



Mgr inż. Stefan Rzepa

REFORMOWANIE N-HEPTANU WOBEC KATALIZATORÓW  
PLATYNOWYCH ZAWIERAJACYCH DODATEK RENU LUB CYNY

A-21-6  
K-o-277

Dysertacja doktorska

Promotor: Prof. dr hab. inż. Józef Wrzyszczyk

INSTYTUT CHEMII ORGANICZNEJ PAN  
ZAKŁAD PETROCHEMII

WROCŁAW 1979

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

**O-B.133/79**



8000000099376



B Org/133/79

Promotorowi

Panu Profesorowi dr hab. Józefowi Wrzyszczeni  
pragnę serdecznie podziękować za nadanie kie-  
runku moim zainteresowaniom naukowym, cenne  
wskazówki i pomoc podczas wykonywania niniej-  
szej pracy.

Pragnę również podziękować Pracownikom Zakładu  
Petrochemii za życzliwą pomoc w wykonaniu nie-  
których pomiarów.

S. Rzepa

S p i s t r e ś c i  
=====

1. Wstęp i cel pracy . . . . .	5
2. Część teoretyczna . . . . .	8
2.1. Reformowanie benzyn wobec katalizatorów platynowych . . . . .	8
2.2. Mechanizm działania katalizatora . . . . .	15
2.3. Modyfikowane katalizatory platynowe . . . . .	18
2.4. Wpływ modyfikatorów na właściwości katalizatora platynowego . . . . .	21
2.4.1. Wpływ dodatku pierwiastków z grupy I . . . . .	22
2.4.2. Wpływ dodatku pierwiastków z grup II-IV . . . . .	25
2.4.3. Wpływ dodatku pierwiastków z grupy VI . . . . .	30
2.4.4. Wpływ dodatku pierwiastków z grupy VII . . . . .	31
2.4.5. Wpływ dodatku pierwiastków z grupy VIII . . . . .	34
2.4.6. Wpływ dodatku siarki . . . . .	35
2.5. Metody oceny jakości katalizatorów . . . . .	39
3. Część doświadczalna . . . . .	42
3.1. Katalizatory . . . . .	43
3.2. Aparatura . . . . .	46
3.3. Aktywacja katalizatorów . . . . .	49
3.4. Metodyka badania katalizatorów . . . . .	50
3.5. Pomiar i oznaczenia analityczne . . . . .	53
3.6. Określenie aktywności i stabilności katalizatorów handlowych . . . . .	55
3.7. Określenie aktywności i stabilności katalizatorów renowo-platynowych . . . . .	65

3.8. Określenie aktywności i stabilności	
katalizatorów cynowo-platynowych . . . . .	80
4. Wnioski . . . . .	92
5. Literatura cytowana . . . . .	94
Aneks . . . . .	103

## 1. Wstęp i cel pracy

=====

Reforming katalityczny jest to proces przekształcania benzyn średnich i ciężkich, bądź ich wąskich frakcji, w benzyny o wysokich liczbach oktanowych lub we frakcje wzbogacone w jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne w wyniku zachodzących jednocześnie reakcji odwodornienia, cyklizacji, izomeryzacji i hydrokrakowania.

Wiele odmian procesu katalitycznego reformowania, takie jak: "Rexforming", "Aromizing", "Octafining" i inne, umożliwia uzyskiwanie z dużą wydajnością produktów - reformatów, które stosowane są jako komponenty wysokooktanowych benzyn silnikowych bądź służą do otrzymywania węglowodorów aromatycznych, głównie benzenu, toluenu i ksylenów.

Pierwsze instalacje katalitycznego reformowania uruchomiono w Niemczech (DHD) i Stanach Zjednoczonych (Hydroforming) w roku 1939, a jako katalizatory stosowane były tlenki molibdenu, kobaltu i chromu [1]. Na bazie tych katalizatorów powstało wiele odmian procesu reformowania, które straciły swoje znaczenie z chwilą wprowadzenia przez UOP w roku 1949 katalizatora dwufunkcyjnego składającego się z platyny osadzonej na aktywnym tlenku glinu - Platforming [2,3]. Od tego momentu katalityczny reforming stał się jednym z najważniejszych procesów rafineryjnych. W dalszym ciągu opracowano szereg nowych katalizatorów platynowych, w tym także zeolitowych, posiadających wysoką aktywność i stabilność. Kolejny przełom nastąpił w roku 1968 kiedy to firma Chevron zastosowała po raz pierwszy w procesie

"Rheniforming" [4] katalizator bimetaliczny zawierający jako składniki aktywne platynę i ren osadzone na aktywnym tlenku glinu, bezpostaciowym bądź krystalicznym glinokrzemianie [4-7].

Katalizatory renowo-platynowe, a w późniejszym okresie inne modyfikowane katalizatory platynowe, wykazywały znaczną przewagę nad konwencjonalnymi katalizatorami platynowymi [8,9]. Objawiała się ona głównie w znacznie większej stabilności katalizatorów bimetalicznych i ich wyższej aktywności w reakcjach aromatyzacji. Spowodowało to, że powstało wiele odmian procesu reformowania przy użyciu katalizatorów bimetalicznych, w których stosowane są znacznie niższe ciśnienia niż w procesach wykorzystujących klasyczne katalizatory platynowe.

W zakresie modyfikacji własności katalizatorów platynowych występuje ogromna możliwość stosowania różnych dodatków, które zwiększają stabilność aktywności, co umożliwia reformowanie przy bardzo niskich ciśnieniach i w wysokich temperaturach, bądź też powodując zmianę wzajemnego stosunku funkcji metalicznej i kwasowej pozwalają na otrzymywanie z dużą selektywnością gazu płynnego i wysokooktanowego komponentu benzyn. Przykładem tej drugiej modyfikacji procesu reformowania jest proces LPG Platforming, w którym stosuje się katalizator R-15 firmy UOP [10,11]. Jako modyfikatory stosowane są obecnie nawet takie metale jak cyna i ołów [12,13], które do niedawna uważane były za trucizny katalizatorów platynowych.

