

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 246031 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **440502**

(22) Data zgłoszenia: **2022.02.28**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.09.04 BUP 36/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.11.18 WUP 47/2024**

(51) MKP:

B01J 23/92 (2006.01)

B01J 23/28 (2006.01)

B01J 21/08 (2006.01)

C07C 6/04 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA KRAKOWSKA IM. TADEUSZA
KOŚCIUSZKI, Kraków, PL**

UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI, Kraków, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

MARIYA MYRADOVA, Kraków, PL

PIOTR MICHORCZYK, Kraków, PL

ANNA ROKICIŃSKA, Proszowice, PL

PIOTR KUŚTROWSKI, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Łukasz Wściubiak, Kraków, PL

(54) Tytuł:

**Sposób aktywacji heterogenicznego katalizatora tlenkowego do zastosowania w reakcji
metatezy olefin**

PL 246031 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób aktywacji heterogenicznego katalizatora tlenkowego do zastosowania w reakcji metatezy olefin.

Uniwersalnymi układami katalitycznymi stosowanymi w metatezie olefin są heterogeniczne katalizatory tlenkowe, otrzymywane poprzez impregnację nośników o rozwiniętej powierzchni rozpuszczalnymi solami prekursorów. Katalizatory metatezy aktywują podwójne wiązanie C=C olefin przekształcając je w centra karbenowe ($M=CHR$, gdzie M to atom metalu, a R to grupa alkilowa lub wodór), uważane według mechanizmu Chauvina i Herrissona za centra aktywne. W dalszym kontakcie z olefiną, centra te przekształcają się w kompleksy metalacyklobutanowe, które z kolei ulegają rozpadowi do produktów lub substratów. Liczba centrów karbenowych powstających w środowisku reakcji zwykle nie przekracza 1,5–2% (J. Handzlik, J. Ogonowski, Dynamic chemical counting of active centers of molybdena – alumina metathesis catalysts, *Catalysis Letters*, 88, 119–122 (2003); K. Amakawa, S. Wrabetz, J. Kröhnert, G. Tzolova-Müller, R. Schlögl, A. Trunschke, In situ generation of active sites in olefin metathesis, *Journal of American Chemistry Society* 134, 11462 (2012)). Ilość tych centrów aktywnych można zwiększyć na etapie syntezy katalizatora lub przez jego aktywację przez rozpoczęciem reakcji metatezy.

Katalizatory zawierające tlenki molibdenu znalazły szerokie zastosowanie przemysłowe w reakcji metatezy ze względu na wytrzymałość w zakresie umiarkowanych temperatur (25–250°C). Poniżej przedstawiono przykłady aktywacji katalizatorów, otrzymanych metodą impregnacji nośnika o rozwiniętej powierzchni, znane ze stanu techniki.

Ze zgłoszenia patentowego US20160075617A1 Supported metal oxides for olefin metathesis and related methods znana jest metoda aktywacji heterogenicznego katalizatora molibdenowego (MoO_3/SiO_2) i wolframowego (WO_3/SiO_2), osadzonych na nośniku krzemionkowym o wysokiej powierzchni właściwej nośnika 1200 m²/g, w przepływie węglowodorów nienasyconych. W znanym sposobie 100 mg katalizatora kalcynowano w przepływie powietrza o natężeniu 50 cm³/min w temperaturze 550°C przez 30 min, po czym powietrze zastąpiono azotem z natężeniem przepływu $N_2 = 100$ cm³/min przez 30 min.

Po kalcynacji katalizator MoO_3/SiO_2 aktywowano w przepływie $C_3H_6:N_2$ o natężeniu odpowiednio 4:96 cm³/min w temperaturze 550°C przez 30 min, po czym układ przedmuchiwano azotem $N_2 = 100$ cm³/min przez kolejne 10 min, a następnie ochłodzono do temperatury pokojowej z zachowaniem dotychczasowego przepływu azotu. Tak aktywowany katalizator wykorzystano w reakcji metatezy w której przepływ surowców wynosił $C_3H_6:N_2=40:5$ cm³/min. Katalizator WO_3/SiO_2 , po kalcynacji aktywowano w przepływie $C_3H_6:N_2$ o natężeniu odpowiednio 4:96 cm³/min w temperaturze 550°C przez 30 min, po czym temperaturę podniesiono do 700°C z szybkością 10°C/min, a po osiągnięciu temperatury utrzymywano w niej katalizator przez kolejne 30 min. Następnie układ przedmuchiwano azotem $N_2 = 100$ cm³/min przez kolejne 10 min i ochłodzono do temperatury pokojowej z zachowaniem dotychczasowego przepływu azotu. Tak aktywowany katalizator wykorzystano w reakcji metatezy propylenu w której przepływ surowców wynosił $C_3H_6:N_2=80:10$ cm³/min.

