

Streszczenie rozprawy doktorskiej o tytule:

„Mezoporowate katalizatory hydrodecyklizacji i izomeryzacji węglowodorów”

mgr inż. Karolina Grzeszczak

Celem niniejszej pracy było:

1) Określenie wpływu warunków preparatyki na teksturę i morfologię materiałów mezoporowatych.

W badaniach przeprowadzonych w tej części pracy uwzględniono:

a) wpływ rodzaju surfaktantu na właściwości materiałów mezoporowatych

W preparatyce materiałów krzemionkowych stosowano surfaktanty kationowe (czwartorzędowe bromki amoniowe, DMPM-11 oraz M₂M-9) i cukrowe (dekanol-N-metylo glukamid, MEGA) otrzymane w Zakładzie Technologii Organicznej i Farmaceutycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. W preparatyce materiałów glinowokrzemowych stosowano surfaktanty niejonowe etoksylogowane alkohole o różnej długości łańcuchów alkilowych i ilości grup etoksylogowych (dostępne na rynku pod nazwą handlową Rokanole) oraz etoksylogowane oleje rycynowe (dostępne na rynku pod nazwą handlową Rokacety). Założeniem badawczym tej części pracy było otrzymanie materiałów mezoporowatych charakteryzujących się wąskim i zróżnicowanym rozkładem porów oraz dużą (powyżej 1000 m²/g) powierzchnią właściwą.

Wykazano iż, materiały otrzymane z zastosowaniem DMPM-11, M₂M-9, MEGA charakteryzują się wąskim rozkładem średnicy porów i powierzchnią właściwą poniżej 1000 m²/g; spośród tych materiałów tylko DMPM-11 charakteryzuje się teksturą zbliżoną do materiałów SiSBA-15. Materiały otrzymane z zastosowaniem Rokanolu DB7 (7EO(C₁₂ - C₁₅), Rokanolu T10 (8,5EO(C₁₆ - C₁₈)), Rokanolu T6 (6EO(C₁₆ - C₁₈)) oraz Rokacetu R40 (40EO-olej rycynowy) charakteryzują się wąskim rozkładem średnicy porów oraz powierzchnią właściwą powyżej 1000 m²/g. Spośród otrzymanych materiałów największym stopniem uporządkowania struktury charakteryzuje się materiał otrzymany z zastosowaniem Rokanolu T10.

b) wpływ modyfikacji metody syntezy na właściwości AISBA-15 i AIMCM-41

Założeniami badawczymi tej części pracy były zwiększenie stopnia podstawienia atomów Si atomami Al w materiałach AISBA-15 otrzymywanych z zastosowaniem siarczanu glinu oraz zwiększenie średnicy porów materiałów AISBA-15 w wyniku syntezy w obecności metylocelulozy. W standardowych warunkach syntezy MCM-41, w celu regulacji pH, stosuje się NaOH. Założono, iż zastosowanie NH_4OH pozwoli na zwiększenie kwasowości materiałów, oraz iż zmiana regulatora pH nie powinna mieć istotnego wpływu na uporządkowanie struktury materiałów AIMCM-41. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, iż modyfikacja metody wprowadzania prekursora Al (siarczan glinu) pozwoliła na zwiększenie inkorporacji Al w strukturę AISBA-15. Materiał otrzymany w wyniku zmodyfikowanej metody syntezy charakteryzował się około czterokrotnie większym stosunkiem Si/Al w porównaniu do materiału otrzymanego według procedury przyjętej w niniejszej pracy jako procedura standardowa. Stwierdzono również, iż wprowadzenie metylocelulozy na etapie syntezy AISBA-15 nie wpłynęło na zwiększenie średnicy porów materiału; materiały otrzymane z dodatkiem metylocelulozy charakteryzują się mniej uporządkowaną strukturą. Materiał AIMCM-41 otrzymany z zastosowaniem NH_4OH charakteryzował się zarówno większą kwasowością, większą powierzchnią właściwą oraz lepszym stopniem uporządkowania struktury w porównaniu do AIMCM-41 otrzymanego z zastosowaniem NaOH.

