

TEORETYCZNE BADANIA KATALIZATORA
CrO_x/SiO₂

THEORETICAL STUDIES OF THE CrO_x/SiO₂ CATALYST

Maciej Gierada,* Jarosław Handzlik

*Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków, Polska*

**e-mail: maciej.gierada@pk.edu.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Modelowanie katalizatorów heterogenicznych
2. Krótki przegląd najnowszych badań teoretycznych

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

Dr inż. Maciej Gierada w roku 2014 ukończył studia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Obecnie jest adiunktem w Instytucie Chemii i Technologii Organicznej tej uczelni. Jego zainteresowania naukowe związane są z zastosowaniem metod obliczeniowych chemii kwantowej w symulowaniu reakcji zachodzących w złożonych układach molekularnych.



 <https://orcid.org/0000-0003-3740-4394>

Dr hab. inż. Jarosław Handzlik w roku 1993 ukończył studia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Obecnie jest profesorem nadzwyczajnym Politechniki Krakowskiej, pracuje w Instytucie Chemii i Technologii Organicznej tej uczelni. Specjalność – kataliza, chemia teoretyczna.



 <https://orcid.org/0000-0002-1517-4738>

ABSTRACT

The Phillips $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ catalyst is one of the most commonly used system in the industrial production of high-density polyethylene (HDPE). This system has been extensively studied since decades, mainly by means of experimental techniques. However, the progress in determination of the nature of the chromium sites and understanding of surface reactions occurring has been rather not satisfying and many issues are still under debate. Among others, structure of the chromium oxide species on the surface of the reduced catalyst is not well defined. Likewise, the mechanism of the catalyst reduction and active site formation is not well established.

Many experimental studies indicate that chromium exists on the surface of amorphous silica in a wide variety of different forms including monomeric, dimeric and polymeric species. Different oxidation states are also possible, as Cr(VI), Cr(V), Cr(IV), Cr(III), Cr(II) were detected. There is a general consensus that Cr(VI) dominates at the surface after the catalyst preparation, while Cr(II) and Cr(III) are mainly formed after contact with a reducing agent, like ethylene or CO. Nevertheless, the detailed structure of these oxide species, as well as the active sites, is still strongly discussed. As experimental studies do not show a clear picture about the nature of silica-supported chromium catalyst, very helpful can be computational approach which can provide complementary information, not accessible by experimental techniques.

In this short review we summarize the recent progress in the field of the Phillips ($\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$) catalyst focusing on the most relevant theoretical papers that were published within last couple of years. We also highlight the need of applying advanced models if realistic theoretical description of the $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ system is to be achieved. Additionally, different computational approaches in modeling of heterogenous catalysts are discussed.

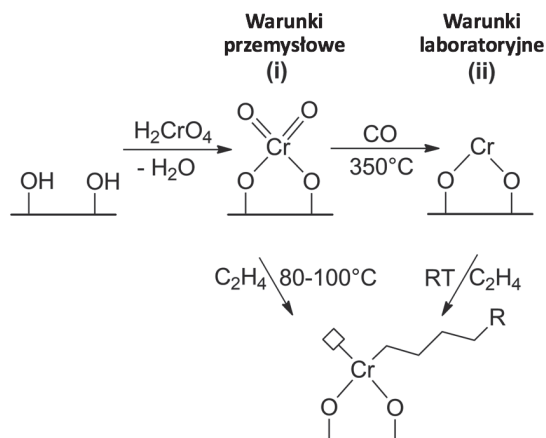
Keywords: chromium, silica, Phillips catalyst, ethylene, polymerization, modelling
Słowa kluczowe: chrom, krzemionka, katalizator Phillipsa, etylen, polimeryzacja, modelowanie

WPROWADZENIE

Tlenkowe formy chromu osadzone na powierzchni amorficznej krzemionki ($\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$) stanowią efektywny układ katalityczny powszechnie stosowany w przemyśle chemicznym. Tego typu katalizator wykazują aktywność między innymi w reakcji dehydroizomeryzacji i odwodornienia alkanów [1–4], utleniającego odwodornienia węglowodorów w obecności O_2 [5, 6] oraz CO_2 [7–9], jak również w licznych reakcjach selektywnego utleniania [10–14]. Niemniej, układ $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ znalazł główne zastosowanie jako katalizator niskociśnieniowej polimeryzacji etylenu prowadzącej do otrzymania polietylenu wysokiej gęstości (ang. *high-density polyethylene*, HDPE), polimeru, który jest powszechnie stosowany m.in. do produkcji opakowań [1, 10, 15–22]. W kontekście wspomnianej reakcji układ ten zwykle nazywać się katalizatorem Phillipsa [18]. Szacuje się, że 40–50% światowej produkcji HDPE jest związane z tym katalizatorem [23], przy rocznej produkcji liniowego polietylenu (HDPE i LLDPE – ang. *linear low-density polyethylene*) wynoszącej około 60×10^9 kg [24]. Pokazuje to, jak ważny jest to układ katalityczny.

Powszechne zastosowanie katalizatora Phillipsa w polimeryzacji etylenu jest związane z tym, że w przeciwieństwie do innych układów aktywnych w tej reakcji (np. katalizatory Zieglera-Natta lub układy metalocenowe) nie wymaga on obecności kokatalizatorów [10, 16–20, 25, 26]. Co więcej, jego preparatyka jest prosta. W trakcie osadzania fazy aktywnej na nośniku (najczęściej metodą impregnacji) dochodzi do reakcji pomiędzy grupami silanolowymi obecnymi na powierzchni amorficznej krzemionki a źródłem chromu, np. octanem chromu(III) [10, 17, 25]. Po przeprowadzeniu wysokotemperaturowej kalcynacji w atmosferze utleniającej na powierzchni obecne są głównie zdyspergowane formy Cr(VI) [4, 8, 10, 17, 27–31]. Dodatkowo, podczas tego etapu dochodzi do dehydroksylacji powierzchni na skutek kondensacji grup silanolowych. W kolejnym etapie, formy Cr(VI) przekształcają się w aktywne katalitycznie zredukowane formy tlenkowe Cr, będące właściwymi prekursorami centrów aktywnych. Można to osiągnąć na dwa sposoby, które pod względem jakości otrzymywanego polietylenu są równoważne [25]:

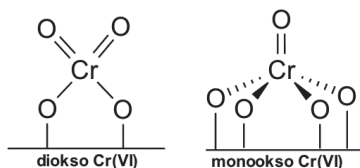
- Zsyntezowany układ katalityczny poddaje się reakcji z etylenem w około 100°C . Po tzw. okresie indukcji, kiedy następuje redukcja form Cr(VI) , generowane są centra aktywne i rozpoczyna się polimeryzacja (Rys. 1 i). Podczas tego etapu powstają również ubocznie tlenowe produkty transformacji etylenu. Ta droga przemian jest charakterystyczna dla procesów przemysłowych.
- Zsyntezowany układ katalityczny poddaje się wstępnej redukcji z zastosowaniem CO , co prowadzi głównie do powstania form Cr(II) . Tak wstępnie zredukowany katalizator wykazuje aktywność w polimeryzacji etylenu w temperaturze pokojowej, a okres indukcji ulega znaczącemu skróceniu (Rys. 1 ii). Jest to częsty sposób postępowania w badaniach laboratoryjnych.



