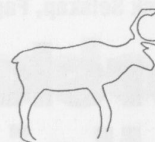


Katalyse i skuddet



Katalysegruppens fagmøte for 1997 ble avholdt i Oslo, i tilknytning til NKS Landsmøte. Arrangører var SINTEF Kjemi.

Richard Blom og Unni Olsbye, SINTEF Kjemi

Programmet for konferansen var delt i tre: Første del omhandlet olefin-polymerisering, og ble innledet av plenarforedragsholderen, Dr. K.A. Ostojka Starzewski fra Bayer AG. Annen del var viet mikro- og mesoporøse katalysatorer, spesielt rettet mot Hydros utviklede metanol-til-olefiner (MTO) prosess. Tredje del var åpen for ulike temaer.

Olefin-polymerisering

Dr. Starzewski holdt et foredrag med tittel «Frontiers of Nickel Based Polymerisation Catalysts». Katalysatorer med metaller i gruppe 8-10 har de siste årene fått stor oppmerksomhet. Bayer AG var tidlig ute (midten av 80-åra) med sine Ni-ylider som var aktive uten tilsats av kokatalysator. Dette er homogen katalyse, med veldefinerte komplekser. Aktivitet og egenskapene til polymerproduktet kan justeres ved å variere ligandene slik at de steriske og elektroniske forhold rundt nikelsenteret varieres. Foredraget ga en oversikt over struktur og karakteristika for denne katalysatortypen samt aktivitet og polymeregenskaper.

Deretter holdt Arild Follestad fra Borealis foredraget «Simultaneous polymerisation with two catalysts». Dersom polyetylen skal brukes til formblåsing er det ønskelig at plasten skal inneholde både korte polymermolekyler som krystalliserer lett og lange molekyler som kan holde krystallittene sammen. Follestads tilnærming til dette var å benytte to forskjellige katalysatorer med forskjellige karakteristika i en reaktor for å produsere denne plasten. En CrO/SiO₂ katalysator ble benyttet til å produsere den høymolekylære fraksjonen, mens en hydrogensensitiv katalysator, CrCp₂/SiO₂ ble benyttet til å produsere den lavmolekylære fraksjonen. Bimodal molekylvektfordeling av produktet ble resultatet.

Knut Børve fra Universitetet i Bergen presenterte deretter foredraget «Ethylene polymerisation using homogeneous Cr(III) and Cr(VI) catalysts: A quantum chemical approach». I de siste årene er det dukket opp en serie med organometalliske krom-komplekser som er polymerisasjonsaktive. I motsetning til for gruppe IV metallocenene, er teoretisk modellering av krom-katalysatorene ikke tidligere utført. Metodisk er dette vanskelig, og Børve benytter flere forskjellige

metoder deriblant en metode som er et hybrid av DFT og den semiempiriske PM3. Barrieren for innsetting av etylen i krom-karbon-bindingen var studert for modeller av både Theopold's Cp*Cr+Me(THF) og for Gibsons (tBuN)₂Cr+Bz komplekser.

Sist ut før lunch var Knut Thorshaug ved NTNU. Han holdt foredraget «Metallocene catalysed polymerisation of ethylene: Studies of chain termination in the systems L₂ZrCl₂/MAO/C₂H₄ (L=Cyclopentadienyl or pentamethylcyclopentadienyl)». Ved kjedeterminering blir det dannet spesifikke fragmenter som kvantitativt kan detekteres med spektroskopiske metoder av polymeren. Spesielt er vinyl- og transvinylengrupper av interesse. Antallet endegrupper kan brukes til å bestemme kinetiske parametere og mekanisme for terminering. Thorshaug hadde sammenlignet det rene metallocenet med den permetylerte analogen og funnet stor forskjell i forholdet mellom transvinylen og vinyl for de to.

Mikro- og mesoporøse materialer.