Opis ujawnia również procedurę regeneracji katalizatora, polegającą na wygrzewaniu katalizatora w przepływie powietrza, a następnie powtórnej aktywacji katalizatora w sposób opisany powyżej. Drugą metodą regeneracji, było wygrzewanie katalizatora do temperatury 550°C (MoO_3/SiO_2) lub 700°C (WO_3/SiO_2) w przepływie azotu.

W publikacji "Simple and Efficient Way of Molybdenum Oxide-Based Catalyst Activation for Olefins Metathesis by Methane Pretreatment" (P. Michorczyk, A. Węgrzyniak, A. Węgrzynowicz, J. Handzlik, *ACS Catalysis*, 9, 11461–11467 (2019)) opisano metodę aktywacji katalizatora MoO_3 osadzonego na powierzchni mezoporowatej krzemionki SBA-1 (powierzchnia właściwa nośnika 1100 m²/g). 200 mg katalizatora 20% $MoO_3/SBA-1$ ogrzewano do temperatur aktywacji wynoszących 550–700°C w przepływie argonu o natężeniu 20 cm³/min. Po ustaleniu temperatury, wygrzewano katalizator przez 30 min, a następnie argon zastąpiono metanem o natężeniu przepływu metanu wynoszącym 20 cm³/min na czas aktywacji odpowiednio 5, 15, 30 lub 60 min, po czym schłodzono do 50°C w przepływie Ar. Reakcję metatezy przeprowadzono w temperaturze 50°C, przepływ surowców reakcji wynosił $C_3H_6:Ar=28:2$ cm³/min.

Celem niniejszego wynalazku jest opracowanie sposobu aktywacji molibdenowego heterogenicznego katalizatora tlenkowego, zwiększający wydajność katalizatora w reakcji metatezy olefin.

Zgodnie z wynalazkiem, sposób aktywacji molibdenowego heterogenicznego katalizatora tlenkowego do zastosowania w reakcji metatezy olefin, w którym katalizator ogrzewa się w zamkniętym reaktorze, przy stałym przepływie argonu, do temperatury 550–700°C, wygrzewa przez 30 minut w tej temperaturze, po czym wprowadza się do argonu na czas aktywacji gaz aktywujący, a po zakończeniu aktywacji wygrzewa się katalizator w przepływie argonu i schładza do 50°C, charakteryzuje się tym, że podczas procesu natężenie przepływu argonu jest stałe i wynosi 45 cm³/min, gazem aktywującym jest etan lub propan o natężeniu przepływu 5 cm³/min, aktywacja trwa 1–120 min, wygrzewanie po aktywacji 15 minut, a ogrzewanie i schładzanie układu prowadzi przy zmianie temperatury z szybkością 15°C/min.

Katalizator aktywowany sposobem zgodnie z wynalazkiem stosuje się w reakcji metatezy olefin, bezpośrednio po schłodzeniu katalizatora do temperatury 50°.

Skuteczność katalizatora aktywowanego sposobem według wynalazku sprawdzono w reakcji metatezy propylenu w następujących warunkach:

Natężenie przepływu argonu wynosiło 5 cm³/min przy jednoczesnym przepływie 47 cm³/min propylenu. Na katalizatorze w temperaturze 50°C zachodziła reakcja metatezy propylenu o czystości 99,5%. Po czasie 60 min katalizator przestaje pracować z zadowalającą wydajnością, dochodzi do dezaktywacji katalizatora.

Katalizator aktywowany sposobem zgodnie z wynalazkiem po użyciu w reakcji metatezy, można regenerować 4 krotnie poprzez ogrzanie w przepływie argonu 45 cm³/min do temperatury z zakresu 550–700°C i wygrzanie przez 30 minut w tej temperaturze. Po 4 krotnej regeneracji i wykorzystaniu katalizatora w reakcji metatezy, katalizator można poddać ponownej aktywacji.