Rysunek 1. Schemat preparatyki i aktywacji katalizatora $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$. Dla lepszego zobrazowania, przyjęto H_2CrO_4 jako źródło chromu. W praktyce stosuje się zwykle sole, np. octan chromu(III) [10, 17, 25]. Adapted with permission from ref. [25], Copyright© 2011 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Figure 1. Preparation and activation of the $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ catalyst. For better visualization H_2CrO_4 is considered as a source of chromium. In fact, usually Cr salts are used, e.g. chromium(III) acetate [10,17,25]. Adapted with permission from ref. [25], Copyright© 2011 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Od odkrycia właściwości katalitycznych układu $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ w latach 50. XX wieku [32] wiele pracy włożono w ustalenie struktury form powierzchniowych chromu oraz mechanizmu polimeryzacji etylenu. Na powierzchni katalizatora obecne są różne formy Cr: utlenione – Cr(VI) [1–6, 8, 10, 17, 27, 28–30, 33–35] oraz zredukowane: Cr(II), Cr(III) i niewielkie ilości Cr(V) [1, 3, 6, 11, 29, 36–40]. Na podstawie badań z zastosowaniem metody UV-Vis DRS [8–10, 29, 36, 41–46] postuluje się, że Cr(VI) występuje na powierzchni w formie monomerycznej, dimerycznej i polimerycznej. Przy małych zawartościach chromu formy monomeryczne dominują na powierzchni lub są jedynymi typami centrów [5, 6, 13, 14, 17, 27–30, 45, 47–50]. Obecnie uważa się, że są to formy diokso Cr(VI) o geometrii pseudo-tetraedrycznej (Rys. 2) [1–6, 8, 10, 17, 27–30, 33, 34]. W ostatniej dekadzie proponowano również występowanie będących w mniejszości form monookso Cr(VI) [27–29, 33–35]. Ostatnio jednak pokazano [51, 52], że wyniki badań spektroskopowych układu Cr(VI)/SiO_2 mogą być wytłumaczone wyłącznie w oparciu o formę diokso Cr(VI), w szczególności dla katalizatorów o dużym stopniu dyspersji fazy aktywnej.



Rysunek 2. Monomeryczne formy tlenkowe Cr(VI) na powierzchni katalizatora $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$
 Figure 2. Monomeric Cr(VI) oxide species on the surface of the $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ catalyst

W ostatnich latach obserwuje się znaczący wzrost zainteresowania katalizatorem $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$, co potwierdza liczba artykułów w tym temacie [12, 24, 31, 37, 51–74] autorstwa czołowych światowych zespołów badawczych, opublikowanych w latach 2015–2018 w najlepszych czasopismach naukowych z dziedziny katalizy i pokrewnych. Wiele spośród tych prac jest albo ściśle pracami obliczeniowymi, albo zawierają część teoretyczną będącą uzupełnieniem badań doświadczalnych. Celem niniejszego opracowania jest krótka prezentacja najnowszych wyników teoretycznych dotyczących katalizatora $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$, w wielu przypadkach z odniesieniem do rezultatów badań eksperymentalnych.

1. MODELOWANIE KATALIZATORÓW HETEROGENICZNYCH

Jako że badania eksperymentalne nie dostarczają pełnej wiedzy o naturze katalizatora Phillipsa, bardzo pomocne może być podejście teoretyczne. Umożliwia ono uzyskanie komplementarnych informacji o strukturze i reaktywności form powierzchniowych, nieosiągalnych przy zastosowaniu metod eksperymentalnych. Często również ułatwia interpretację danych doświadczalnych. Studia teoretyczne mogą być zatem traktowane jako uzupełnienie badań eksperymentalnych, jako kolejna metoda analizy badanego układu/zjawiska/procesu. Modelowanie komputerowe umożliwi bezpośrednią charakterystykę mechanizmów reakcji, gdyż każdy etap badanego procesu może być analizowany osobno i niezależnie, co często jest nieosiągalne w przypadku badań eksperymentalnych. Niemniej, istotną kwestią jest wybór odpowiedniej metody obliczeniowej oraz modelu układu. Nieadekwatny dobór któregoś z tych dwóch elementów może prowadzić do otrzymania wyników o małym znaczeniu lub zupełnie bezwartościowych.

Teoretyczne badania procesów zachodzących na powierzchni katalizatorów heterogenicznych wciąż stanowią duże wyzwanie, gdyż wymagają zastosowania uproszczeń zarówno na gruncie teorii jak i stosowanego modelu powierzchni. Wyróżnia się dwa różne sposoby modelowania powierzchni ciał stałych. W pierwszym z nich stosuje się tzw. modele klasterowe [20, 53, 58, 65, 66, 72, 75–80]. W podejściu tym wycina się skończony fragment układu, który ma reprezentować powierzchnię. Oznacza to, że zakłada się *a priori* lokalny charakter oddziaływań w pobliżu centrum aktywnego. Pewnym problemem jest tutaj opis atomów peryferyjnych. Najczęściej zerwane wiązania wysyca się atomami wodoru. Modele klaster-

rowe są stosunkowo często stosowane w badaniach mechanizmów reakcji zachodzących na powierzchni katalizatorów heterogenicznych. Warto jednak zaznaczyć, iż w przeszłości, a w szczególności w kontekście katalizatora $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$, zwykle stosowano bardzo małe modele klasterowe, zbudowane z co najwyżej kilku atomów krzemu [20, 53, 58, 65, 66, 72, 75, 77–80]. Prosty model klasterowy nie oddaje jednak w pełni złożoności powierzchni oraz heterogeniczności centrów aktywnych [17, 23].

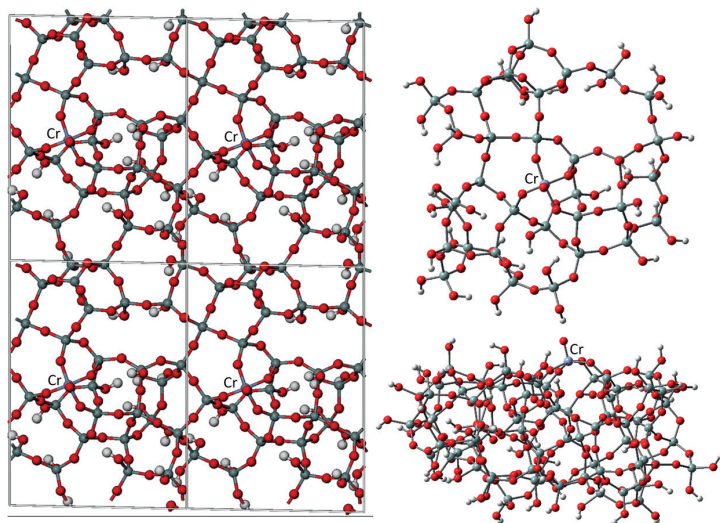
Inny sposób teoretycznego opisu powierzchni ciał stałych opiera się na zastosowaniu modeli periodycznych [63, 64, 76, 81–83]. W tym przypadku, definiuje się komórkę elementarną, którą następnie powiela się z zastosowaniem periodycznych warunków brzegowych. Komórka elementarna musi być odpowiednio duża, aby uniknąć sztucznego oddziaływania pomiędzy badaną formą powierzchniową a jej periodycznym obrazem. Ponadto, rozmiar komórki elementarnej musi być również tak dobrany, aby modelowana powierzchnia nie była zbyt powtarzalna. Zaletą tego typu opisu układu jest uwzględnienie oddziaływań dalekozasięgowych i brak problemu atomów peryferyjnych. Jak dotąd, tylko w kilku pracach [33, 34, 63, 64, 84] zastosowano modele periodyczne do badania układu $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$.