Metanol-til-olefiner (MTO)

Arne Karlsson, SINTEF Kjemi, holdt foredraget: «Intergrowth of micro- and mesoporous materials: Synthesis of ZSM-5/MCM-41 like phases using a mixed template approach». Bakgrunnen for arbeidet var at store katalysator-porer er ønskelig for å oppnå stereo-selektiv oppspalting (cracking) av lange molekylkjeder. MCM-41 inneholder store porer, men er ikke aktiv for cracking-reaksjonene. ZSM-5 er svært aktiv, men har mindre porer. En avsetning av ZSM-5 på poreveggene i MCM-41 ville derfor være en ideell kombinasjon. Karlsson påviste (vha. XRD, SEM og HREM) at ZSM-5 og MCM-41 kan ko-produseres i ønsket forhold ved å variere mengden av ulike templater, samt temperaturen, ved fremstilling av materialene. Det var derimot ikke vist hvordan de ulike fasene var plassert i forhold til hverandre i materialene.

Per Ola Rønning, UiO, holdt deretter foredraget: «Conversion of methanol and ethene over ZSM-5 and H-mordenite: Use of isotopic labelling for mechanistic studies». Arbeidet tok utgangspunkt i at hastigheten av metanol-omdanningen øker med omsetningen av metanol, hvilket indikerer at ett eller flere produkter deltar i reaksjonen. Isotopmerkings-studier viste at eten har liten innvirkning på omsetnings-hastigheten av metanol, mens propen (som er hovedprodukt ved 350°C) øker omsetnings-hastigheten betraktelig. Aromat-dannelse skjer nærmest eksklusivt fra metanol, hvilket støtter en hypotese om at reaksjonen skjer via en «HC-pool» inne i katalysatoren.

De Chen, NTNU, avsluttet sesjonen med

foredraget: «Methanol conversion to light olefins over SAPO-34: Sorption, diffusion and catalytic reactions». Arbeidet som ble presentert, la spesiell vekt på innvirkningen av koksdannelse på diffusjonen av reaksjonsprodukter ut av en porøs katalysator. Studien var utført vha. en oscillerende vekt, der ulike mengder koks ble påført katalysatoren før diffusjonsstudiene ble utført. Små mengder koks (<10 vekt%) hadde liten innvirkning på diffusjonshastigheten, mens større mengder koks ga synkende diffusjonshastighet. Chen konkluderte bl.a. med at en mer hydrofil katalysator ville kunne minke koks-dannelsen fra MTO-reaksjonen, fordi katalysatoren da ville adsorbere metanol selektivt, i forhold til olefiner.

Diverse

Trond Myrstad, Statoil, holdt foredraget: «The behaviour of laboratory deactivated catalysts compared to FCC equilibrium catalysts». I dag skjer simulert deaktivering av FCC («fluid catalytic cracking» av oljefraksjoner) katalysator enten ved incipient wetness-impregnering av inhibitorer (eks. nikkel, vanadium) på katalysatoren, eller ved syklisk impregnering/regenerering av katalysatoren. Vanadium ødelegger den zeolitt-baserte katalysatoren ved H₃VO₄-dannelse. En ny type katalysator viste seg å uskadeliggjøre vanadium 10 ganger bedre i laboratorie-skala enn i industriell skala. Karakterisering av brukt katalysator viste at mens laboratorie-regenerering ga V⁵⁺, ga industriell skala regenerering hovedsaklig V⁴⁺. Like betingelser ved avslutning av regenereringssyklusen ble konkludert å være viktig for simulering av industriell skala deaktivering.

Åse Slagtern, SINTEF Kjemi, avsluttet konferansen med foredraget: «Specific features concerning the mechanism of methane reforming by carbon dioxide over a Ni/La₂O₃ catalyst». I arbeidet var Ni/La₂O₃ katalysator blitt karakterisert vha. TEM, XRD og in situ DRIFTS (infra-rød reflektans). Katalytisk testing har vist at denne katalysatoren har større stabilitet enn tilsvarende Ni/Al₂O₃ katalysatorer. Studien viste at et La-holdig lag dannes på toppen av Ni-partiklene, og at disse har evne til å danne oksykarbonat. Det ble foreslått at La dermed bidrar til å aktivere CO₂, som reagerer med CH_x-grupper på Ni-overflaten. Denne aktiviseringen bidrar til å redusere koks-dannelsen på Ni, og dermed til økt levetid for katalysatoren.

Etter den faglige delen ble det avholdt allmøte i katalysegruppen, med styrevalg. Styrets utmerkede leder, Dr. Nina Aas fra Statoil, fortsetter også i 1998, med tilnærmet samme mannskap som i fjor.