Przedmiot wynalazku objaśniono w szczegółach w poniższych przykładach, w których przedstawiono sposoby otrzymywania przykładowego katalizatora wraz ich zastosowaniem w reakcji metatezy propylenu.

Przygotowanie katalizatora do aktywacji

Katalizator zawierający 5% mas. MoO₃ zastosowany w przykładach otrzymano sposobem znanym ze stanu techniki. W tym celu 1 g krzemionki o powierzchni właściwej 480 g/m² poddano impregnacji 1 cm³ wodnego roztworu molibdenianu amonu zawierającego 0,0646 g heptamolibdenianu amonu (POCH Gliwice). Po impregnacji materiał suszono w temperaturze pokojowej przez 8 h, a następnie w 120°C przez 4 h. Wyszuszony materiał ogrzano do temperatury 550°C, w przy swobodnym dostępie powietrza, podnosząc ją z szybkością 2°C/min i wygrzewano w warunkach izotermicznych przez 10 h. Tak przygotowany katalizator podzielono na frakcje. Dalsze zastosowanie w przykładach znajduje frakcja katalizatora o uziarnieniu 0,2–0,3 mm.

Przykład 1

200 mg katalizatora 5% MoO₃/SiO₂ otrzymanego jak wyżej, umieszczono w ciśnieniowym reaktorze przepływowym, przy natężeniu przepływu argonu wynoszącym 45 cm³/min. Katalizator ogrzano do temperatury 700°C z prędkością 15°C/min, a następnie wygrzewano w temperaturze 700°C przez 30 minut. Po tym czasie do reaktora wprowadzono dodatkowo etan z natężeniem przepływu 5 cm³/min i prowadzono aktywację katalizatora przez 30 min bez zmiany temperatury. Następnie odcięto przepływ etanu i katalizator wygrzewano przez 15 min bez zmiany pozostałych parametrów, po czym obniżono temperaturę układu do 50°C z szybkością 15°C/min.

Katalizator aktywowany zgodnie z przykładem 1 zastosowano w reakcji metatezy propylenu przy objętościowym natężeniu przepływu 47 cm³/min propylenu i 5 cm³/min argonu. Aktywność katalizatora aktywowanego zgodnie z przykładem 1 przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1

Aktywność katalityczna aktywowanego katalizatora w reakcji metatezy propylenu		
Stopień konwersji propylenu [%]	Aktywność specyficzna [mmol _{propylen} h ⁻¹ g _{kat} ⁻¹]	TOF [h ⁻¹]
12,74	88,20	76,89

Przykład 2

200 mg katalizatora 5% MoO₃/SiO₂ otrzymanego jak wyżej, umieszczono w ciśnieniowym reaktorze przepływowym, przy natężeniu przepływu argonu wynoszącym 45 cm³/min. Katalizator ogrzano do temperatury 600°C z prędkością 15°C/min, a następnie wygrzewano w temperaturze 600°C przez 30 minut. Po tym czasie do reaktora wprowadzono dodatkowo etan z natężeniem przepływu 5 cm³/min i prowadzono aktywację katalizatora przez 15 min bez zmiany temperatury. Następnie odcięto przepływ etanu i katalizator wygrzewano przez 15 min bez zmiany pozostałych parametrów, po czym obniżono temperaturę układu do 50°C z szybkością 15°C/min.

Katalizator aktywowany zgodnie z przykładem 2 zastosowano w reakcji metatezy propylenu przy objętościowym natężeniu przepływu 47 cm³/min propylenu i 5 cm³/min argonu. Aktywność katalizatora aktywowanego zgodnie z przykładem 2 przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Aktywność katalityczna aktywowanego katalizatora w reakcji metatezy propylenu		
Stopień konwersji propylenu [%]	Aktywność specyficzna [mmol _{propylen} h ⁻¹ g _{kat} ⁻¹]	TOF [h ⁻¹]
4,06	28,23	24,498

Przykład 3

200 mg katalizatora 5% MoO₃/SiO₂ otrzymanego jak wyżej, umieszczono w ciśnieniowym reaktorze przepływowym, przy natężeniu przepływu argonu wynoszącym 45 cm³/min. Katalizator ogrzano do temperatury 600°C z prędkością 15°C/min, a następnie wygrzewano w temperaturze 600°C przez 30 minut. Po tym czasie do reaktora wprowadzono dodatkowo propan z natężeniem przepływu 5 cm³/min i prowadzono aktywację katalizatora przez 30 min bez zmiany temperatury. Następnie odcięto przepływ propanu i katalizator wygrzewano przez 15 min bez zmiany pozostałych parametrów, po czym obniżono temperaturę układu do 50°C z szybkością 15°C/min.

