987) 259–266.

ACS Catalysis

MAY 2015

VOLUME 5 NUMBER 5



ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

www.acs.org

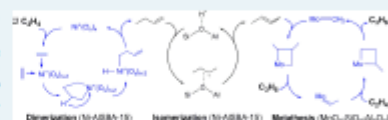
Ethylene to Propylene by One-Pot Catalytic Cascade Reactions

Radu Dorin Andrei,^{1,2} Marcel Ionel Popa,² François Fajula,³ Claudia Cammarano,³ Atheer Al Khudhair,³ Karim Bouchmella,³ P. Hubert Mutin,³ and Vasile Hulea^{1*}¹Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253, CNRS-UMI 2-ENSCM-UMI, 8 rue de l'École Normale, 34296 Montpellier Cedex 5, France²Faculty of Chemical Engineering and Environment Protection, Technical University of Iasi, 71 D. Mangeron Avenue, 700030, Iasi, Romania

Supporting Information

ABSTRACT: An original method for converting ethylene to propylene involving cascade oligomerization/isomerization/metathesis reactions over two robust and highly active heterogeneous catalysts is investigated. In a single flow reactor and under identical conditions, ethylene was first selectively dimerized/isomerized over Ni-SBA-15 catalyst to form 2-butenes, which reacted then with the excess of ethylene over $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ to produce propylene. At 80 °C and 3 MPa, specific activities up to 48 mmol of propylene per gram of catalyst per hour were obtained.

KEYWORDS: tandem catalysis, heterogeneous catalysis, oligomerization, metathesis, Al-SBA-15, nonhydrolytic sol-gel



Discovered in 1955, olefin metathesis has become one of the most important reactions for producing various chemicals in both petrochemistry and organic synthesis areas.^{1–4} In 1964, the first process involving metathesis (Tiolefin process) was developed by Phillips Petroleum for converting propylene into highly demanded ethylene and 2-butene.⁵ Metathesis is a reversible reaction, and as the demand for polymer-grade propylene grew after the 1970s, metathesis was used in the Olefin Conversion Technology (OCT) licensed by ABB Lummus to produce propylene by conversion of an equimolar mixture of ethylene and butene over a supported W catalyst. Since then, a number of technologies based on OCT and W-, Re-, and Mo-based catalysts have been developed by other companies, such as BASF and Atofina, Mitsui Chemicals, BP Chemical, Sinopec Shanghai Petrochemical Process.^{6,8}

A higher growth rate in the demand for propylene compared to ethylene during the past decade and the need to develop sustainable feedstocks stimulated the interest for the conversion of ethylene to propylene without any addition of other hydrocarbons. Ethylene is usually produced from crude oil derivatives (via steam thermal cracking), but alternative methods involving natural gas (via zeolite-catalyzed methanol-to-olefin process) or biobutanol conversion into ethylene, are very promising also. Several catalytic systems and strategies were proposed for the propylene production using only ethylene as a raw material. Lyondell Petrochemical Co. developed in the 1980s a two-step process for the production of propylene, using the ethylene from ethane-cracking technology. First, using a homogeneous nickel catalyst, part of the ethylene is dimerized to 2-butene, which is reacted in a second step with the rest of the ethylene over a W/SiO₂ catalyst

to produce propylene.⁹ Pilai et al.⁷ reported the 2-step conversion of ethylene to propylene in a batch reactor by sequential use of homogeneous catalysts, $\text{Ni}(\text{acac})_3\text{-Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ as a dimerization-isomerization catalyst, and $\text{WCl}_6\text{-Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ as a metathesis catalyst.