Opracowanie nowego katalizatora wiąże się ściśle z oceną jego aktywności, selektywności i stabilności w czasie. Najlepsze wyniki uzyskuje się prowadząc badania w warunkach techno-



logicznych. Badania takie są jednak bardzo pracochłonne i kosztowne. Dlatego też oceny jakości katalizatorów dokonuje się na podstawie badań w skali laboratoryjnej. Stosuje się w tym celu różne metody, w których jako surowce używane są indywidualne związki chemiczne, bądź mieszanki modelowe [14-18]. Prawdopodobnym jest, że znane w świecie firmy wytwarzające katalizatory posiadają własne metody pozwalające na szybką i skuteczną ocenę jakości katalizatorów, ale brak jest na ten temat bliższych informacji.

Celem niniejszej pracy było wykonanie i zbadanie własności katalizatorów bimetalicznych, zawierających obok platyny ren względnie cynę, w procesie reformowania n-heptanu w laboratoryjnej instalacji pracującej pod zwiększonym ciśnieniem. Własności tych katalizatorów należało ocenić w porównaniu do znanych katalizatorów przemysłowych. W szczególności należało określić aktywność i selektywność katalizatorów bimetalicznych oraz oszacować ich stabilność w czasie.

## 2. Część teoretyczna

=====

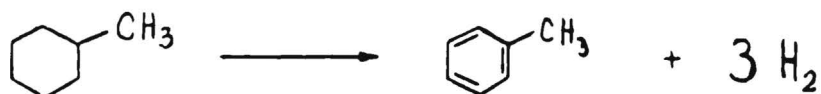
### 2.1. Reformowanie benzyn wobec katalizatorów platynowych

Proces katalitycznego reformowania prowadzi się w temperaturach 753 - 813 K (480-540°C) pod ciśnieniem wodoru przy użyciu katalizatorów dwufunkcyjnych.

Określenie katalizatory dwufunkcyjne pochodzi stąd, że są one aktywne w reakcjach typu jonowego, takich jak izomeryzacja i cyklizacja, katalizowanych przez nośnik, oraz w reakcjach uwodornienia-odwodornienia, które są charakterystyczne dla metali [19,20].

Podstawowe reakcje zachodzące w procesie katalitycznego reformowania to [21]:

#### A. odwodornienie węglowodorów naftenowych do aromatycznych



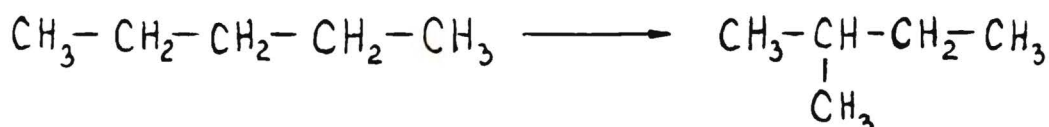
#### B. dehydrocyklizacja węglowodorów alifatycznych, co najmniej sześcioczłonowych, do węglowodorów aromatycznych



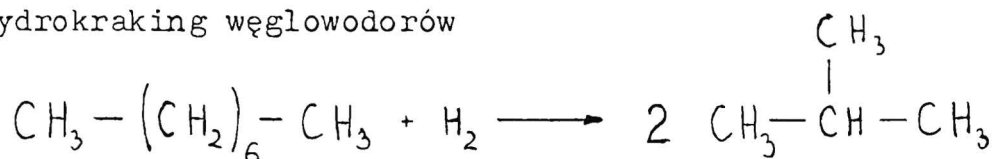
#### C. dehydroizomeryzacja alkilocyklopentanów do węglowodorów aromatycznych



#### D. izomeryzacja węglowodorów n-parafinowych do izo-parafinowych



E. hydrokraking węglowodorów



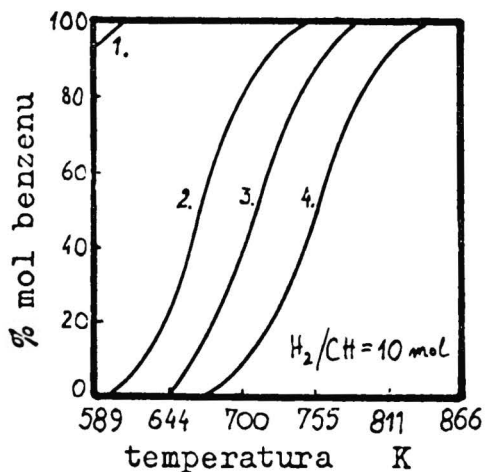
Obok tych podstawowych reakcji, w procesie katalitycznego reformowania zachodzą także reakcje hydrogenolizy związków siarkowych, tlenowych czy azotowych, oraz reakcje uwodornienia węglowodorów nienasyconych.

Spośród reakcji wyżej wymienionych, reakcje A - D są reakcjami pożądanymi, ponieważ w wyniku tych zmian następuje podwyższenie liczby oktanowej produktów. Natomiast reakcje hydrokrakingu nie można tak jednoznacznie ocenić, ponieważ z jednej strony mają one efekty pozytywne, bowiem w rezultacie hydrokrakingowania alkany  $\text{C}_9 - \text{C}_{12}$  ulegają przemianie do alkanów  $\text{C}_4 - \text{C}_7$ , które w wyniku dalszej izomeryzacji i dehydrocyklizacji powodują wzrost liczby oktanowej, zapewniając jednocześnie obecność lekkich węglowodorów niezbędnych dla prawidłowego składu frakcyjnego benzyn silnikowych [22]. Z drugiej jednak strony zbyt głęboki hydrokraking odpowiedzialny jest za tworzenie nadmiernej ilości gazów, w wyniku czego zmniejsza się wydajność produktów ciekłych, a także za osadzanie się koksu na katalizatorze, co powoduje obniżenie jego aktywności.

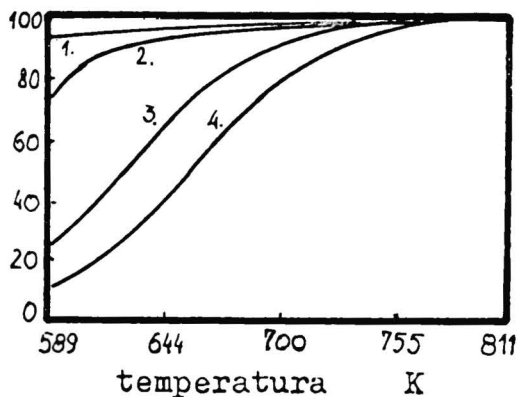
Podstawowe reakcje charakteryzują się różną podatnością na zmiany parametrów prowadzenia procesu.