Katalizator aktywowany zgodnie z przykładem 3 zastosowano w reakcji metatezy propylenu przy objętościowym natężeniu przepływu 47 cm³/min propylenu i 5 cm³/min argonu. Aktywność katalizatora aktywowanego zgodnie z przykładem 3 przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Aktywność katalityczna aktywowanego katalizatora w reakcji metatezy propylenu		
Stopień konwersji propylenu [%]	Aktywność specyficzna [mmol _{propylen} h ⁻¹ g _{kat} ⁻¹]	TOF [h ⁻¹]
34,92	242,58	698,342

Przykład 4

200 mg katalizatora 5% MoO₃/SiO₂ otrzymanego jak wyżej, umieszczono w ciśnieniowym reaktorze przepływowym, przy natężeniu przepływu argonu wynoszącym 45 cm³/min. Katalizator ogrzano do temperatury 550°C z prędkością 15°C/min, a następnie wygrzewano w temperaturze 550°C przez 30 minut. Po tym czasie do reaktora wprowadzono dodatkowo propan z natężeniem przepływu 5 cm³/min i prowadzono aktywację katalizatora przez 60 min bez zmiany temperatury. Następnie odcięto przepływ propanu i katalizator wygrzewano przez 15 min bez zmiany pozostałych parametrów, po czym obniżono temperaturę układu do 50°C z szybkością 15°C/min.

Katalizator aktywowany zgodnie z przykładem 4 zastosowano w reakcji metatezy propylenu przy objętościowym natężeniu przepływu 47 cm³/min propylenu i 5 cm³/min argonu. Aktywność katalizatora aktywowanego zgodnie z przykładem 4 przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4

Aktywność katalityczna aktywowanego katalizatora w reakcji metatezy propylenu		
Stopień konwersji propylenu [%]	Aktywność specyficzna [mmol _{propylen} h ⁻¹ g _{kat} ⁻¹]	TOF [h ⁻¹]
26,66	185,99	535,42

Przykład 5

200 mg katalizatora 5% MoO₃/SiO₂ otrzymanego jak wyżej, umieszczono w ciśnieniowym reaktorze przepływowym, przy natężeniu przepływu argonu wynoszącym 45 cm³/min. Katalizator ogrzano do temperatury 700°C z prędkością 15°C/min, a następnie wygrzewano w temperaturze 700°C przez 30 minut. Po tym czasie do reaktora wprowadzono dodatkowo etan z natężeniem przepływu 5 cm³/min i prowadzono aktywację katalizatora przez 1 min bez zmiany temperatury. Następnie odcięto przepływ etanu i katalizator wygrzewano przez 15 min bez zmiany pozostałych parametrów, po czym obniżono temperaturę układu do 50°C z szybkością 15°C/min.

Katalizator aktywowany zgodnie z przykładem 5 zastosowano w reakcji metatezy propylenu przy objętościowym natężeniu przepływu 47 cm³/min propylenu i 5 cm³/min argonu. Aktywność katalizatora aktywowanego zgodnie z przykładem 5 przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5

Aktywność katalityczna aktywowanego katalizatora w reakcji metatezy propylenu		
Stopień konwersji propylenu [%]	Aktywność specyficzna [mmol _{propylen} h ⁻¹ g _{kat} ⁻¹]	TOF [h ⁻¹]
30,05	208,55	181,31

Przykład 6

200 mg katalizatora 5% MoO₃/SiO₂ otrzymanego jak wyżej, umieszczono w ciśnieniowym reaktorze przepływowym, przy natężeniu przepływu argonu wynoszącym 45 cm³/min. Katalizator ogrzano do temperatury 650°C z prędkością 15°C/min, a następnie wygrzewano w temperaturze 650°C przez 30 minut. Po tym czasie do reaktora wprowadzono dodatkowo propan z natężeniem przepływu 5 cm³/min i prowadzono aktywację katalizatora przez 2 min bez zmiany temperatury. Następnie odcięto przepływ propanu i katalizator wygrzewano przez 15 min bez zmiany pozostałych parametrów, po czym obniżono temperaturę układu do 50°C z szybkością 15°C/min.

