

Streszczenie rozprawy doktorskiej o tytule:

## ***Konwersja *n*-parafin na katalizatorach zawierających SBA-15***

mgr inż. Dominika Czycz

Celem pracy było opracowanie formuły katalizatora zawierającego AISBA-15, który w hydrokonwersji *n*-parafin charakteryzowałby się wysoką aktywnością i selektywnością do produktów izomeryzacji. Właściwości otrzymanych katalizatorów zawierających AISBA-15 porównano z właściwościami katalizatorów zawierających komercyjny amorficzny glinokrzemian  $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$  (Siral 30 f-my Sasol, Niemcy). Część eksperymentalna pracy doktorskiej obejmowała preparatykę AISBA15 metodą syntezy bezpośredniej, preparatykę katalizatorów (Pt, Ni, PtMo) zawierających AISBA-15 i  $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ , charakterystykę otrzymanych nośników i katalizatorów (tj. XRD, sorpcja  $\text{N}_2$ , SEM, TEM, XRF, AAS,  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR, FT-IR *P*<sub>y</sub>, XPS, TPD-NH<sub>3</sub>) oraz testy katalityczne hydrokonwersji *n*-C<sub>16</sub> i *n*-C<sub>7</sub>.

I. Na podstawie wyników badań w zakresie preparatyki AISBA-15, ze względu na zastosowanie tego materiału jako nośnika katalizatorów hydrokonwersji *n*-parafin, przyjęto warunki syntezy pozwalające na otrzymanie materiału charakteryzującego się wysokim stopniem uporządkowania struktury, dużą średnicą mezoporów, dużą grubością ścian mezoporów oraz zmniejszoną objętością mikroporów. Według danych literaturowych zwiększenie grubości ścian mezoporów i zmniejszenie objętości mikroporów wpływa na zwiększenie stabilności hydrotermalnej SiSBA-15. W przeprowadzonych badaniach określono wpływ warunków obróbki hydrotermalnej (100 i 120°C, 24-96 h) oraz wpływ współrozpuszczalnika (1,3,5-trimetylobenzenu – TMB) na uporządkowanie struktury, średnicę mezoporów, grubość ścian mezoporów oraz objętość mikroporów w materiałach AISBA-15 syntezowanych z zastosowaniem izopropanolanu glinu przy założonym stosunku molowym Si/Al=7. Wykazano, iż (i) materiały AISBA-15 syntezowane przy pH=1,8 charakteryzują się dużą grubością ścian mezoporów (>4 nm), (ii) zwiększenie temperatury i wydłużenie czasu obróbki hydrotermalnej w badanych zakresach pozwala na zwiększenie średnicy mezoporów (z 6,5 do 7,8 nm) i zmniejszenie objętości mikroporów (z 0,13 do poniżej 0,06 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>), (iii) zastosowanie TMB w syntezie AISBA-15 nie pozwala na otrzymanie struktury heksagonalnej, prowadzi natomiast do otrzymania materiału MCF o bimodalnym rozkładzie średnicy mezoporów (3,8 i 12,4 nm). Na podstawie otrzymanych

wyników do dalszych badań przyjęto następujące warunki obróbki hydrotermalnej: temperatura – 120°C i czas – 24 h. Wytypowane warunki obróbki hydrotermalnej zastosowano w syntezie AISBA-15 z udziałem siarczanu glinu i izopropanolanu glinu przy założonych stosunkach molowych Si/Al równych 7 i 20. Według doniesień literaturowych materiały AISBA-15 syntezowane z zastosowaniem siarczanu glinu w porównaniu do materiałów syntezowanych z zastosowaniem izopropanolanu glinu charakteryzują się gorszym uporządkowaniem struktury. W przeprowadzonych badaniach wykazano, iż zwiększenie stopnia uporządkowania struktury AISBA-15 syntezowanego z udziałem siarczanu glinu można uzyskać poprzez zwiększenie pH syntezy z 0,7 do 1,8.

II. Otrzymane materiały AISBA-15 zastosowano w preparatyce katalizatorów Pt i wykazano, iż stabilność AISBA-15 w warunkach preparatyki katalizatorów (formowanie, impregnacja) zależy od rodzaju prekursora Al użytego w syntezie tych materiałów – większą stabilnością struktury charakteryzują się materiały AISBA-15 syntezowane z zastosowaniem izopropanolanu glinu. Na podstawie wyników testów hydrokonwersji *n*-C<sub>16</sub> i *n*-C<sub>7</sub> do dalszych badań wytypowano nośnik zawierający AISBA-15 otrzymane z udziałem izopropanolanu glinu przy założonym stosunku Si/Al=7. Katalizator Pt zawierający ten nośnik, charakteryzuje się największą całkowitą aktywnością oraz pozwala na minimalizację wydajności produktów hydrogenolizy, co wynika z jego zbilansowanego stosunku funkcji metalicznej do kwasowej.