Szybkość reakcji odwodornienia, jako reakcji silnie endotermicznych:  $\Delta H = 209,3 \text{ kJ/mol}$  (50 kcal/mol) [23], zależy od temperatury, a ponadto od ciśnienia wodoru; stopień przemiany rośnie gdy temperatura rośnie, a ciśnienie wodoru maleje.

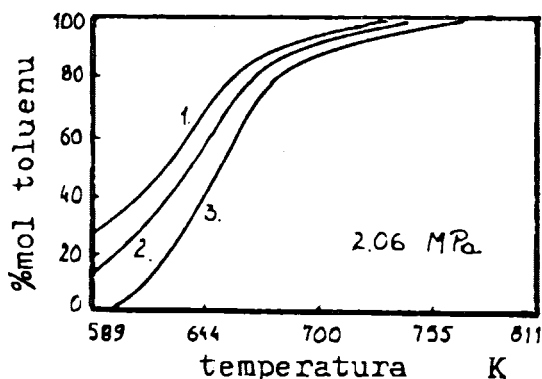
Wskazują na to dane zamieszczone na rys. 1, 2 i 3, a przedstawiające krzywe równowagowe dla przemian: cykloheksan - benzen i metylocykloheksan - toluen [ 24].



Rys.1. Krzywe równowagowe w układzie cykloheksan-benzen-wodór przy ciśnieniu: 1 - 0,10 MPa, 2 - 1,72 MPa, 3 - 3,43 MPa, 4 - 6,86 MPa



Rys.2. Krzywe równowagowe w układzie metylocykloheksan-toluen-wodór przy ciśnieniu: 1 - 0,10 MPa, 2 - 0,51 MPa, 3 - 2,06 MPa, 4 - 4,12 MPa

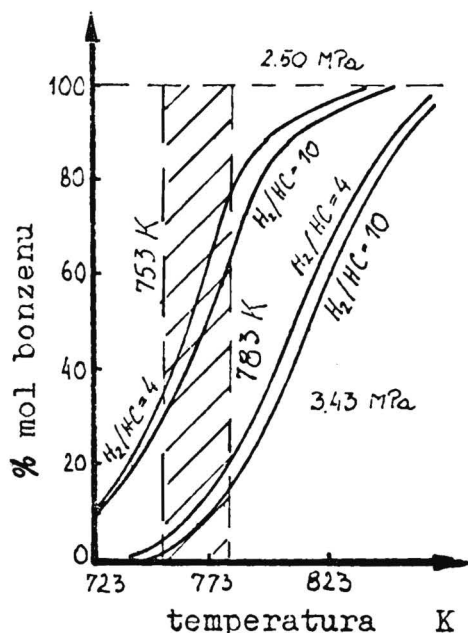


Rys. 3. Wpływ dodatku wodoru na krzywe równowagowe w układzie metylocykloheksan-toluen-wodór:  
1 -  $H_2/HC = 0$ ; 2 -  $H_2/HC = 1$ ;  
3 -  $H_2/HC = \infty$

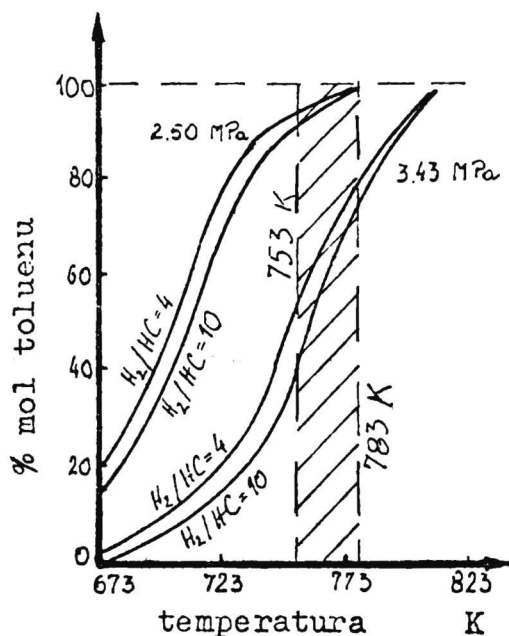
Reakcje dehydrocyklizacji węglowodorów parafinowych, podobnie jak odwodornienia, przebiegają łatwiej w wysokiej temperaturze, przy niskim ciśnieniu wodoru i wzrastającej liczbie atomów węgla w cząsteczce reagenta. Wpływ temperatury, ciśnienia i ilości wodoru na równowagę w układach: n-heksan - benzen - wodór oraz n-heptan - toluen - wodór przedstawiono na rys. 4 i 5 [25].

Oczywistym jest, że dehydrocyklizacja n-heptanu zachodzi łatwiej niż n-heksanu. Przykładowo w temperaturze 783 K (510 °C) przy ciśnieniu 3,43 MPa (35 at) i stosunku molowym  $H_2/CH = 10$  stężenie toluenu w równowadze z n-heptanem wynosi 74 % mol w porównaniu do 17 % mol benzenu w równowadze z n-heksanem.

Ciśnienie również wywiera znaczny wpływ na szybkość reakcji dehydrocyklizacji, czego przykładem może być fakt, że w temperaturze 700 K (427 °C) oraz stosunku molowym  $H_2/CH = 6$  stężenie toluenu w równowadze z n-heptanem wynosi 4 % mol przy



Rys. 4. Równowaga n-heksan - benzen pod ciśnieniem wodoru



Rys. 5. Równowaga n-heptan - toluen pod ciśnieniem wodoru

ciśnieniu 3,43 MPa (35 at), 32 % przy ciśnieniu 1,72 MPa (17,5 at) i 93 % przy ciśnieniu 0,69 MPa (7 at).

Współczynnik temperaturowy reakcji dehydrocyklizacji jest wysoki na co wskazuje fakt, że podniesienie temperatury o 17 - 19 K powoduje wzrost stopnia dehydrocyklizacji n-heptanu z 25 do 50 % mol w zakresie ciśnień 0,69 - 3,43 MPa (7-35 at). Reakcja jest silnie endotermiczna, bowiem w temperaturze 800 K (527 °C)  $\Delta H$  wynosi 252,6 kJ/mol (60,34 kcal/mol) [24].