W związku z sukcesywnym wzrostem mocy obliczeniowej komputerów możliwe staje się coraz dokładniejsze badanie teoretyczne złożonych układów. W przypadku badania heterogenicznych układów katalitycznych zastosowanie teorii funkcjonału gęstości (ang. *density functional theory*, DFT) jest obecnie standardem, gdyż metody DFT dostarczają wyniki o akceptowalnej dokładności przy umiarkowanym zapotrzebowaniu na moc obliczeniową. Oprócz odpowiednio dobranej metody istotny wpływ ma również model powierzchni stosowany w symulacjach komputerowych. W kontekście katalizatora $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ dąży się do tego, aby stosowane modele uwzględniały heterogeniczność centrów aktywnych lub ich prekursorów, tak jak ma to miejsce w przypadku rzeczywistego katalizatora [17, 23, 33, 34, 84]. Można to osiągnąć stosując realistyczne modele amorficznej krzemionki [33, 34, 84]. Takim modelem jest na przykład model periodyczny opracowany przez Tielensa i współpracowników [85] z późniejszymi modyfikacjami [33, 86], model Ewinga [87] lub model Comasa-Vivesa [88].

2. PRZEGLĄD NAJNOWSZYCH BADAŃ TEORETYCZNYCH UKŁADU $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$

Biorąc pod uwagę różnorodność powierzchniowych form tlenkowych chromu na powierzchni krzemionki i amorficzny charakter tego nośnika, modelowanie układu $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ stanowi wyzwanie nawet dzisiaj. Tylko w nielicznych pracach teoretycznych stosowano zaawansowane modele amorficznej krzemionki, które adekwatnie opisują strukturę tego złożonego materiału. Guesmi i Tielens [34] na podstawie obliczeń DFT z zastosowaniem periodycznych modeli amorficznej krzemionki [89], pokazali że na powierzchni uwodnionej katalizatora $\text{Cr(VI)}/\text{SiO}_2$

można wyróżnić 3 rodzaje monomerycznych struktur. W niskich temperaturach stabilna jest hydroksylowa forma diokso Cr(VI). W wyższych temperaturach, typowych dla warunków pracy tego katalizatora, najstabilniejsze są formy diokso Cr(VI) oraz monookso Cr(VI) (Rys. 2). W innej pracy [33] modelowano powierzchnię tego katalizatora (Rys. 3) m.in. symulując warunki wysokotemperaturowej kalcynacji. Otrzymane wyniki wskazują, że stabilność różnych struktur Cr(VI) bardzo mocno zależy od ich lokalizacji na powierzchni krzemionki. Tym niemniej, tetraedryczna forma diokso Cr(VI) jest wyraźnie stabilniejsza termodynamicznie od formy monookso Cr(VI). Rezultaty te są zgodne ze wspomnianymi już późniejszymi pracami eksperymentalnymi [51, 52], sugerującymi że forma monookso Cr(VI) może nie być obecna w tym układzie katalitycznym. W kolejnej pracy [84] modelowano wiele potencjalnych struktur monomerycznych i dimerycznych chromu na różnym stopniu utlenienia z zastosowaniem modeli, które uwzględniają heterogeniczność centrów aktywnych. Wyniki wskazują, że formy monomeryczne Cr(VI) są stabilniejsze od form dimerycznych, stąd te pierwsze powinny dominować na powierzchni katalizatora $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$. W przypadku form dimerycznych wiele potencjalnych mieszaných stopni utlenienia jest możliwych, jednak finalnie redukcja prowadzi głównie do Cr(II) i Cr(III). W połączeniu z wynikami doświadczalnymi pokazano również, że w obecności H_2O wiązania Cr-O-Si mogą ulec hydrolizie, co prowadzi w efekcie do powstania nieaktywnej fazy Cr_2O_3 . Przy mniejszej zawartości H_2O możliwe jest reutlenianie Cr(II) do Cr(III).



Rysunek 3. Przykładowy model periodyczny (po lewej) oraz modele klasterowe (po prawej) układu Cr(VI)/ SiO_2 . Adapted with permission from ref. [33], Copyright© (2013) American Chemical Society

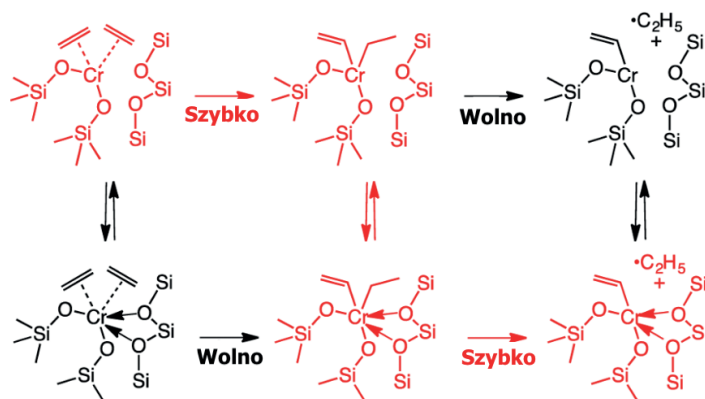
Figure 3. An example of a periodic (left-hand side of the figure) and cluster (right-hand side of the figure) models of the Cr(VI)/ SiO_2 system. Adapted with permission from ref. [33], Copyright© (2013) American Chemical Society

Po wytworzeniu zredukowanych form powierzchniowych chromu proces polimeryzacji etylenu następuje bardzo szybko. Ponadto, szacuje się, że zazwyczaj nie więcej niż 10% fazy zawierającej Cr jest aktywna katalitycznie [17, 23], chociaż większe wartości (10–30%) są również postulowane, w zależności od zastosowanej metody analizy i składu katalizatora [90]. Stąd, jednoczesne badania eksperymentalne mechanizmu redukcji i polimeryzacji stanowią duże wyzwanie [17, 23].