Several works have been reported on the direct conversion of ethylene to propylene in a continuous, one-pot process, while avoiding the use of homogeneous catalysts. Thus, the direct conversion of ethylene to propylene over zeolites⁸ or SAPO⁹ catalysts at temperatures higher than 400 °C has been explored, but these catalysts showed a severe deactivation with time on stream. Iwamoto and co-workers¹⁰ and more recently Seidel-Morgenstern et al.^{11,12} and Henrichsen et al.¹³ reported that nickel-loaded mesoporous materials catalyzed the conversion of ethylene to propylene, but only at temperatures higher than 350 °C. The catalytic tests were carried out at very low reactant feed rate (0.1–0.2 $\text{L}_{\text{C}_{2\text{H}_4}}\text{h}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) and the yield of propylene was about 30%. Basset and co-workers¹⁴ reported the direct transformation of ethylene to propylene over tungsten hydride supported on γ -alumina. At 150 °C and at a volume hourly space velocity of 260 h^{-1} , the selectivity to propylene was higher than 95%, but the ethylene conversion dropped rapidly from 40% to 10% over the first hours on stream.

Recently, Li et al.¹⁵ reported that a dual site bimetallic catalyst, $\text{NiSO}_4/\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, prepared by coprecipitation, catalyzed the direct conversion of ethylene to propylene under mild reaction conditions (50 °C, 1 atm, GHSV of 2,682 h^{-1}). The two catalyst functions worked independently for

Received: February 20, 2015

Revised: March 26, 2015

dimerization (NiSO_4) and metathesis (Re_2O_7). However, the yield for propylene was lower than 30%, and the catalytic system rapidly deactivated.

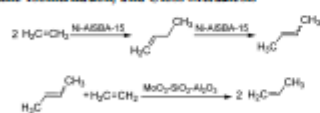
Rather than using a single, multifunctional catalyst, an option could be to use two (or more) distinct heterogeneous catalysts in a single reactor. This would offer increased control and allow using robust existing catalysts. However, there is no example of such a tandem catalyst coupling ethylene dimerization, butene isomerization, and metathesis to produce propylene, although several tandem reactions involving metathesis have been described.¹⁴

During the past decade, our institute has been working extensively for developing highly active and selective M^{2+} -based ordered mesoporous catalysts (Ni-AMCM-41, Ni-AMCM-48, and Ni-ASBA-15) for the ethylene oligomerization.^{17–20} In particular, Ni-ASBA-15 catalysts exhibited outstanding productivity and stability in the ethylene conversion to C₄–C₁₀ olefins (up to 175 g of oligomers per g of catalyst per hour at 150 °C and 3.5 MPa).²⁰ By choosing the reaction mode and parameters, the conversion of ethylene could be selectively directed to butenes or larger olefins.

In parallel, we have been developing in our institute an innovative nonhydrolytic sol–gel route²¹ for preparing mesoporous mixed oxides catalysts.²² The MoO_3 – SiO_2 – Al_2O_3 mixed oxides prepared by this route exhibited high specific surface areas, large disordered mesopores, and highly dispersed surface molybdenum species. They were found to be highly active and selective catalysts in the self-metathesis of propylene at low temperature.^{23,24}

In this context, the objective of this study was to investigate the conversion in a single flow reactor of ethylene to propylene under mild conditions, using two robust inorganic heterogeneous catalysts (Ni-ASBA-15 and MoO_3 – SiO_2 – Al_2O_3) through tandem dimerization, isomerization, and metathesis reactions (Scheme 1). Note that both catalysts are stable in air and that no special precautions are needed for their storage and handling.

Scheme 1. Reaction Sequence: Ethylene Dimerization, Butene Isomerization, and Cross-Metathesis



The dimerization/isomerization catalyst, Ni-ASBA-15, was prepared by grafting a SBA-15 silica support with sodium aluminate (NaAlO_2), followed by cation exchange, first with NH_4^+ then with Ni^{2+} . The exchanged sample was dried and then calcined for 5 h at 550 °C.²⁰ The metathesis catalyst, MoO_3 – SiO_2 – Al_2O_3 , was prepared by a one-step nonhydrolytic sol–gel method involving the reaction of chloride precursors (MoCl_5 , SiCl_4 , AlCl_3) with diisopropyl ether at 110 °C in an autoclave. The gel was dried by evaporation and calcined at 500 °C for 5 h.²⁵ The composition of the catalysts and their main textural characteristics are summarized in Table 1.