Z kolei reakcje izomeryzacji węglowodorów n-parafinowych do izoparafinowych czy alkilocyklopentanów do alkilocykloheksanów są słabo egzotermiczne:  $\Delta H = -9,4$  do  $-20,9$  kJ/mol (-2 do -5 kcal/mol) i względnie szybkie w warunkach reformowania. Reakcje izomeryzacji są stosunkowo mało czułe na zmiany tempe-

ratury i nieczułe na zmiany ciśnienia. W tabeli 1 podano przykładowo ciepła tworzenia izomerów pentanu i heksanu z n-pentanu i n-heksanu [26].

Tabela 1.

Ciepło reakcji izomeryzacji kJ/mol	
ZWIĄZEK	$H_{298}^{\circ}$
$C_5$ :	
2-metylobutan	-8,04
2,2-dwumetylopropan	-19,55
$C_6$ :	
2-metylopentan	-7,12
3-metylopentan	-4,44
2,2-dwumetylobutan	-18,38
2,3-dwumetylobutan	-10,59

Reakcje hydrokrakingu są również reakcjami egzotermicznymi:  $\Delta H = -41,9$  kJ/mol (-10 kcal/mol), termodynamicznie równowagowymi w warunkach pracy, ale ograniczone szybkością reakcji powolnej. W bardzo wysokiej temperaturze reakcje hydrokrakingu mogą jednak stać się dominującymi.

Badając reakcję dehydroizomeryzacji metylocyklopentanu do benzenu w obecności katalizatora Pt/SiO<sub>2</sub> Connor i współpracownicy [27] stwierdzili, że rosnąca, w warunkach reakcji, ilość benzenu zmniejsza hydrokraking metylocyklopentanu. Podobnie inhibitujący wpływ benzenu na hydrokraking n-heptanu w obecności katalizatora platynowego zauważyli Heinemann i współpracownicy [15].

Z przytoczonych danych wynika, że proces reformowania benzyn należałoby prowadzić w wysokiej temperaturze i przy niskim ciśnieniu. Nie jest to jednak możliwe ponieważ duża, w tych warunkach, szybkość osadzania się na katalizatorze koksu, a tym samym dezaktywacji katalizatora, powodowałaby konieczność częstego zatrzymywania instalacji w celu regeneracji katalizatora. Dlatego też dobiera się takie parametry pracy katalizatora (ciśnienie i temperatura), które pozwalają na osiągnięcie kompromisu pomiędzy stratami wydajności węglowodorów aromatycznych spowodowanymi zwiększeniem ciśnienia, a zyskami wynikającymi z przedłużenia czasu pracy katalizatora.

Sumaryczny bilans cieplny omawianych przemian jest endotermiczny i dlatego proces reformowania prowadzi się w kilku stopniach podgrzewając substraty w podgrzewaczach międzystopniowych. Zazwyczaj po każdym reaktorze notuje się spadek temperatury, który jest największy na pierwszym reaktorze i wynosi kilkadziesiąt stopni, a na drugim i trzecim spadki temperatury są mniejsze i wynoszą odpowiednio kilkanaście i kilka stopni (np. 40, 11 i 8 K) [28]. Zdarzają się przypadki, zwłaszcza przy reformowaniu benzyn zawierających duże ilości węglowodorów parafinowych, że przy głębokich przemianach (wysokie liczby oktanowe reformatów) trzeci reaktor pracuje egzotermicznie.

Surowcami w procesie reformowania są frakcje ropy naftowej wrzące w granicach 353 - 453 K (80-180 °C), a maksymalnie do 478 K (205 °C). Ogromny wpływ na zachowanie się katalizatora ma obecność w surowcu związków siarki, azotu, arsenu, miedzi i ołowiu, a także wody. Związki te powodują bowiem zatrucie



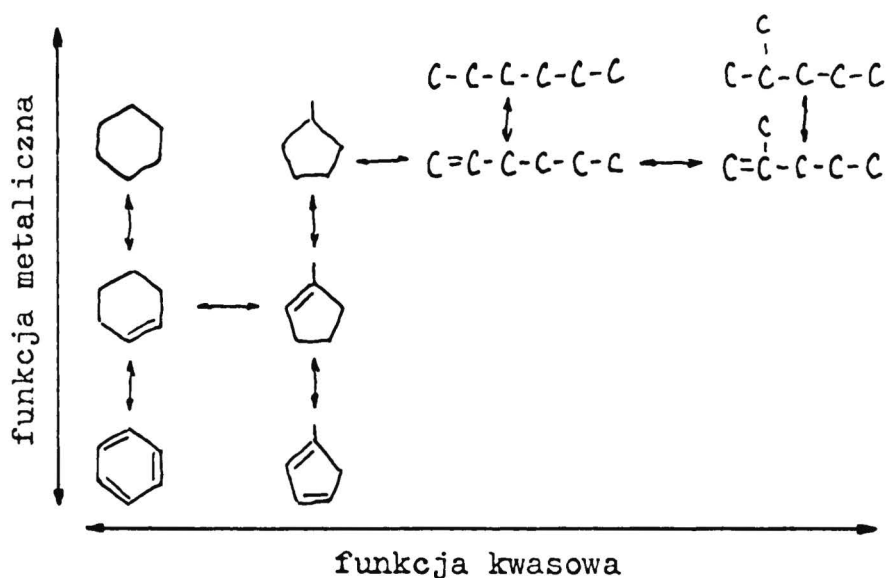
katalizatora, przy czym związki arsenu, miedzi i ołowiu zatrują katalizator w sposób nieodwracalny, tzn. regeneracja utleniająca nie powoduje usunięcia trucizny z katalizatora. Natomiast zatrucie katalizatora związkami siarki czy azotu określa się jako odwracalne, ponieważ w czasie regeneracji katalizatora następuje usunięcie trucizny powodującej dezaktywację. Obecna w surowcu woda powoduje natomiast wmywanie chloru z katalizatora w wyniku czego następuje osłabienie funkcji izomeryzacyjnej katalizatora.