Zaskakująco niewiele opublikowano badań dotyczących samego mechanizmu redukcji katalizatora Phillipsa etylenem. Wczesne prace eksperymentalne Bakera i Carricka pokazały [91], że podczas reakcji Cr(VI) z różnymi olefinami powstają związki karbonylowe. Zaproponowali oni również mechanizm, który przebiega poprzez pośredni kompleks dioksachromacyklopentanowy. W przypadku zastosowania etylenu, jednym z postulowanych produktów tlenowych jest formaldehyd [91–93]. Niemniej, inne prace wskazują na powstawanie estrów [56, 57, 67], aldehydów/ketonów [56] lub oligomerów etylenu [92, 93]. Produkty utleniania etylenu mogą pozostać zaadsorbowane na powierzchni i wpływać na aktywność katalizatora w polimeryzacji etylenu [17, 23, 67, 94, 95]. W innej pracy pokazano [56], że produkty tlenowe mogą finalnie prowadzić do powstawania CO_2 i H_2O , jednak w temperaturach dużo wyższych niż typowe dla procesu polimeryzacji. Niedawne kompleksowe badania teoretyczne pokazują [96], że mechanizm redukcji podobny do tego opisanego przez Bakera i Carricka [91] jest najbardziej prawdopodobny spośród licznych analizowanych. Formaldehyd powstały jako pierwszy tlenowy produkt uboczny może ulegać utlenieniu na centrum Cr(VI) lub Cr(IV) do CO/CO_2 i H_2O , ewentualnie reagować z Cr(II), generując różne formy chromo-organiczne trudne do jednoznacznej identyfikacji doświadczalnej. Analizowano również sugerowane ostatnio na podstawie badań eksperymentalnych [57,67] przekształcenie formaldehydu do estru, jednak znalezione teoretycznie mechanizmy reakcji charakteryzują się zbyt wysokimi barierami aktywacji [96].

Na uwagę zasługuje fakt, że w większości mechanizmów polimeryzacji etylenu postulowanych do tej pory w literaturze zakłada się *a priori* istnienie na powierzchni krzemionki izolowanych form tlenkowych Cr(II) lub Cr(III) lub ich alkilowych/winylowych pochodnych, nie tłumacząc reakcji prowadzących do ich wytworzenia z form Cr(VI) obecnych na powierzchni katalizatora po jego przygotowaniu.

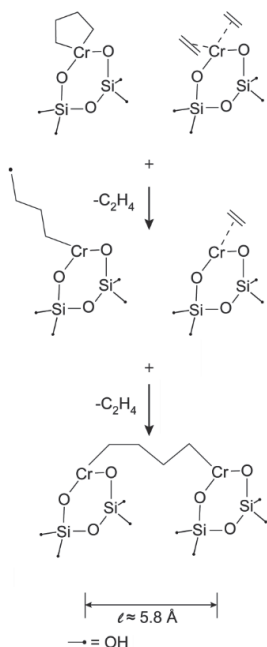
Ponieważ Cr(II) dominuje na powierzchni wstępnie zredukowanego katalizatora [1, 4, 10, 17, 20, 22, 23, 43], forma ta była powszechnie postulowana jako prekursor centrów aktywnych [17, 53, 58, 77–80, 97–103]. Zaproponowano liczne mechanizmy z jej udziałem, zachodzące z wytworzeniem acyklicznego [17, 53, 58, 78, 79, 103] (w szczególności karbenowego [17, 53, 78, 97–99, 102, 103]) lub cyklicznego [17, 53, 77, 78, 80, 100, 101] centrum aktywnego, gdzie chrom występuje formalnie na +2 lub +4 stopniu utlenienia. Rozpatrywano również mechanizm uwzględniający dimeryczną formę Cr(II) [80], jednak ta propozycja wydaje się być mniej prawdopodobna, biorąc pod uwagę wysoką aktywność katalizatorów o małej zawartości chromu [104].



Rysunek 4. Proponowany mechanizm generowania centrum aktywnego Cr(III)-CH=CH₂ jako efekt utleniającej addycji i następczego homolitycznego rozpadu wiązania Cr-C. Na czerwono zaznaczono preferowaną ścieżkę reakcji, uwzględniając rolę mostków siloksanowych w sferze koordynacyjnej Cr. Adapted with permission ref. [58], Copyright© (2016) American Chemical Society

Figure 4. A proposed mechanism of the Cr(III)-CH=CH₂ active site formation involving oxidative addition and subsequent homolytic Cr-C bond dissociation. Red color denotes more preferable pathway where the role of siloxane bridges is emphasized. Adapted with permission ref. [58], Copyright© (2016) American Chemical Society

Często postuluje się, zwłaszcza ostatnio, że centra aktywne polimeryzacji etylenu zawierają chrom na +3 stopniu utlenienia [58, 63, 66, 68, 69, 72, 74, 105–109]. Na szczególną uwagę zasługują najnowsze prace [58, 66, 68, 69], gdzie autorzy proponują homolityczny rozpad wiązania Cr-C jako potencjalny mechanizm inicjacji. Propozycje te są o tyle interesujące, iż dotychczas raczej nie zakładano, że mechanizm powstawania centrów aktywnych na katalizatorze Phillipsa może mieć charakter reakcji rodnikowej. W pracy [58] pokazano m.in., że bariera reakcji homolitycznego zerwania wiązania Cr-C w bis(alkilowej) formie Cr(IV), prowadząca do Cr(III)-CH=CH₂, może być obniżona, gdy centrum Cr oddziałuje z sąsiednimi mostkami siloksanowymi. Niemniej, obecność mostków Si-O-Si w sferze koordynacyjnej Cr podnosi barierę pierwszego etapu, tj. utleniającej addycji prowadzącej do bis(alkilowej) formy Cr(IV). Stąd, autorzy zaproponowali, że ligandy siloksanowe ulegają deokoordynacji i koordynacji (czerwona ścieżka na Rys. 4) w trakcie reakcji, modulując kinetykę procesu. Warto jednak zaznaczyć, że modele stosowane w pracy [58] są bardzo uproszczone i hipoteza ta powinna zostać zweryfikowana z użyciem bardziej zaawansowanych modeli układu CrO_x/SiO₂.



Rysunek 5. Mechanizm generowania dimerycznego centrum aktywnego jako efekt homolitycznego zerwania wiązania Cr-C w formie chromacyklopentanowej i następczej rekombinacji powstałego rodnika z sąsiednią formą Cr(II). Adapted with permission from ref. [69], Copyright© (2018) American Chemical Society

Figure 5. A proposed mechanism of the dimeric Cr(III) active site formation involving homolytic Cr-C bond dissociation in the chromacyclopentane species and subsequent recombination of the generated terminal radical with the neighboring Cr(II) oxide species. Adapted with permission from ref. [69], Copyright© (2018) American Chemical Society