Katalizator aktywowany zgodnie z przykładem 6 zastosowano w reakcji metatezy propylenu przy objętościowym natężeniu przepływu 47 cm³/min propylenu i 5 cm³/min argonu. Aktywność katalizatora aktywowanego zgodnie z przykładem 6 przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6

Aktywność katalityczna aktywowanego katalizatora w reakcji metatezy propylenu		
Stopień konwersji propylenu [%]	Aktywność specyficzna [mmol _{propylen} h ⁻¹ g _{kat} ⁻¹]	TOF [h ⁻¹]
1,42	9,85	28,35

Przykład 7

200 mg katalizatora 5% MoO₃/SiO₂ otrzymanego jak wyżej, umieszczono w ciśnieniowym reaktorze przepływowym, przy natężeniu przepływu argonu wynoszącym 45 cm³/min. Katalizator ogrzano do temperatury 600°C z prędkością 15°C/min, a następnie wygrzewano w temperaturze 600°C przez 30 minut. Po tym czasie do reaktora wprowadzono dodatkowo etan z natężeniem przepływu 5 cm³/min i prowadzono aktywację katalizatora przez 120 min bez zmiany temperatury. Następnie odcięto przepływ etanu i katalizator wygrzewano przez 15 min bez zmiany pozostałych parametrów, po czym obniżono temperaturę układu do 50°C z szybkością 15°C/min.

Katalizator aktywowany zgodnie z przykładem 7 zastosowano w reakcji metatezy propylenu przy objętościowym natężeniu przepływu 47 cm³/min propylenu i 5 cm³/min argonu. Aktywność katalizatora aktywowanego zgodnie z przykładem 7 przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7

Aktywność katalityczna aktywowanego katalizatora w reakcji metatezy propylenu		
Stopień konwersji propylenu [%]	Aktywność specyficzna [mmol _{propylen} h ⁻¹ g _{kat} ⁻¹]	TOF [h ⁻¹]
30,0	208,36	181,03

Przykład 8

200 mg katalizatora 5% MoO₃/SiO₂ otrzymanego jak wyżej, umieszczono w ciśnieniowym reaktorze przepływowym, przy natężeniu przepływu argonu wynoszącym 45 cm³/min. Katalizator ogrzano do temperatury 550°C z prędkością 15°C/min, a następnie wygrzewano w temperaturze 550°C przez 30 minut. Po tym czasie do reaktora wprowadzono dodatkowo propan z natężeniem przepływu 5 cm³/min i prowadzono aktywację katalizatora przez 120 min bez zmiany temperatury. Następnie odcięto przepływ propanu i katalizator wygrzewano przez 15 min bez zmiany pozostałych parametrów, po czym obniżono temperaturę układu do 50°C z szybkością 15°C/min.

Katalizator aktywowany zgodnie z przykładem 8 zastosowano w reakcji metatezy propylenu przy objętościowym natężeniu przepływu 47 cm³/min propylenu i 5 cm³/min argonu. Aktywność katalizatora aktywowanego zgodnie z przykładem 8 przedstawiono w tabeli 8.

Tabela 8

Aktywność katalityczna aktywowanego katalizatora w reakcji metatezy propylenu		
Stopień konwersji propylenu [%]	Aktywność specyficzna [mmol _{propylen} h ⁻¹ g _{kat} ⁻¹]	TOF [h ⁻¹]
23,37	161,41	464,68

Przykład 9 – praca w cyklach

200 mg katalizatora 5% MoO₃/SiO₂ otrzymanego jak wyżej, umieszczono w ciśnieniowym reaktorze przepływowym, przy natężeniu przepływu argonu wynoszącym 45 cm³/min. Katalizator ogrzano do temperatury 600°C z prędkością 15°C/min, a następnie wygrzewano w temperaturze 600°C przez 30 minut. Po tym czasie do reaktora wprowadzono dodatkowo propan z natężeniem przepływu 5 cm³/min i prowadzono aktywację katalizatora przez 30 min bez zmiany temperatury. Następnie odcięto przepływ propanu i katalizator wygrzewano przez 15 min bez zmiany pozostałych parametrów, po czym obniżono temperaturę układu do 50°C z szybkością 15°C/min.