Procesy reformowania katalitycznego podzielić można na:

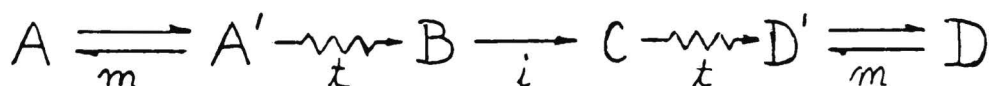
- A. procesy wysokociśnieniowe -- 2,45 - 3,92 MPa (25-40 at) -- bez regeneracji lub z okresową regeneracją katalizatora, np. "Platforming"
- B. procesy średniociśnieniowe -- 1,47 - 2,45 MPa (15-25 at) -- w których stosuje się dodatkowy reaktor, tzw. "swing reaktor", umożliwiający regenerację katalizatora bez zatrzymywania instalacji, np. "Ultraforming"
- C. współczesne procesy niskociśnieniowe -- 0,49 - 1,47 MPa (5-15 at) -- z ruchomym katalizatorem (bi- lub poli-metalicznym), który jest w sposób ciągły regenerowany poza reaktorem, np. "Continuous Platforming".

## 2.2. Mechanizm działania katalizatora

Mechanizm działania dwufunkcyjnego katalizatora do reformowania można przedstawić na następującym schemacie [29]:



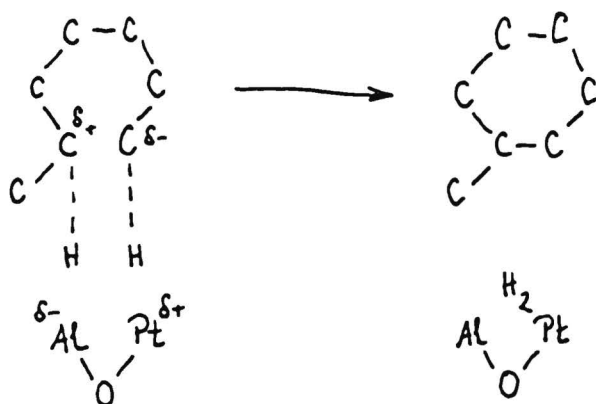
Taki mechanizm wymaga, aby w czasie reakcji tworzyły się przejściowo węglowodory olefinowe. Formalną kinetykę takiego wielostopniowego układu można, na przykładzie reakcji izomeryzacji węglowodorów parafinowych, opisać następująco [30,31]:



Równowaga pomiędzy A i D (węglowodory nasycone) i odpowiadającymi im węglowodorami olefinowymi A' i D' ograniczona jest funkcją metaliczną "m" : A' jest transportowane ( $\xrightleftharpoons{t}$ ) do centrum kwasowego, gdzie adsorbuje się jako jon karboniowy B izomeryzujący do jonu C, który ponownie jest transportowany do centrum metalicznego jako olefin D' ulegający uwodornieniu. Stwierdzono eksperymentalnie, że etap uwodornienia-odwodornienia nie limituje szybkości [32]. W typowym dwufunkcyjnym katalizatorze, gdzie centra obu rodzajów położone są blisko siebie, równowagowe ciśnienie parcjale węglowodorów olefinowych jest

zazwyczaj wystarczające dla transportu i nie limituje szybkości. Dlatego też etapem limitującym jest reakcja izomeryzacji [32,33].

W przypadku reakcji dehydrocyklizacji zakłada się podwójny atak cząsteczki węglowodoru parafinowego na powierzchnię katalizatora z utworzeniem węglowodoru cykloparafinowego i równoczesną eliminacją cząsteczki wodoru:



Po etapie zamknięcia pierścienia, który jest najwolniejszym etapem reakcji, następuje szybkie odwodornienie węglowodoru cykloparafinowego do odpowiadającego mu węglowodoru aromatycznego [34].

Bardzo ważnym czynnikiem dla pracy katalizatora dwufunkcyjnego jest wzajemny poziom funkcji metalicznej i kwasowej, ponieważ wpływa on na bieg poszczególnych reakcji. Zarówno bowiem nadmierny hydrokraking powodowany silną funkcją kwasową jak i bardzo głębokie odwodornienie następujące w wyniku dominowania funkcji metalicznej są niekorzystne dla pracy katalizatora. W rezultacie tych procesów na katalizatorze osadza się koks powodujący dezaktywację i konieczność regeneracji katalizatora.

### 2.3. Modyfikowane katalizatory platynowe

W latach 1968 - 1971 pojawiły się informacje o opracowaniu nowych typów katalizatorów do reformowania benzyn - modyfikowanych katalizatorów platynowych. Po raz pierwszy katalizator taki -- renowo-platynowy -- w skali przemysłowej zastosowała firma Chevron [4].

Modyfikowane katalizatory platynowe podzielić można na dwie grupy, jedna z nich to katalizatory bi- lub poli-metaliczne, a druga to katalizatory o podwyższonej kwasowości.

Do pierwszej grupy, obok już wspomnianego katalizatora renowo-platynowego firmy Chevron, należą takie katalizatory jak: R-16 UOP [35-37], E-500 i E-501 Engelharda [38], czy 8816 VEB Leuna-Werke [39] zawierające również platynę i ren. Do tej grupy należy zaliczyć także katalizatory: R-20 i R-22 [37,40-42], HR-71 [43,44], Naph-tane 235 i 260 [45], KX-130 [46] czy RG-442, RG-432 i RG-422 [47]. Są to katalizatory bimetaliczne lecz o nieujawnionym składzie, a na podstawie doniesień literaturowych sądzić można, że nie zawierają one renu, a mają w swoim składzie inne, bliżej nieokreślone metale. Przepuszczalnie metalami tymi mogą być: iryd, lantan, itr, potas, kobalt czy chrom [48,49].

Nowy typ katalizatora wykazywał znaczną przewagę nad stosowanymi dotychczas katalizatorami platynowymi. Przewaga ta przejawiała się szczególnie w następujących cechach:

A. katalizator wykazuje doskonałą stabilność w czasie pracy -- podnoszenie temperatury w celu uzyskania stałej liczby okta-

nowej reformatu jest znacznie wolniejsze niż w przypadku katalizatorów konwencjonalnych,

- B. obserwuje się bardzo mały spadek wydajności reformatu ze wzrostem temperatury -- wydajność uzyskiwana w obecności świeżego katalizatora utrzymuje się przez długi czas pracy,
- C. wielokrotnie powtarzana regeneracja nie powoduje obniżenia aktywności katalizatora.