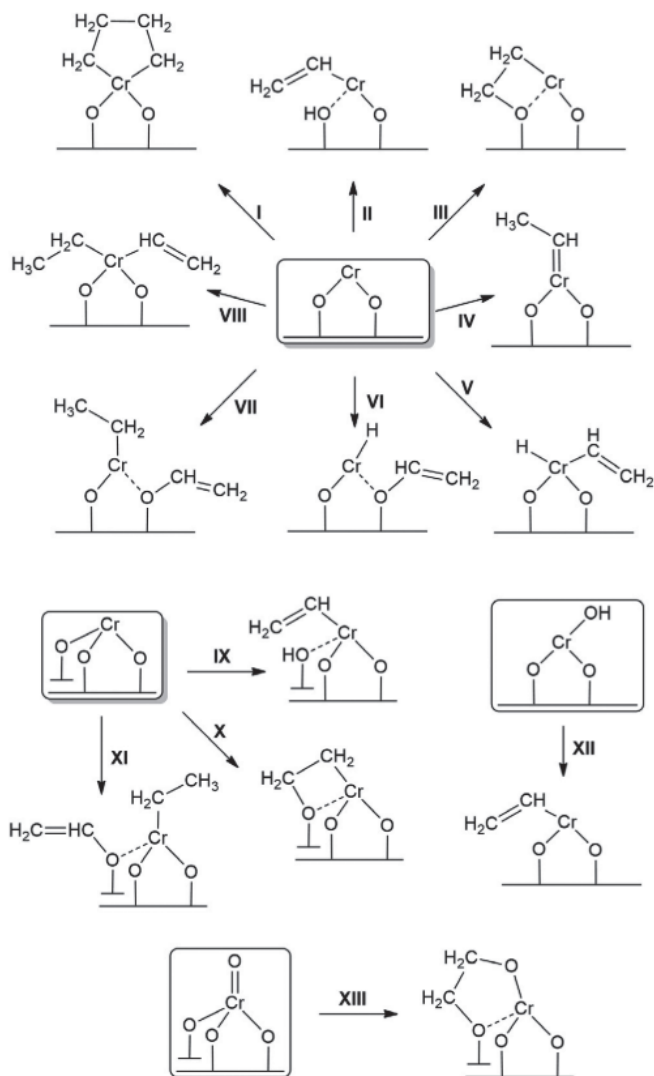
W kolejnej pracy badano przekształcenia kompleksu chromacyklopentanowego Cr(IV), który jest najbardziej uprzywilejowanym kinetycznie produktem utleniającej addycji etylenu do centrum Cr(II) [69]. W zakładanym mechanizmie, w pierwszym etapie dochodzi do wytworzenia terminalnego rodnika Cr(III)- $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$ na drodze homolitycznego rozerwania wiązania Cr-C (Rys. 5). Jeżeli sąsiednia forma Cr(II) jest relatywnie blisko i ma wolną sferę koordynacyjną, rodnik ten może z nią rekombinować tworząc mostek alkilowy łączący dwie formy Cr(III). Obliczona w pracy [69] całkowita bariera aktywacji związana z zaproponowaną ścieżką reakcji wynosi 132 kJ mol^{-1} , co jest bliskie eksperymentalnie szacowanej wartości bariery aktywacji polimeryzacji etylenu (120 kJ mol^{-1}). Autorzy nie analizowali jednak mechanizmu dalszej propagacji lub terminacji. Ponadto, hipoteza ta nie tłumaczy dobrze wyników doświadczalnych [104, 110], wskazujących na wysoką aktywność katalityczną (w odniesieniu do ilości chromu na powierzchni) układów o bardzo niewielkiej zawartości chromu.

W wielu pracach teoretycznych analizowano jedynie wybrane mechanizmy reakcji stosując przy tym często odmienną metodę obliczeniową oraz różne modele

badanego układu. W związku z tym bezpośrednio porównanie wyników otrzymanych przez różne zespoły nie zawsze jest możliwe. Pojawiały się jednak również próby systematycznych studiów nad wieloma różnymi ścieżkami reakcji [53, 58, 111]. Zwłaszcza w pracy [111] wykonano pełną analizę wszystkich najważniejszych mechanizmów polimeryzacji etyleny, przede wszystkim powstawania centrów aktywnych, uwzględniając różne stopnie utlenienia chromu postulowane na przestrzeni lat (Rys. 6).

Dla wielu mechanizmów inicjacji z udziałem Cr(II), wyznaczona wartość energii Gibbsa aktywacji jest zbyt duża, rzędu 200–300 kJ mol⁻¹, (Rys. 6, IV–VIII) [111]. Jedynie w przypadku ścieżek I–III całkowite bariery inicjacji, w połączeniu z dalszą propagacją, są akceptowalne (około 140 kJ mol⁻¹), biorąc pod uwagę eksperymentalnie szacowaną wartość (120 kJ mol⁻¹) [69]. Na szczególną uwagę zasługuje reakcja prowadząca do kompleksu chromacyklopentanowego (Rys. 6 I) oraz oksachromacyklobutanowego (Rys. 6 III). Obie reakcje zachodzą z taką samą barierą, niemniej, reakcja I wymaga zmiany multipletowości. Alternatywna ścieżka II, generująca formę winylową ($\equiv\text{SiO})(\equiv\text{SiOH})\text{Cr(II)}-\text{CH}=\text{CH}_2$), jest mniej preferowana termodynamicznie oraz kinetycznie. Spośród ścieżek I–III, tylko w przypadku mechanizmu oksachromacyklicznego (III) propagacja jest bardziej uprzywilejowana kinetycznie niż terminacja.

Dla analizowanych mechanizmów inicjacji z udziałem Cr(III) (Rys. 6 IX–XI) otrzymano wyższe bariery aktywacji niż w przypadku analogicznych mechanizmów dla form Cr(II) (Rys. 6 II, III, VII). Rozpatrując natomiast hydroksylową formę Cr(III) (Rys. 6 XII), otrzymano najmniejszą energię aktywacji dla łącznego etapu inicjacji i propagacji (138 kJ mol⁻¹), w porównaniu do innych analizowanych mechanizmów [111, 112]. Centrum aktywne stanowiłaby w tym przypadku forma winylowa Cr(III), co jest zgodne z wynikami eksperymentalnymi [112]. Ponadto, etap propagacji jest kinetycznie preferowany, w porównaniu z możliwymi ścieżkami terminacji, które zresztą i tak prowadziłyby do powstania kolejnego centrum aktywnego, przez co ponowna inicjacja nie byłaby konieczna. Próbuąc wyjaśnić generowanie form Cr(III) z form Cr(II) (te ostatnie powinny powstawać podczas redukcji wyjściowego układu Cr(VI)/SiO₂ etylenem), zaproponowano że defekty na powierzchni krzemionki mogą odgrywać rolę w tym procesie [111].



Rysunek 6. Potencjalne ścieżki reakcji etylenu z powierzchniowymi formami tlenkowymi Cr(II), Cr(III) i Cr(V), prowadzące do powstawania centrów aktywnych polimeryzacji. Reprinted from ref. [111], Copyright© (2017), with permission from Elsevier

Figure 6. Potential pathways of ethylene transformation over the surface Cr(II), Cr(III) and Cr(V) oxide species leading to the active sites formation. Reprinted from ref. [111], Copyright© (2017), with permission from Elsevier

Z racji tego, że niewielkie ilości form Cr(V) są wykrywane przy zastosowaniu metod XPS [113] oraz EPR [8, 11, 36, 38–40], ich potencjalna reaktywność względem etylenu została również przeanalizowana (Rys. 6 XIII) [111]. W tym przypadku etap inicjacji prowadzi do powstania form Cr(III), aktywnych w etapie propagacji,

jednak całkowita bariera aktywacji (147 kJ mol^{-1}) jest nieco wyższa niż w przypadku formy hydroksylowej Cr(III). Etap terminacji jest preferowany kinetycznie, w porównaniu z propagacją, chociaż także prowadzi on do powstania nowego centrum aktywnego. Wyniki te są jednak interesujące w kontekście ostatnio opublikowanej pracy eksperymentalnej Groppo i współpracowników [70], gdzie zaobserwowano korelację pomiędzy zmniejszaniem się liczby centrów Cr(V) a zwiększaniem się liczby centrów Cr(III) podczas kontaktu katalizatora Phillipsa z etylenem. Tym niemniej, autorzy raczej nie przypisują aktywności katalitycznej generowanym formom Cr(III), gdyż nie obserwują ich podczas reakcji prereduowanego katalizatora Cr(II)/SiO₂ z etylenem, a ten ostatni układ jest aktywny w polimeryzacji. Jednak w pracy Scott i współautorów [66] pokazano, że w efekcie reakcji centrów Cr(II) z etylenem powstaje finalnie alkilowe centrum aktywne Cr(III). Nie można wykluczyć, że różne typy centrów istnieją na powierzchni i wykazują mniejszą lub większą aktywność katalityczną.