Ni-ASBA-15 had a Si/Al ratio of 7.0 and a Ni content of 2.6 wt %. The corresponding Ni/Al ratio is 0.25, indicating an exchange level of NH_4^+ ions with Ni^{2+} of about 50%. As a consequence of this partial exchange level, Ni-ASBA-15

Table 1. Composition and Texture of the Catalysts^a

catalyst	Si/Al mol/mol	Mo wt %	T_p nm	V_p mL/g	S_{BET} m ² /g
Ni-ASBA-15	7.0	2.6	7.6	0.75	450
MoO_3 – SiO_2 – Al_2O_3	14.4	6.5	8.1	1.12	540

^aMe = Ni or Mo, BJH average pore diameter (D_p), total pore volume (V_p), specific surface area (S_{BET}).

contains Brønsted-type acidic sites, as ASBA-15 materials,²⁰ MoO_3 – SiO_2 – Al_2O_3 had a Si/Al ratio of 14.4, and a Mo content of 6.5 wt % (0.75 Mo per nm²), corresponding to a MoO_3 loading of 9.7 wt %. Both catalysts were mesoporous (Figure 1), with high specific surface areas and large mesopores.

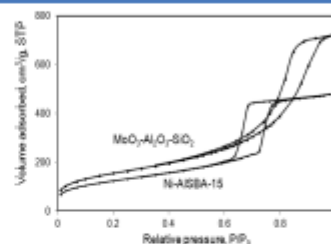


Figure 1. Nitrogen physisorption isotherms of Ni-ASBA-15 and MoO_3 – SiO_2 – Al_2O_3 catalysts.

Large pore sizes are needed for ethylene oligomerization: microporous catalysts such as Ni-exchanged zeolites rapidly deactivate due to the blocking of micropores by heavy products.

The XRD pattern of Ni-ASBA-15 and of the starting SBA-15 material were similar (Figure S1), indicating that the long-range ordering of the pores was maintained after aluminization and ion exchange.²⁰ On the other hand, MoO_3 – SiO_2 – Al_2O_3 was amorphous to XRD, confirming the absence of crystalline MoO_3 , whereas the sorption isotherm ruled out any long-range ordering of the mesoporosity.²⁴

In a recent study,²⁰ we showed that Ni-ASBA-15 was a highly active and stable catalyst for the ethylene oligomerization carried out in flow mode, under various conditions: $T = 50$ – 150 °C, $p = 1.0$ – 4.0 MPa, and mass hourly space velocity (WHSV) = 10 – 17.5 h^{−1}. Butenes, hexenes, and octenes were the major products. The reaction conditions had a decisive influence on the ethylene conversion and the oligomer distribution. The increase of temperature, residence time, and pressure resulted in an increase of the ethylene conversion, a decrease of the selectivity to butenes, and an increase of the double bond isomerization within the butene fraction. MoO_3 – SiO_2 – Al_2O_3 mixed oxides were found highly active in the metathesis of propene²⁵ as well as in the metathesis of ethylene and butene²³ at 40 °C, with specific activities of about 45 mmol g^{−1} h^{−1} for a catalyst with a Si/Al ratio of 8.14 and a Mo loading of 12.5 wt %.

In order to produce propylene from ethylene (according to Scheme 1), two consecutive catalyst beds consisting of Ni-ASBA-15 and MoO_3 – SiO_2 – Al_2O_3 , respectively, were placed in the reactor. On the basis of previous results obtained in the oligomerization and metathesis reactions and preliminary

experiments, the following parameters were chosen for conducting the oligomerization–metathesis reactions: $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 3.0\text{ MPa}$ and flowrate $= 33\text{ mL min}^{-1}$ of pure ethylene. WHSV was 16.5 h^{-1} for the oligomerization catalyst (0.15 g) and 5 h^{-1} for the metathesis catalyst (0.50 g). A moderate conversion of ethylene is favorable, because it limits the formation of higher oligomers in the oligomerization step and increases the conversion in the metathesis step.