Zastosowanie bardziej stabilnych katalizatorów w procesie reformowania pozwala na zwiększenie obciążenia surowcem, obniżenie ciśnienia i stosunku  $H_2/CH$  przy równoczesnym przedłużeniu całkowitego czasu pracy katalizatora.

Te własności katalizatorów bimetalicznych spowodowały, że na początku 1972 roku, a więc w niecałe pięć lat od wprowadzenia tego typu katalizatora, w Stanach Zjednoczonych 1/3 wysoko-oktanowych benzyn wyprodukowano przy użyciu katalizatora renowo-platynowego [40].

W skład bi- lub poli-metalicznych katalizatorów do reformowania benzyn obok platyny mogą wchodzić, poza już wymienionymi, także: german, rod, ruten, osm, pallad, złoto, srebro, miedź, wolfram, tellur, cer, cyrkon, technet, a nawet żelazo [50-64].

Druga grupa modyfikowanych katalizatorów platynowych to katalizatory o podwyższonej kwasowości. Przykładem jest tu katalizator R-15 firmy UOP stosowany w procesie "LPG Platforming", w którym katalityczny reforming wykorzystany został do produkcji gazu płynnego (LPG - liquefied petroleum gas).

W procesie tym przykładowo otrzymuje się gaz płynny z wydajnością 47,3 % obj. (ok. 14 % propanu i ok. 33 % butanów)

oraz wysokooktanowy komponent benzyn o LO/MB = 99,1 z wydajnością 59,7 % obj. Produkcja gazu płynnego tą metodą jest bardzo opłacalna, łatwo umieścić ją w schemacie technologicznym rafinerii, nie wymaga doprowadzania wodoru z zewnątrz, a wydajności cennych produktów handlowych są niezwykle korzystne. Katalizator R-15 wymaga nieco wyższego ciśnienia niż konwencjonalne, ma on wyższą kwasowość, jednak wzajemny stosunek funkcji kwasowej i uwodarniająco-odwodarniającej jest tak dobrany, że krawking do metanu i etanu jest minimalny [10,11].

Katalizatory renowo-platynowe zawierają najczęściej 0,3 - 0,6 % wag. platyny i renu. Stosunek platyny do renu może być zmienny, przy czym dane nie są w tym względzie jednoznaczne. Według Pollitzera [11] najlepsze rezultaty otrzymuje się kiedy ilość renu stanowi połowę zawartości metali. Inni natomiast uważają, że renu powinno być tylko 25 % całkowitej ilości metali [65].

Katalizatory renowo-platynowe promotuje się halogenami - chlorem lub fluorem -- w ilości 0,1 - 2,0 % wag., a także, w przeciwieństwie do katalizatorów platynowych, przed rozpoczęciem pracy często poddaje się nasiarczaniu [66,67].

Katalizatory renowo-platynowe mogą pracować w instalacjach reformowania z ciągłą regeneracją, a przykładem takiego zastosowania jest katalizator R-16 H firmy UOP, który w instalacji tego typu pracował przy ciśnieniu 0,34 MPa (3,5 at) przez okres 1,5 roku dając nieprzerwanie reformat o LO/MB = 100 bez CEO z wydajnością co najmniej 75 % obj. [68].

Na koniec stwierdzić należy, że istnieje bardzo dużo mody-

fikowanych katalizatorów platynowych. W wielu jednak przypadkach omawiania rezultatów pracy takich katalizatorów brakuje danych odnośnie ich składu, i odwrotnie, wiadomo o istnieniu wielu katalizatorów, jak np. katalizatorów zawierających ołów, cynę i kadm [12,13], to jednak nie ma informacji na temat ich stosowania w przemyśle.

#### 2.4. Wpływ modyfikatorów na własności katalizatora platynowego

Wiadomym jest, że stopień dyspersji platyny ma ogromny wpływ na aktywność katalizatora w różnych reakcjach zachodzących w procesie reformowania. Uważa się, że reakcje izomeryzacji wobec katalizatorów metalicznych na kwaśnych nośnikach zachodzą już w obecności bardzo małych krystalitów metalu (platyny), a nawet izolowanych atomów, podczas gdy dla reakcji dehydrocyklizacji konieczna jest obecność większych zespołów, a dla reakcji krakingu (hydrogenolizy) agregaty muszą być jeszcze większe [69]. Preparatyka katalizatora platynowego o wysokim i kontrolowanym stopniu dyspersji metalu jest rzeczą trudną.

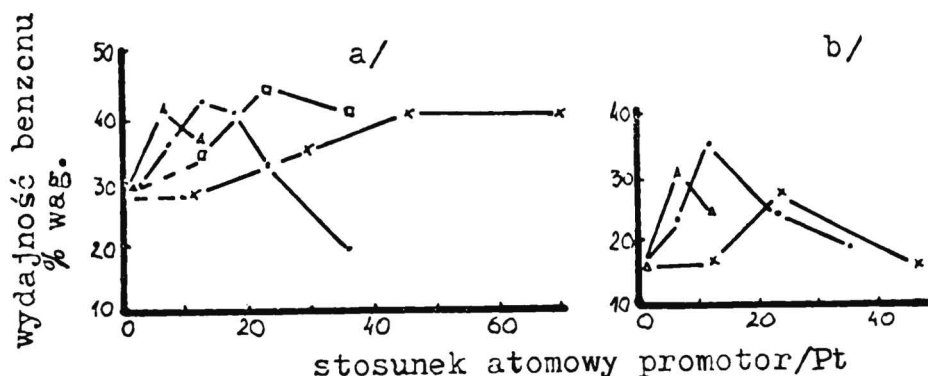
Wprowadzenie do katalizatora platynowego dodatków innych pierwiastków powoduje modyfikację jego własności. Modyfikacja ta polega na zmniejszeniu szybkości spiekania się krystalitów platyny lub podwyższeniu selektywności działania katalizatora poprzez zmniejszenie szybkości hydrokrakingu i zwiększenie aktywności w reakcjach izomeryzacji i dehydrocyklizacji wskutek zmiany natury elektronowej fazy metalicznej. Mniejsza szybkość spiekania się platyny i wolniejszy hydrokraking powodują zwiększenie stabilności katalizatora.