W literaturze opublikowano również studia teoretyczne, w których zastosowano zaawansowane modele periodyczne amorficznej krzemionki do badania reaktywności układu Cr(III)/SiO₂ o zdefiniowanej strukturze w procesach polimeryzacji alkenów [63, 64]. W pracy [63] badano heterolityczną aktywację wiązania C-H etylenu (Rys. 6 IX) oraz konkurencyjny mechanizm oksachromacykliczny, zaproponowany wcześniej [112] dla form Cr(III) (Rys. 6 X). Stosowane modele umożliwiły autorom uwzględnienie złożoności powierzchni oraz lokalnych naprężeń w strukturze krzemionki i centrów Cr(III), co dało obraz heterogeniczności centrów aktywnych. Wykazano, że bariera aktywacji zależy od lokalizacji centrum Cr(III) na powierzchni i jest ona tym mniejsza, im większe są lokalne naprężenia. W szczególności, dla najbardziej naprężonych form Cr(III) mechanizm oksachromacykliczny jest bardziej preferowany niż mechanizm zapoczątkowany heterolityczną aktywacją wiązania C-H etylenu. W przypadku mniej naprężonych struktur, tendencja ta jest słabiej widoczna i oba mechanizmy mogą konkurować ze sobą. W kolejnej pracy [64], ten sam zespół pokazał, że różnica w reaktywności katalizatora Phillipsa względem etylenu i propylenu może być wytłumaczona w oparciu o te mechanizmy oraz lokalne naprężenia w strukturze katalizatora. Chociaż obie ścieżki charakteryzują się podobnym profilem energetycznym zarówno dla etylenu jak i propylenu jako substratu, to w przypadku propylenu następcza insercja monomeru związana ze wzrostem łańcucha polimerowego wymaga pokonania wyższej bariery aktywacji. Stąd, propylen powinien być mniej reaktywny niż etylen, co jest zgodne z obserwowanym prawie zupełnym brakiem aktywności układu Cr(III)/SiO₂ w polimeryzacji propylenu [64].

Jak do tej pory, żaden z zaproponowanych mechanizmów powstawania centrów aktywnych polimeryzacji etylenu w układzie CrO_x/SiO₂ nie jest powszechnie zaakceptowany ani nie wydaje się być jednoznacznie udowodniony. Warto zaznaczyć, że większość z nich została zaproponowana na drodze analizy danych eksperymentalnych. Najnowsze prace teoretyczne sugerują [53, 58, 63, 72, 77, 106, 111,

112], że w wielu przypadkach bariera aktywacji dla etapu inicjacji lub propagacji jest zbyt wysoka, stąd mechanizmy te nie mogą tłumaczyć obserwacji eksperymentalnych. W niektórych przypadkach szybkość reakcji terminacji jest większa niż propagacji, stąd głównym produktem powinny być oligomery etylenu, a nie polimer. Ponadto, w niektórych mechanizmach terminacja wymaga ponownej inicjacji, co często wiąże się z pokonaniem dużej bariery aktywacji. Niektóre z proponowanych mechanizmów wymagają obecności nietypowych form chromu, co do których nie ma dostatecznego wsparcia eksperymentalnego. Widać więc, że obecny stan wiedzy w zakresie struktury i reaktywności form powierzchniowych katalizatora $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ w procesie polimeryzacji etylenu jest wciąż niewystarczający.

PODSUMOWANIE

Pomimo swojej pozornej prostoty, katalizator $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ jest wciąż jednym z najbardziej intensywnie badanych układów katalitycznych, przede wszystkim jako katalizator Phillipsa do polimeryzacji etylenu. Obok prac eksperymentalnych w tym temacie, ważną rolę odgrywają studia teoretyczne, które mogą być pomocne w interpretacji wyników doświadczalnych oraz dostarczać komplementarnych informacji, trudno osiągalnych w eksperymencie. W chwili obecnej skoncentrowane są one przede wszystkim na ustaleniu natury centrów aktywnych i ich tlenkowych prekursorów oraz mechanizmu procesu polimeryzacji, ze szczególnym uwzględnieniem etapu inicjacji. Zwłaszcza ta ostatnia kwestia budzi wciąż duże kontrowersje i wymaga dalszych badań. Przyszły postęp prac teoretycznych w tym zakresie wymaga, aby były one prowadzone z zastosowaniem modeli realistycznie opisujących amorficzną strukturę nośnika oraz uwzględniających różnorodność form powierzchniowych chromu. Ważna jest również współpraca z eksperymentalistami.

PODZIĘKOWANIA

MG pragnie podziękować Narodowemu Centrum Nauki (NCN) za wsparcie finansowe badań w ramach grantu o numerze UMO-2015/19/N/ST4/00007. Dodatkowe podziękowania dla Infrastruktury PL-Grid oraz dla Akademickiego Centrum Komputerowego CYFRONET w Krakowie za okazaną pomoc w prowadzeniu obliczeń oraz godziny CPU przyznane w ramach grantów jh1-jh4 oraz mg1-mg6.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A.B. Gaspar, J.L.F. Brito, L.C. Dieguez, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2003, **203**, 251.
- [2] A. Hakuli, M.E. Harlin, L.B. Backman, A.O.I. Krause, *J. Catal.*, 1999, **184**, 349.