Figure 2 shows typical chromatograms obtained with one catalyst (Ni-ASBA-15) and two catalysts (Ni-ASBA-15 and

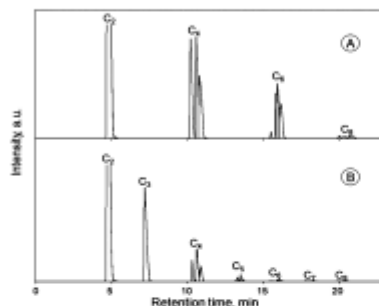


Figure 2. Typical chromatograms for ethylene oligomerization over Ni-ASBA-15 (A) and oligomerization–metathesis over Ni-ASBA-15 + $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (B). Conditions: $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3.0 MPa of ethylene.

$\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$). Over Ni-ASBA-15, butenes were the major products, but small amount of C6 and C8 olefins were also formed. In the C4 fraction, the only detected molecules were the three *n*-butene isomers: 1-C4, *trans*- and *cis*-2-C4. Both ethylene conversion ($38 \pm 1\%$) and oligomer distribution did not change during 6 h on stream. In the presence of the two catalysts, besides C4, C6, and C8 olefins, propylene, pentenes, and heptenes were also formed.

Under the present reaction conditions, the major olefins were propylene and butenes (>90%). The selectivity to C3, C6, and C7+ olefins was 4–5%, 3–4%, and 1–2%, respectively. The presence of C5 and C7 olefins indicate that $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ was also able to catalyze metathesis reactions involving olefins higher than C4.

The selectivity profiles to C3 and C4 as a function of time on stream are given in Figure 3. The initial selectivity to propylene reached 70% but decreased progressively to 46% at 5 h on stream. The selectivity to butenes increased from 22% to 48%. Note that the conversion of ethylene was quasi-constant at $40 \pm 2\%$ throughout the reaction period. These results indicate that the activity of the metathesis catalyst diminished with time on stream, whereas the oligomerization catalyst maintained its activity during the catalytic test. Deactivation is a rather systematic drawback for metathesis catalysts, due mostly to the poisoning of the active centers by strongly adsorbed reaction products. In our system the low reaction temperature may contribute to the deactivation process by preventing fast product desorption. Further studies will be needed to determine optimal conditions allowing to avoid, or at least minimize, such a limitation.

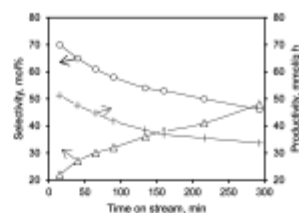


Figure 3. Selectivity to propylene (○), butenes (Δ) and productivity in propylene (+) vs time on stream. Conditions: $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3.0 MPa of ethylene.

The specific activity of the catalysts for the C3 formation (in $\text{mmol}_{\text{C}_3}\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$) was also reported in Figure 3. Although it decreased from 51.3 to $33.7\text{ mmol g}^{-1}\text{ h}^{-1}$ with the time on stream, these values are remarkably high. Indeed, they are close to the values reported for Mo–Si–Al nonhydrolytic sol–gel catalysts with similar compositions, previously used for the self-metathesis of propylene to ethylene and butenes²⁰ or in the metathesis of ethylene and *trans*-2-butene to propylene.²³ Considering the total number of Mo atoms in the catalyst, a specific activity of $51.3\text{ mmol}_{\text{C}_3}\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$ corresponds to $277\text{ mmol}_{\text{C}_3}\text{ mmol}_{\text{Mo}}^{-1}\text{ h}^{-1}$ ($4.6\text{ mol}_{\text{C}_3}\text{ mol}_{\text{Mo}}^{-1}\text{ min}^{-1}$).

