

Mezoporowate krzemionki zawierające centra kwasowe typu Brønsteda i/lub Lewisa jako katalizatory procesów utleniającego odsiarczania

Ardian Nurwita

Streszczenie

Przedłożona praca doktorska dotyczy projektowania i syntezy materiałów, które można wykorzystać w procesie katalitycznego utleniającego odsiarczania (ODS) w celu pozyskiwania paliw o małej zawartości siarki. Ropa naftowa, jak i jej pochodne, zawiera organiczne związki siarki, które stanowią źródło zanieczyszczeń dla środowiska. W związku z powyższym usunięcie wspomnianej siarki jest dużym wyzwaniem. Utleniające odsiarczanie jest bardziej przyjazną dla środowiska alternatywą w porównaniu z procesem hydroodsiarczania (HDS), który prowadzony jest w warunkach wysokiej temperatury i ciśnienia. Utleniające odsiarczanie może zachodzić w znacznie łagodniejszych warunkach, dzięki czemu możliwe jest zmniejszenie ilości niezbędnej energii, a także poprawa jakości paliwa dzięki wyeliminowaniu reakcji ubocznych związanych z procesami uwodornienia.

Ważnym aspektem dla efektywnego przeprowadzenia procesu utleniającego odsiarczania jest aktywność stosowanego katalizatora w reakcjach utleniania. Ta zależna jest od natury centrów aktywnych jak i od rodzaju stosowanego nośnika. Najlepszy katalizator powinien wykazywać dużą aktywność, a także możliwość jego ponownego zastosowania. W związku z powyższym celem pracy doktorskiej było opracowanie nowych katalizatorów procesu utleniającego odsiarczania, które wykazywałyby zarówno dużą aktywność jak i stabilność w kolejnych cyklach reakcji.

W procesie utleniającego odsiarczania najczęściej stosowanymi katalizatorami są te zawierające metale przejściowe jako fazę aktywną, stanowiące centra kwasowe typu Lewisa. Pozwalają one na utworzenie form nadtlenkowych, które następnie biorą udział w procesie utleniania związków organicznych zawierających siarkę. Spośród wspomnianych metali najczęściej stosowanymi są wanad i molibden. Mezoporowata krzemionka typu MCM-41 zawierająca na swojej powierzchni grupy sulfonowe (centra kwasowe typu Brønsteda) ostatnio z powodzeniem została także zastosowana jako katalizator w procesie utleniającego odsiarczania.

Dla wyżej wspomnianych procesów mezoporowate krzemionki są często stosowane jako nośniki fazy aktywnej ze względu na swoją dużą powierzchnię właściwą oraz duży rozmiar porów. Zaletą jest również stosunkowo łatwa modyfikacja ich powierzchni. Ponadto, mezoporowate nośniki charakteryzujące się dużą powierzchnią właściwą zapewniają dobrą dyspersję fazy aktywnej, np. tlenku metalu, co ma odzwierciedlenie w dużo większej aktywności otrzymanych katalizatorów w porównaniu z nośnikami o małej powierzchni właściwej.

W ramach przedłożonej pracy doktorskiej wnikliwie badano nowe heterogeniczne katalizatory procesów odsiarczania. Katalizatory otrzymywano z wykorzystaniem mezoporowatych krzemionek typu SBA-15 i MCF jako nośników. W tym celu zastosowano kilka różnych metod modyfikacji: i) wprowadzenie (3-sulfonopropyl)trihydroksylanu (TPS) na powierzchnię SBA-15 i MCF; ii) funkcjonalizację materiału SBA-15 poprzez wprowadzenie TPS (centra kwasowe typu Brønsteda) oraz wanadu (centra typu redoks); iii) wprowadzenie TPS (centra kwasowe typu Brønsteda) i heptamolibdenianu amonu (centra kwasowe typu Lewisa) na powierzchnię MCF; iv) funkcjonalizację silylowanego i niesilylowanego nośnika SBA-15

poprzez wprowadzenie (3-merkaptopropylotrihydroksysilanu (MPTMS), TPS i heptamolibdenianu amonu.

W celu identyfikacji struktury oraz składu otrzymanych katalizatorów zastosowano różne techniki analityczne, takie jak: niskotemperaturowa adsorpcja/desorpcja N₂, XRD, analiza elementarna, ICP-OES, XPS, UV-Vis, FTIR + adsorpcja pirydyny, pomiar kątów zwilżenia. Aktywność katalityczną badano w procesie utleniającego odsiarczania stosując mieszaninę dibenzotiofenu (DBT) i n-dodekanu oraz nadtlenu wodoru (30 % wag.) jako utleniacza.

Przeprowadzone badania aktywności katalitycznej otrzymanych materiałów w procesie utleniania dibenzotiofenu potwierdziły, iż SBA-15 oraz MCF są dobrymi nośnikami dla różnych faz aktywnych wykorzystanych w ramach przedstawionej pracy doktorskiej. Potwierdzono również pozytywny wpływ hydrofobowości powierzchni nośnika, która może być generowana w procesie sililowania. Badane materiały pozwoliły na uzyskanie do 100% konwersji DBT w łagodnych warunkach prowadzenia procesu i w krótkim czasie trwania reakcji. Podsumowując, przeprowadzone badania nie tylko skupiły się na syntezie i charakterystyce innowacyjnych katalizatorów procesów utleniającego odsiarczania, ale także uwypukliły rolę nośnika fazy aktywnej i charakteru jego centrów aktywnych, które wpływają na wydajność katalityczną. Zebrane wnioski z przeprowadzonych badań dostarczają cennych informacji na temat projektowania wydajnych układów katalitycznych do zastosowań w zakresie zrównoważonego odsiarczania.