- [3] G.S. Pozan, A. Tavman, I. Boz, Chem. Eng. J., 2008, **143**, 180.
- [4] J.J.H.B. Sattler, J. Ruiz-Martinez, E. Santillan-Jimenez, B.M. Weckhuysen, Chem. Rev., 2014, **114**, 10613.
- [5] N.C. Ramani, D.L. Sullivan, J.G. Ekerdt, J. Jehng, I.E. Wachs, J. Catal., 1998, **176**, 143.
- [6] M. Cherian, M.S. Rao, A.M. Hirt, I.E. Wachs, G. Deo, J. Catal., 2002, **211**, 482.
- [7] P. Michorczyk, J. Ogonowski, K. Zeńczak, J. Mol. Catal. A Chem., 2011, **349**, 1.
- [8] P. Michorczyk, P. Pietrzyk, J. Ogonowski, Micropor. Mesopor. Mater., 2012, **161**, 56.
- [9] M.A. Botavina, G. Martra, Y.A. Agafonov, N.A. Gaidai, N.V. Nekrasov, D.V. Trushin, S. Coluccia, A.L. Lapidus, Appl. Catal. A Gen., 2008, **347**, 126.
- [10] B.M. Weckhuysen, I.E. Wachs, R.A. Schoonheydt, Chem. Rev., 1996, **96**, 3327.
- [11] L.F. Liotta, A.M. Venezia, G. Pantaleo, G. Deganello, M. Gruttadauria, R. Noto, Catal. Today, 2004, **91–92**, 231.
- [12] S. Somekawa, H. Watanabe, Y. Oaki, H. Imai, Catal. Commun., 2015, **72**, 161.
- [13] D.S. Kim, J.-M. Tatibouet, I.E. Wachs, J. Catal., 1992, **136**, 209.
- [14] D.S. Kim, I.E. Wachs, J. Catal., 1993, **142**, 166.
- [15] B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, Catal. Today, 1999, **51**, 215.
- [16] E. Groppo, C. Prestipino, F. Cesano, F. Bonino, S. Bordiga, C. Lamberti, P. Thune, J. Niemantsverdriet, A. Zecchina, J. Catal., 2005, **230**, 98.
- [17] E. Groppo, C. Lamberti, S. Bordiga, G. Spoto, A. Zecchina, Chem. Rev., 2005, **105**, 115.
- [18] M.P. McDaniel, K.S. Collins, E.A. Benham, T.H. Cymbaluk, Appl. Catal. A Gen., 2008, **335**, 252.
- [19] C.A. Demmelmaier, R.E. White, J.A. van Bokhoven, S.L. Scott, J. Catal., 2009, **262**, 44.
- [20] L. Zhong, M.-Y. Lee, Z. Liu, Y.-J. Wanglee, B. Liu, S. L. Scott, J. Catal., 2012, **293**, 1.
- [21] A.B. Gaspar, R.L. Martins, M. Schmal, L.C. Dieguez, J. Mol. Catal. A Chem., 2001, **169**, 105.
- [22] A.B. Gaspar, L.C. Dieguez, Appl. Catal. A Gen., 2002, **227**, 241.
- [23] M.P. McDaniel, [w:] Adv. Catal., 2010, str. 123.
- [24] K.C. Jayaratne, T.H. Cymbaluk, M.D. Jensen, ACS Catal., 2018, **8**, 602.
- [25] A. Zecchina, S. Bordiga, E. Groppo, [w:] *Selective Nanocatalysts Nanoscience: Concepts Heterog. Homog. Catal.*, Wiley-VCH, 2011.
- [26] M.P. McDaniel, K.S. Clear, Appl. Catal. A Gen., 2016, **527**, 116.
- [27] E.L. Lee, I.E. Wachs, J. Phys. Chem. C, 2007, **111**, 14410.
- [28] E.L. Lee, I.E. Wachs, J. Phys. Chem. C, 2008, **112**, 6487.
- [29] A. Chakrabarti, I.E. Wachs, Catal. Lett., 2015, **145**, 985.
- [30] C. Moisii, E.W. Deguns, A. Lita, S.D. Callahan, L.J. van de Burgt, D. Magana, A.E. Stiegman, Chem. Mater., 2006, **18**, 3965.
- [31] M.P. McDaniel, Appl. Catal. A Gen., 2017, **542**, 392.
- [32] J.P. Hogan, R.L. Banks, Polymers and Production Thereof, 1958, US Patent 2 825 721.
- [33] J. Handzlik, R. Gryboś, F. Tielens, J. Phys. Chem. C, 2013, **117**, 8138.
- [34] H. Guesmi, F. Tielens, J. Phys. Chem. C, 2012, **116**, 994.
- [35] J. Handzlik, K. Kurleto, Chem. Phys. Lett., 2013, **561–562**, 87.
- [36] B.M. Weckhuysen, L.M. De Ridder, P.J. Grobet, R.A. Schoonheydt, J. Phys. Chem., 1995, **99**, 320.
- [37] D. Cicmil, J. Meeuwissen, A. Vantomme, J. Wang, I.K. Ravenhorst, H.E. van der Bij, A. Muñoz-Murillo, B.M. Weckhuysen, Angew. Chem. Int. Ed., 2015, **127**, 13265.
- [38] A. Cimino, D. Cordischi, S. Febbraro, D. Gazzoli, V. Indovina, M. Occhiuzzi, M. Valigi, F. Bocuzzi, A. Chiorino, G. Ghiotti, J. Mol. Catal., 1989, **55**, 23.
- [39] D.D. Beck, J.H. Lunsford, J. Catal., 1981, **68**, 121.
- [40] P.B. Ayscough, C. Eden, H. Steiner, J. Catal., 1965, **4**, 278.
- [41] B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, Catal. Today, 1999, **49**, 441.
- [42] P. Michorczyk, J. Ogonowski, Chem. Commun., 2012, **48**, 7283.