The mechanism of the ethylene oligomerization using metal-based homogeneous catalysts involves the insertion of ethylene into an initial metal–alkyl^{24,25} or a metal–hydrogen bond.²⁶ A cocatalyst is required for generating the metal-active species. Such a growth mechanism seems unlikely for the oligomerization of ethylene catalyzed by nickel ions dispersed on inorganic supports because neither metal–alkyl nor metal hydride species are initially formed on these materials in the absence of a cocatalyst.

In two interesting studies published in the 80s,^{28,29} it has been shown that it was possible to produce supported Ni^0 ions on zeolines and SiO_2 . These dispersed Ni^0 ions can reversibly bind ligands (L) such as C_2H_4 , C_3H_6 , or surface oxide ions O^{2-} leading to various $\text{Ni}(\text{L})_x$ species. The oligomerization mechanism involves a metallacyclopentane intermediate resulting from a concerted coupling of two olefin molecules on each Ni^0 center. Such a mechanism has also been suggested for the ethylene dimerization over phosphine–Ni complexes.³¹ In a previous study³² we showed that during the treatment at temperatures higher than $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ under a dry atmosphere, the initial Ni^{2+} ions in Ni-MCM-41 and Ni-Y catalysts were dehydrated and reduced to Ni^0 ions. On the basis of these data, we propose for the ethylene dimerization step the mechanism shown in Scheme 2, where two molecules of coordinated ethylene at a nickel ion react by oxidative coupling to form a metallacyclopentane intermediate, which then forms 1-butene by β -hydride transfer.³⁰

When the desorbed 1-butene migrates to an acid site, it is easily converted to internal double-bond olefin, as shown in a simplified manner in Scheme 2. Note that double-bond shift in alkenes is an extremely facile reaction, exhibiting turnover frequencies up to 10^7 s^{-1} in heterogeneous acid catalysis.³⁴ Hartmann et al.³⁵ showed that the isomerization of 1-butene to *cis*-2-butene and *trans*-2-butene can be efficiently catalyzed by Al-MCM-41 materials.

Scheme 2. Proposed Mechanism for the Conversion of Ethylene to Propylene ($O_x = O^{2-}$ Surface Oxide Ions)

The cross-metathesis of ethylene and 2-butenes over the $MoO_2-SiO_2-Al_2O_3$ catalyst most likely involves the initial formation of carbene species ($Mo=CH_2$, $R = H$ or alkyl),⁶ followed by the formation of metallacyclobutane intermediates, as proposed in Chauvin's reaction mechanism.^{6,37}

In summary, we have proposed an original cascade catalytic method allowing the one-pot continuous synthesis of propylene from ethylene. This method is based on the use of two robust and highly active heterogeneous catalysts developed in our institute. The preliminary results reported here are promising in terms of catalyst productivity and selectivity to C3–C4 dienes, but additional work is needed to optimize conditions in order to improve catalyst lifetime and selectivity to propylene.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The following file is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acsatal.5b00363.

Experimental details of the synthesis and characterization of the catalysts (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: vasil@indes@enscm.fr.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ REFERENCES