Dlatego też celowym wydaje się omówienie wpływu dodatków pierwiastków z różnych grup układu okresowego na zmianę własności katalizatora platynowego.

#### 2.4.1. Wpływ dodatku pierwiastków z grupy I

Ogólnie można powiedzieć, że dodatek pierwiastków z grupy I do katalizatora zawierającego metal z grupy VIII powoduje znaczne obniżenie aktywności w reakcjach hydrogenolizy, zapobiega tworzeniu się dużych krystalitów metalu na nośniku ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$ ), zwiększa aktywność w reakcjach dehydrocyklizacji. Stwierdzenie to wynika z przeprowadzonych w tym zakresie prac [69-73], które można zilustrować poniższymi przykładami.

Bursian i współpracownicy [73] badając wpływ dodatku litu, sodu i cezu na własności katalizatorów platynowych w reakcji aromatyzacji n-heksanu uzyskali wyniki, które przedstawiono na rys. 6.



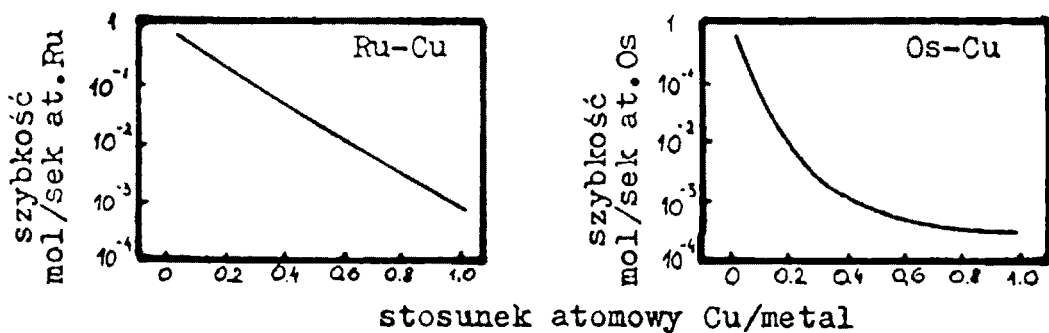
Rys. 6. Wpływ metali alkalicznych na aktywność katalizatora Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a) i Pt/ $\text{SiO}_2$  (b) w reakcji aromatyzacji n-heksanu  
 Impregnacja: ▲ —▲ Cs; ● —● Na; x — x Li  
 Wprowadzenie do żelu  $\text{Al}(\text{OH})_3$ : ◻ —◻ Na



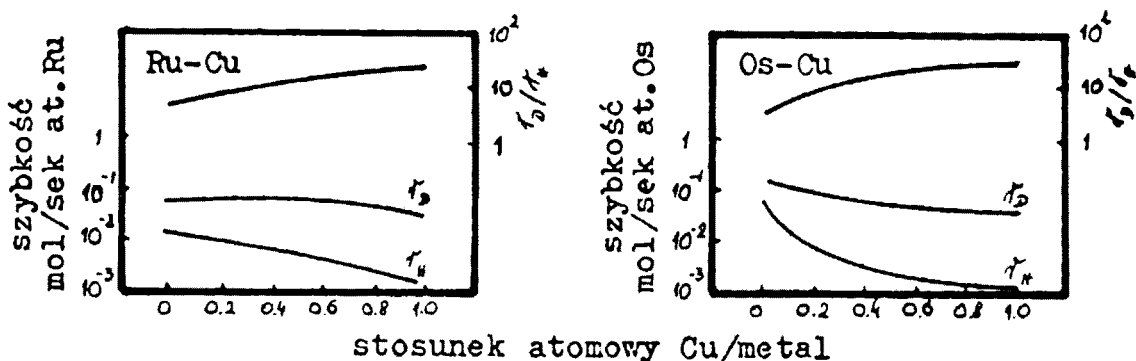
Wyniki te wskazują, że metale alkaliczne powodują zwiększenie aktywności aromatyzującej katalizatora platynowego, przy czym wielkość stężenia atomowego promotora odpowiadająca maksymalnej aktywności katalizatora zależy od natury metalu alkalicznego. Dla wszystkich promotorów maksymalna aktywność katalizatorów jest w przybliżeniu jednakowa, ponieważ maksymalna wydajność benzenu wynosiła 40 - 45 %. Stosunek atomowy promotora do platyny odpowiadający maksymalnej aktywności katalizatorów był różny dla cezu, sodu i litu i wynosił odpowiednio 6, 11,5 i 45. Metale alkaliczne można zatem ustawić w szereg odpowiednio do ich własności promotujących: Cs > Na > Li. Wprowadzenie metalu alkalicznego do żelu  $\text{Al}(\text{OH})_3$  powoduje obniżenie promotującego wpływu na co wskazuje fakt, że dla osiągnięcia maksymalnej aktywności aromatyzującej katalizatora  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  konieczne było w tym wypadku dwukrotne zwiększenie stosunku atomowego Na/Pt (z 11,5 do 23).

Badając katalizatory  $\text{Ru-Cu}/\text{SiO}_2$  i  $\text{Os-Cu}/\text{SiO}_2$  w reakcjach hydrogenolizy etanu oraz odwodornienia cykloheksanu do benzenu J.H.Sinfelt [70] stwierdził, że dla katalizatorów bimetalicznych składających się z metali grup VIII i  $\text{I}_B$  aktywność w reakcji hydrogenolizy jest przeszło trzy razy mniejsza niż dla katalizatorów zawierających tylko metal z grupy VIII. Wyniki uzyskane przez J.H.Sinfelta przedstawiono na rys. 7 i 8.

Zamieszczone dane wskazują, że wzrost zawartości miedzi powoduje znaczne obniżenie szybkości reakcji hydrogenolizy tak etanu jak i cykloheksanu, nie ma natomiast istotnego wpływu na szybkość odwodornienia cykloheksanu do benzenu.



Rys.7. Wpływ dodatku miedzi na aktywność rutenu i osmu w reakcji hydrogenolizy etanu



Rys.8. Selektywność  $r_D/r_H$ , szybkość odwodornienia  $r_D$  i hydrogenolizy  $r_H$  cykloheksanu na katalizatorach Ru-Cu/SiO<sub>2</sub> i Os-Cu/SiO<sub>2</sub> jako funkcja składu

Uzyskane wyniki wskazują na wzajemne oddziaływanie pomiędzy miedzią i rutenem oraz miedzią i osmem, a ponieważ metale te słabo mieszają się ze sobą należy przypuszczać, że w przypadku wysokozdyspergowanych metali osadzonych na nośniku mamy do czynienia raczej z "bimetallic clusters" niż ze stopami.