- [43] B.M. Weckhuysen, L.M. De Ridder, R.A. Schoonheydt, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 4756.
- [44] B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, J.-M. Jehng, I.E. Wachs, S.J. Cho, R. Ryoo, S. Kijlstra, E. Poels, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1995, **91**, 3245.
- [45] A. Zecchina, E. Groppo, A. Damin, C. Prestipino, *Top. Organomet. Chem.*, 2005, **16**, 1.
- [46] V.N. Panchenko, V.A. Zakharov, E.A. Paukshtis, *Appl. Catal. A Gen.*, 2006, **313**, 130.
- [47] M.A. Vuurman, I.E. Wachs, D.J. Stufkens, A. Oskam, *J. Mol. Catal.*, 1993, **80**, 209.
- [48] I.E. Wachs, C.A. Roberts, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 5002.
- [49] T.J. Dines, S. Inglis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 1320.
- [50] E. Groppo, A. Damin, F. Bonino, A. Zecchina, S. Bordiga, C. Lamberti, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 2019.
- [51] N.M. Peek, D.B. Jeffcoat, C. Moisii, L. van de Burgt, S. Profeta Jr., S.L. Scott, A.E. Stiegman, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 4399.
- [52] C. Moisii, D. Jeffcoat, N.M. Peek, V. De Burgt, S.L. Scott, A.E. Stiegman, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **233**, 17149.
- [53] A. Fong, Y. Yuan, S.L. Ivry, S.L. Scott, B. Peters, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 3360.
- [54] Y. Ma, R. Cheng, J. Li, L. Zhong, Z. Liu, X. He, B. Liu, *J. Organomet. Chem.*, 2015, **791**, 311.
- [55] J. Zhang, P. Qiu, Z. Liu, B. Liu, R. J. Batrice, M. Botoshansky, M. S. Eisen, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 3562.
- [56] K.C. Potter, C.W. Beckerle, F.C. Jentoft, E. Schwerdtfeger, M.P. McDaniel, *J. Catal.*, 2016, **344**, 657.
- [57] C. Barzan, A.A. Damin, A. Budnyk, A. Zecchina, S. Bordiga, E. Groppo, *J. Catal.*, 2016, **337**, 45.
- [58] A. Fong, B. Peters, S.L. Scott, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 6073.
- [59] D. Cicmil, I.K. van Ravenhorst, J. Meeuwissen, A. Vantomme, B.M. Weckhuysen, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**, 731.
- [60] C. Barzan, S. Bordiga, E. Groppo, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 2918.
- [61] D. Cicmil, J. Meeuwissen, A. Vantomme, B.M. Weckhuysen, *ChemCatChem*, 2016, **8**, 1937.
- [62] C. Barzan, S. Bordiga, E.A. Quadrelli, E. Groppo, *Top. Catal.* 2016, **59**, 1732.
- [63] L. Floryan, A.P. Borosy, F. Núñez-Zarur, A. Comas-Vives, C. Copéret, *J. Catal.*, 2017, **346**, 50.
- [64] M.F. Delley, C.S. Praveen, A.P. Borosy, F. Núñez-Zarur, A. Comas-Vives, C. Copéret, *J. Catal.*, 2017, **354**, 223.
- [65] Q. Sun, R. Cheng, Z. Liu, X. He, N. Zhao, B. Liu, *ChemCatChem*, 2017, **9**, 3364.
- [66] C. Brown, A. Lita, Y. Tao, N. Peek, M. Crosswhite, M.L. Mileham, J. Krzystek, R. Achey, R. Fu, J.K. Bindra, M. Polinski, Y. Wang, L. van de Burgt, D. Jeffcoat, S. Profeta Jr., A.E. Stiegman, S.L. Scott, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 7442.
- [67] C. Barzan, A. Piovano, L. Braglia, G.A. Martino, C. Lamberti, S. Bordiga, E. Groppo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 17064.
- [68] B.R. Goldsmith, B. Peters, J.K. Johnson, B.C. Gates, S.L. Scott, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 7543.
- [69] A. Fong, C. Vandervelden, S.L. Scott, B. Peters, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 1728.
- [70] E. Morra, G.A. Martino, A. Piovano, C. Barzan, E. Groppo, M. Chiesa, *J. Phys. Chem. C*, 2018, 10.1021/acs.jpcc.8b07699.
- [71] Y. Ma, L. Wang, Z. Liu, R. Cheng, L. Zhong, Y. Yang, X. He, Y. Fang, M. Terano, B. Liu, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2015, **401**, 1.
- [72] M.P. Conley, M. Delley, F. Núñez-Zarur, A. Comas-Vives, C. Copéret, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 5065.
- [73] A. Budnyk, A. Damin, E. Groppo, A. Zecchina, S. Bordiga, *J. Catal.*, 2015, **324**, 79.
- [74] C. Brown, J. Krzystek, R. Achey, A. Lita, R. Fu, R.W. Meulenberg, M. Polinski, N. Peek, Y. Wang, L.J. van de Burgt, S. Profeta Jr., A.E. Stiegman, S.L. Scott, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 5574.
- [75] Z. Liu, R. Cheng, X. He, X. Wu, B. Liu, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 7538.
- [76] P. Sautet, F. Delbecq, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 1788.
- [77] L. Zhong, Z. Liu, R. Cheng, S. Tang, P. Qiu, X. He, M. Terano, B. Liu, *ChemCatChem*, 2012, **4**, 872.

- [78] Ø. Espelid, K.J. Børve, *J. Catal.*, 2000, **195**, 125.
- [79] Ø. Espelid, K.J. Børve, *J. Catal.*, 2002, **205**, 366.
- [80] Ø. Espelid, K.J. Børve, *J. Catal.*, 2002, **206**, 331.
- [81] Z. Cheng, C.S. Lo, *ACS Catal.*, 2012, **2**, 341.
- [82] J. Handzlik, J. Ogonowski, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 5571.
- [83] K.M. Neyman, F. Illas, *Catal. Today*, 2005, **105**, 2.
- [84] M. Gierada, P. Michorczyk, F. Tielens, J. Handzlik, *J. Catal.*, 2016, **340**, 122.
- [85] F. Tielens, C. Gervais, J.F. Lambert, F. Mauri, D. Costa, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 3336.
- [86] M. Gierada, I. Petit, J. Handzlik, F. Tielens, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 32962.
- [87] C.S. Ewing, S. Bhavsar, G. Vesper, J.J. McCarthy, J.K. Johnson, *Langmuir*, 2014, **30**, 5133.
- [88] A. Comas-Vives, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 7475.
- [89] F. Tielens, W. Langenaeker, P. Geerlings, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 2000, **496**, 153.
- [90] M.P. McDaniel, S.J. Martin, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 3289.
- [91] L.M. Baker, W.L. Carrick, *J. Org. Chem.*, 1968, **33**, 616.
- [92] B. Liu, H. Nakatani, M. Terano, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2002, **184**, 387.
- [93] B. Liu, H. Nakatani, M. Terano, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2003, **201**, 189.
- [94] K.Y. Choi, S. Tang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, **91**, 2923.
- [95] K.Y. Choi, S. Tang, W.J. Yoon, *Macromol. Theory Simul.*, 2004, **13**, 169.
- [96] M. Gierada, J. Handzlik, *J. Catal.*, 2018, **359**, 261.
- [97] M. Kantcheva, I.G. Dalla Lana, J.A. Szymura, *J. Catal.*, 1995, **154**, 329.
- [98] S.L. Scott, J. Amor Nait Ajjou, *Chem. Eng. Sci.*, 2001, **56**, 4155.
- [99] J. Amor Nait Ajjou, S.L. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 8968.
- [100] E. Groppo, C. Lamberti, S. Bordiga, G. Spoto, A. Zecchina, *J. Catal.*, 2006, **240**, 172.
- [101] B. Rebenstorff, R. Larsson, *J. Mol. Catal.*, 1981, **11**, 247.
- [102] G. Ghiotti, E. Garrone, A. Zecchina, *J. Mol. Catal.*, 1988, **46**, 61.
- [103] P. Zielinski, I.G. Dalla Lana, *J. Catal.*, 1992, **137**, 368.
- [104] A. Budnyk, A. Damin, C. Barzan, E. Groppo, C. Lamberti, S. Bordiga, A. Zecchina, *J. Catal.*, 2013, **308**, 319.
- [105] M.F. Delley, M.P. Conley, C. Copéret, *Catal. Lett.*, 2014, **144**, 805.
- [106] M.F. Delley, F. Nuñez-Zarur, M.P. Conley, A. Comas-Vives, G. Siddiqi, S. Norsic, V. Monteil, O.V. Safonova, C. Copéret, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2014, **111**, 11624.
- [107] D.L. Myers, J.H. Lunsford, *J. Catal.*, 1985, **92**, 260.
- [108] D.L. Myers, J.H. Lunsford, *J. Catal.*, 1986, **99**, 140.
- [109] M.P. Conley, M.F. Delley, G. Siddiqi, G. Lapadula, S. Norsic, V. Monteil, O.V. Safonova, C. Copéret, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 1872.
- [110] J.P. Hogan, [w:] *Appl. Ind. Catal.*, B. Leach (Red.), Academic Press, New York 1983, str. 149.
- [111] M. Gierada, J. Handzlik, *J. Catal.*, 2017, **352**, 314.
- [112] A. Chakrabarti, M. Gierada, J. Handzlik, I.E. Wachs, *Top. Catal.*, 2016, **59**, 725.
- [113] B. Liu, P. Šindelář, Y. Fang, K. Hasebe, M. Terano, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2005, **238**, 142.

Praca wpłynęła do Redakcji 28 października 2018 roku