- Grubbs, R. H. *Tetrahedron* 2004, 60, 7117–7140.
- Grubbs, R. H.; Chang, S. *Tetrahedron* 1998, 54, 4413–4450.
- Ivin, K. J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1998, 133, 1–16.
- Mol, J. C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004, 213, 39–45.
- Banks, R. L.; Bailey, G. C. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1964, 3, 170–173.
- Loth, S.; Wache, I. E. *ACS Catal.* 2014, 4, 2526–2530.
- Pillai, S. M.; Tambo, G. L.; Ravindranathan, M. *Appl. Catal., A* 1992, 81, 223–238.
- Lin, B.; Zhang, Q.; Wang, Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 10788–10795.
- Okawa, H.; Shibata, Y.; Inami, K.; Inoue, Y.; Mami, K.; Hyodo, S.; Kobayashi, G.; Baba, T. *Appl. Catal., A* 2006, 312, 181–185.
- Imoto, M.; Kurogi, Y. *J. Phys. Chem. C* 2006, 110, 13–15.
- Alvares, P.; L.; Wolf, T.; Valt, P.; Hilfert, L.; Edelmann, F. T.; Hamel, C.; Seidel-Morgenstern, A. *J. Catal.* 2013, 305, 154–168.
- Lehmann, T.; Wolf, T.; Zahn, V. M.; Valt, P.; Hamel, C.; Seidel-Morgenstern, A. *Catal. Commun.* 2011, 12, 368–374.
- Frey, A. S.; Hirschman, O. *Macroporous Mesoporous Mater.* 2012, 164, 164–171.
- Thoulet, M.; Le Roux, E.; Thwilo-Cazat, J.; Banet, J.-M. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2007, 46, 7202–7205.
- L.; Pakcheva, R. D.; Jans, K.-J. *Top. Catal.* 2013, 56, 783–788.

- Fogg, D. E.; dos Santos, E. N. *Coord. Chem. Rev.* 2004, 248, 2365–2379.
- Hales, V.; Fajula, F. *J. Catal.* 2004, 225, 213–222.
- Lacort, A.; Robin, J.; Sotomayor, D.; Finis, A.; Fajula, F.; Luck, F.; Hales, V. *ChemSusChem* 2012, 5, 1787–1792.
- Lallemant, M.; Finis, A.; Fajula, F.; Hales, V. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2007, 170B, 1863–1869.
- Andri, R. D.; Pops, M. L.; Fajula, F.; Hales, V. *J. Catal.* 2015, 323, 76–84.
- Martin, P. H.; Vieux, A. *Chem. Mater.* 2009, 21, 582–596.
- Debecker, D. P.; Hales, V.; Martin, P. H. *Appl. Catal., A* 2013, 451, 192–206.
- Bouchmella, K.; Martin, P. H.; Stoyanova, M.; Polanski, C.; Hoy, P.; Rodemann, U.; Gagneux, E. M.; Debecker, D. P. *J. Catal.* 2013, 301, 233–241.
- Debecker, D. P.; Bouchmella, K.; Polanski, C.; Hoy, P.; Bertrand, P.; Gagneux, E. M.; Martin, P. H. *Chem. Mater.* 2009, 21, 2017–2024.
- Debecker, D. P.; Bouchmella, K.; Stoyanova, M.; Rodemann, U.; Gagneux, E. M.; Hubert Martin, P. *Catal. Sci. Technol.* 2012, 2, 1157–1164.
- Adman, E. J.; Comae, P. *J. Catal.* 1964, 3, 99–104.
- Comae, P. *J. Catal.* 1964, 3, 80–88.
- Beauchamp, J.-J.; Svalbe, A.; Tschirke, L. *J. Mol. Catal.* 1989, 50, 291–302.
- Bonnetot, L.; Olivier, D.; Cho, M. *J. Mol. Catal.* 1983, 21, 415–430.
- Gai, F. X.; Lepetit, C.; Karaman, M.; Olivier, D. *J. Mol. Catal.* 1987, 43, 93–116.
- Grubbs, R. H.; Miyashita, A. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 7416–7418.
- Lallemant, M.; Finis, A.; Fajula, F.; Hales, V. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 20360–20364.
- Speiser, F.; Braunstein, P.; Sazanne, L. *Acc. Chem. Res.* 2005, 38, 784–793.
- Huang, W. O.; Lago, R. M.; Weiss, P. R. *Nature* 1984, 309, 589–591.
- Hartmann, M.; Hippl, A.; Kevan, L. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 9906–9910.
- Chauvin, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2006, 45, 3740–3747.
- Jean-Louis Hérisson, P.; Chauvin, Y. *Makromol. Chem.* 1971, 141, 161–176.