2) Określenie wpływu nośnika na aktywność i selektywność katalizatorów platynowych w reakcji uwodornienia (1-metylnaftalenu) i hydrodecyklizacji (dekalina)

W badaniach, jako nośniki katalizatorów, stosowano AISBA-15, ZrSBA-15, AIMCM-41, ZrMCM-41 oraz Al_2O_3 . Zastosowanie Al_2O_3 podyktowane było faktem stosowania wodorotlenku glinu jako lepszycza w procesach formowania nośników. Katalizatory platynowe otrzymane z zastosowaniem materiałów mezoporowatych zawierających glin (AISBA-15, AIMCM-41) charakteryzują się większą aktywnością uwodorniającą (większa selektywność katalizatorów do metylodekalin) niż katalizatory otrzymane z zastosowaniem materiałów mezoporowatych zawierających Zr (ZrSBA-15, ZrMCM-41). W konwersji dekaliny katalizator Pt/AISBA-15 charakteryzuje się większą aktywnością i selektywnością do produktów hydrodecyklizacji niż Pt/ZrSBA-15.

3) Określenie wpływu nośnika na aktywność i selektywność katalizatorów platynowych w reakcji hydrokrakingu i izomeryzacji (n-heksadekan)

W badaniach, jako nośniki katalizatorów, stosowano nowe materiały otrzymane z zastosowaniem etoksyloowanych alkoholi (Rokanole), materiały otrzymane w wyniku modyfikacji syntezy AISBA-15, materiały mikroporowate (SAPO-11, ZSM-22) oraz materiał mikro-mezoporowaty (AISBA-15–SAPO-11, oznaczony jako H-1). Materiał H-1 otrzymywano poprzez wprowadzenie SAPO-11 na etapie syntezy AISBA-15. Przedmiotem badań były również katalizatory (Pt/AISBA-15+Pt/SAPO-11) oraz (Pt/AISBA-15+Pt/ZSM-22) otrzymane w wyniku mechanicznego zmieszania katalizatorów mikroporowatych (Pt/SAPO-11, Pt/ZSM-22) z katalizatorem mezoporowatym (Pt/AISBA-15).

W tej części pracy założono, iż katalizatory (Pt/AISBA-15+Pt/SAPO-11 i Pt/AISBA-15+Pt/ZSM-22) oraz katalizator Pt/H-1 będą charakteryzować się większą aktywnością i selektywnością do produktów izomeryzacji w konwersji n-heksadekanu niż katalizatory mikroporowate (Pt/SAPO-11, Pt/ZSM-22) oraz katalizator mezoporowaty (Pt/AISBA-15). Katalizatory, których nośniki otrzymano w wyniku syntezy z zastosowaniem Rokanoli, będą charakteryzować się porównywalną aktywnością w konwersji n-heksadekanu i selektywnością do produktów izomeryzacji, w porównaniu do Pt/AISBA-15.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, iż metoda otrzymywania nośników (AISBA-15 otrzymywany według standardowej metody i według modyfikowanej syntezy) katalizatorów Pt wpływa na ich aktywność. Również rodzaj prekursora glinu ma wpływ na aktywność katalizatorów Pt/AISBA-15. Katalizator platynowy, którego nośnik otrzymano z zastosowaniem siarczanu glinu jako prekursora charakteryzował się większą aktywnością w konwersji n-C₁₆ niż katalizator w którym jako prekursor Al zastosowano izopropanolan glinu. Katalizatory platynowe otrzymane z zastosowaniem materiałów w preparatyce których wykorzystano etoksyloowane alkohole (Rokanol DB7 i Rokanol T10) charakteryzowały się większą aktywnością w konwersji n-C₁₆ w porównaniu do katalizatora, którego nośnik otrzymano według standardowej procedury z zastosowaniem Pluronic P-123 (Pt/AISBA-15). W tej części pracy badawczej opracowano również metodę syntezy materiałów mikro-mezoporowatych (H-1; AISBA-15–SAPO-11) pozwalającą na zachowanie mikroporowatej struktury SAPO-11. Katalizator Pt zawierający nośnik mikro-mezoporowaty (H-1) charakteryzował się mniejszą aktywnością i porównywalną maksymalną wydajnością produktów izomeryzacji w stosunku do katalizatora Pt/AISBA-15. Spośród katalizatorów (układy katalityczne: (Pt/AISBA-15+Pt/ZSM-22), (Pt/AISBA-15 +Pt/SAPO-11)) zwiększenie konwersji n-C₁₆ w porównaniu do katalizatora Pt/AISBA-15 udało się uzyskać na katalizatorze

zawierającym Pt/ZSM-22 (Pt/AlSBA-15+Pt/ZSM-22). Aktywność katalizatorów (Pt/AlSBA-15+Pt/SAPO-11) oraz Pt/AlSBA-15 była porównywalna.