III. Wytypowany nośnik AISBA-15 użyto w preparatyce AISBA-15 z zastosowaniem metody impregnacji nanocząstkami Pt oraz metody impregnacji wodnym roztworem H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Wykazano, iż katalizator otrzymany metodą impregnacji nanocząstkami Pt w porównaniu do katalizatora otrzymanego metodą impregnacji wodnym roztworem H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> charakteryzuje się mniejszą mocą centrów kwasowych Brønsteda. Metoda wprowadzenia Pt wpływa na dystrybucję rozmiaru cząstek Pt na powierzchni katalizatora – wielkość cząstek Pt dla katalizatora otrzymanego z zastosowaniem metody impregnacji nanocząstkami Pt mieści się w zakresie 4-9 nm, natomiast wielkość cząstek Pt dla katalizatora otrzymanego metodą impregnacji wodnym roztworem H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> mieści się w zakresie 2-20 nm. Istotny wpływ metody wprowadzenia Pt na wydajność produktów izomeryzacji stwierdzono w przypadku hydrokonwersji *n*-C<sub>7</sub> – zastosowanie metody impregnacji nanocząsteczkami Pt w porównaniu do impregnacji wodnym roztworem H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> pozwala na zwiększenie wydajności *i*-C<sub>7</sub> o 11,5% wag.. Zwiększenie wydajności produktów izomeryzacji wynika głównie ze zmniejszenia aktywności katalizatora w reakcji dehydrocyklizacji.

IV. Określono wpływ rodzaju nośnika (ALSBA-15,  $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) i metalu (Pt, 1% wag.; Ni, 4,5% wag.) na właściwości katalizatorów oraz na ich aktywność i selektywność w hydrokonwersji  $n\text{-C}_{16}$  i  $n\text{-C}_7$ . Wykazano, iż katalizatory Pt i Ni zawierające ALSBA-15 charakteryzują się większą aktywnością w hydrokonwersji  $n\text{-C}_{16}$  niż katalizatory zawierające  $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ponadto produkty otrzymane na katalizatorach zawierających ALSBA-15 charakteryzują się mniejszym udziałem produktów hydrogenolizy. Zastosowanie katalizatora Pt(1% wag.)/ALSBA-15 w porównaniu do Pt(1% wag.)/ $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$  pozwala na prawie dwukrotne zwiększenie wydajności produktów izomeryzacji  $n\text{-C}_7$ .

V. Określono wpływ Mo na właściwości i aktywność katalizatorów PtMo otrzymanych z zastosowaniem ALSBA-15 oraz  $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ . Wykazano, iż wpływ Mo (4% wag.; Pt/Mo=0,25) na stężenie i moc centrów kwasowych Brønsteda w nieredukowanych katalizatorach zależy od dystrybucji atomów glinu na powierzchni nośnika. Obecność Mo w katalizatorze Pt(1% wag.)Mo(4% wag.)/ALSBA-15 prowadzi do zwiększenia mocy centrów kwasowych. Biorąc pod uwagę niskie stężenie atomowe Al na powierzchni nośnika założono, iż w tym katalizatorze dominują centra kwasowe Brønsteda związane z obecnością amorficznego tlenku molibdenu tworzącego multi-warstwę. Obecność Mo w katalizatorze Pt(1% wag.)Mo(4% wag.)/ $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$  prowadzi do zwiększenia stężenia centrów kwasowych Brønsteda o słabej mocy. Biorąc pod uwagę duże stężenia atomowe Al na powierzchni nośnika założono, iż w tym katalizatorze dominują centra kwasowe związane z oddziaływaniami Mo-Al. Na podstawie wyników testów katalitycznych hydrokonwersji  $n\text{-C}_{16}$  i  $n\text{-C}_7$  wykazano iż, wpływ składu katalizatora PtMo na wydajność produktów izomeryzacji w hydrokonwersji węglowodorów  $n$ -parafinowych zależy nie tylko od reaktywności surowca, lecz także od rodzaju nośnika, co wynika z różnej podatności na redukcję, a przez to utratę aktywności, centrów kwasowych powstałych po wprowadzeniu molibdenu. W hydrokonwersji  $n\text{-C}_{16}$ , w przypadku zastosowania ALSBA-15 największą wydajność produktów izomeryzacji (36,2% wag.) otrzymano na katalizatorze zawierającym 0,5% wag. Pt i 8% wag. Mo, zaś w przypadku zastosowania  $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$  – na katalizatorze zawierającym 1% wag. Pt i 4% wag. Mo (38,5% wag.). W hydrokonwersji  $n\text{-C}_7$ , w przypadku zastosowania ALSBA-15 największą wydajność produktów izomeryzacji (52,1% wag.) otrzymano na katalizatorze zawierającym 1% wag. Pt i 4% wag. Mo, zaś w przypadku zastosowania  $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$  – na katalizatorze zawierającym 0,5% wag. Pt i 8% wag. Mo (36,4% wag.).

VI. Spośród otrzymanych katalizatorów najlepsze właściwości w hydrokonwersji  $n\text{-C}_{16}$  wykazuje katalizator Pt(0,5% wag.)Mo(8% wag.)/ALSBA-15. Zastosowanie tego katalizatora

pozwała na osiągnięcie wysokiej wydajności produktów izomeryzacji (36,3% wag.) oraz minimalizację wydajności produktów hydrogenolizy. W hydrokonwersji *n*-C<sub>7</sub> największą wydajność produktów izomeryzacji (56,4% wag.) uzyskano na katalizatorze Pt(1% wag.)/AISBA-15 otrzymanym z zastosowaniem metody impregnacji nanocząstkami Pt.