Tak aktywowany katalizator zastosowano w reakcji metatezy propylenu przy objętościowym natężeniu przepływu 47 cm³/min propylenu i 5 cm³/min argonu. Metatezę prowadzono, aż do obniżenia się aktywności katalizatora.

Następnie katalizator poddano regeneracji. W tym celu ogrzano go w przepływie argonu 45 cm³/min do temperatury 600°C z prędkością 15°C/min, wygrzano w temperaturze 600°C przez 30 minut, a następnie obniżono temperaturę układu do 50°C z szybkością 15°C/min.

Katalizator regenerowany zastosowano w reakcji metatezy propylenu przy objętościowym natężeniu przepływu 47 cm³/min propylenu i 5 cm³/min argonu, aż do obniżenia się aktywności katalizatora.

Regenerację katalizatora i reakcję metatezy propylenu powtarzano 4 krotnie.

Następnie katalizator powtórnie aktywowano. W tym celu ogrzano katalizator w przepływie argonu 45 cm³/min do temperatury 600°C z prędkością 15°C/min, a następnie wygrzewano w powietrzu przy natężeniu przepływu powietrza 50 cm³/min przez 30 min, po czym powietrze zastąpiono argonem o natężeniu przepływu 45 cm³/min i pozostawiono na 30 min bez zmiany temperatury. Po tym czasie do reaktora wprowadzono dodatkowo propan z natężeniem przepływu 5 cm³/min i prowadzono aktywację katalizatora przez 30 min bez zmiany temperatury. Następnie odcięto przepływ propanu i katalizator wygrzewano przez 15 min bez zmiany pozostałych parametrów, po czym obniżono temperaturę układu do 50°C z szybkością 15°C/min.

Katalizator powtórnie aktywowany zastosowano w reakcji metatezy propylenu przy objętościowym natężeniu przepływu 47 cm³/min propylenu i 5 cm³/min argonu, aż do obniżenia się jego aktywności.

Następnie katalizator poddano regeneracji, w tym celu ogrzano go w przepływie argonu wynoszącym 45 cm³/min do temperatury 600°C z prędkością 15°C/min, wygrzano w temperaturze 600°C przez 30 minut, a następnie obniżono temperaturę układu do 50°C z szybkością 15°C/min.

Katalizator regenerowany jak wyżej zastosowano w reakcji metatezy propylenu przy objętościowym natężeniu przepływu 47 cm³/min propylenu i 5 cm³/min argonu, aż do obniżenia się jego aktywności.

Regenerację katalizatora i reakcję metatezy propylenu powtarzano 4 krotnie, po powtórnej aktywacji.

Aktywności katalizatora aktywowanego, a następnie regenerowanego i powtórnie aktywowanego zgodnie z przykładem 9 przedstawiono w tabeli 9.

Tabela 9

Aktywność katalityczna katalizatora w reakcji metatezy propylenu			
Krok	Stopień konwersji propylenu [%]	Aktywność specyficzna [mmol _{propylen} h ⁻¹ g _{kat} ⁻¹]	TOF [h ⁻¹]
Aktywacja	37,28	258,44	744,00
Regeneracja 1	35,85	248,49	715,35
Regeneracja 2	34,43	238,69	687,13
Regeneracja 3	27,39	189,91	546,70
Regeneracja 4	7,01	48,62	139,97
Powtórna aktywacja	36,91	255,85	736,54
Regeneracja 1	30,42	210,88	607,08
Regeneracja 2	22,89	158,68	456,83
Regeneracja 3	5,22	36,15	104,08
Regeneracja 4	6,81	47,19	135,86

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób aktywacji molibdenowego heterogenicznego katalizatora tlenkowego do zastosowania w reakcji metatezy olefin, w którym katalizator ogrzewa się w zamkniętym reaktorze, przy stałym przepływie argonu, do temperatury 550–700°C, wygrzewa przez 30 minut w tej temperaturze, po czym wprowadza się do argonu na czas aktywacji gaz aktywujący, a po zakończeniu aktywacji wygrzewa się katalizator w przepływie argonu i schładza do 50°C, **znamienny tym**, że podczas procesu natężenie przepływu argonu jest stałe i wynosi 45 cm³/min, gazem aktywującym jest etan lub propan o natężeniu przepływu 5 cm³/min, aktywacja trwa 1–120 min, wygrzewanie po aktywacji 15 minut, a ogrzewanie i schładzanie układu prowadzi przy zmianie temperatury z szybkością 15°C/min.