Inne wyniki uzyskał J. Wrzyszc [74] badając aktywność katalizatora palladowo-srebrowego w procesie reformowania benzyny. Autor stwierdził, że katalizator ten jest mało aktywny i

nieprzydatny do reformowania. Do takiego wniosku upoważnia fakt, że w obecności badanego katalizatora otrzymano produkt, którego liczba oktanowa (met. badawczą) była tylko o 4 jednostki wyższa niż liczba oktanowa użytego surowca.

#### 2.4.2. Wpływ dodatku pierwiastków z grup II - IV

Ogólnie można powiedzieć, że wprowadzenie do katalizatora platynowego pierwiastka z grup II - IV powoduje zwiększenie stabilności katalizatora, a w przypadku niektórych pierwiastków także podwyższenie aktywności w reakcji dehydrocyklizacji.

Bursian i współpracownicy [75] badali wpływ dodatku pierwiastków z grup II - IV, takich jak: magnez, bar, bor, glin, skand, cer i cyrkon, do katalizatora platynowego na jego aktywność w reakcjach dehydrocyklizacji n-heksanu i odwodornienia cykloheksanu. Uzyskane wyniki wskazują, że dodatek tych pierwiastków powoduje gwałtowny wzrost aktywności aromatyzacyjnej katalizatora Pt/SiO<sub>2</sub> w obu reakcjach. Stwierdzili oni także, że efekt promotowania wzrasta, w zakresie jednej podgrupy, przy przechodzeniu od pierwiastków lżejszych do cięższych (od Mg do Ba, od B czy Al do Sc i Ce). Występuje tu analogia do omawianego wcześniej wpływu metali alkalicznych [73].

W przypadku katalizatora Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wprowadzenie dodatków cyrkonu, glinu, skandu i ceru powoduje nieznaczne obniżenie aktywności w reakcji dehydrocyklizacji n-heksanu w porównaniu do katalizatora bez tych dodatków. Katalizatory promotowane wykazują jednak znacznie wyższą stabilność termiczną, na co wskazują wyniki uzyskane w obecności trzykrotnie regenerowanych ka-

talizatorów. Przykładowo, aktywność katalizatora bez promotora zmalała o 50 % podczas gdy dla katalizatorów promotowanych glinem i skandem spadek aktywności wynosił odpowiednio tylko 16,7 i 15,6 %, a w przypadku cyrkonu nastąpił nawet wzrost o 3,2 %.

W innej pracy [76] podane są wyniki badania wpływu dodatku itru na aktywność katalizatora Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w reakcjach odwodornienia cykloheksanu i dehydrocyklizacji n-oktanu, które przedstawiono na rys. 9.

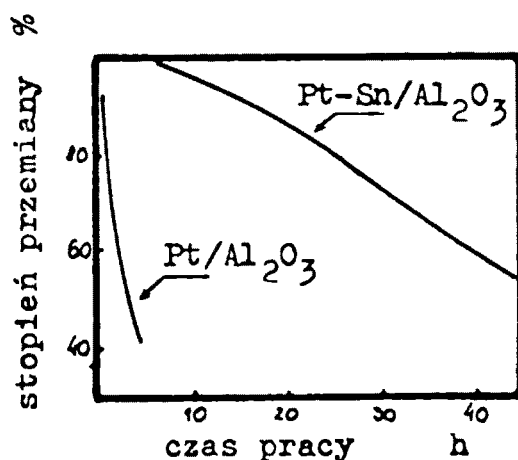


Rys.9. Wpływ dodatku itru na aktywność katalizatora Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w reakcji odwodornienia cykloheksanu (—●—) i dehydrocyklizacji n-oktanu (—x—)

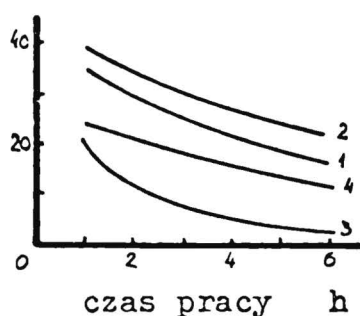
Autorzy stwierdzają, że maksymalna zawartość itru nie może przekroczyć 0,1 % wag., a jego dodatek, poza zwiększeniem aktywności odwodarniającej katalizatora, podwyższa także sta-

bilność termiczną katalizatora platynowego.

Spośród pozostałych pierwiastków z grup II - IV szczególnie interesująca jest cyna, która do niedawna uważana była za truciznę katalizatorów platynowych. Obecnie katalizator cynowo-platynowy uznano za jedno z ważniejszych osiągnięć w rozwoju katalitycznego reformingu [13,77,78]. Dodatek cyny do katalizatora platynowego powoduje bowiem zwiększenie aktywności w reakcji dehydrocyklizacji, co stwierdzili między innymi B.H.Davis [79] i V.N.Seleznyov [80]. Wyniki uzyskane przez tych badaczy, przedstawione na rys. 10 i 11, wskazują, że w obecności katalizatorów cynowo-platynowych otrzymuje się wyższe wydajności węglowodorów aromatycznych niż przy użyciu katalizatorów platynowych. Ponadto katalizatory cynowo-platynowe charakteryzują się znacznie większą stabilnością niż katalizatory niezawierające tego dodatku.



Rys. 10. Dehydrocyklizacja n-oktanu na katalizatorach platynowo-cynowym i platynowym



Rys.11. Wpływ składu katalizatora na wydajność węglowodorów aromatycznych w reakcji przemiany n-heksanu  
1 - 0,6 % Pt; 2 - 0,6 % Pt + 0,35 % Sn  
3 - 0,35 % Pt; 4 - 0,35 % Pt + 0,35 % Sn

Nieco inne wyniki uzyskali R.Bacaud i F.Figueras [81], którzy stwierdzili, że dodatek cyny powoduje pewne obniżenie aktywności w reakcji dehydrocyklizacji n-heptanu. Odmienny efekt w stosunku do poprzednich prac może być spowodowany inną metodą preparatyki i obróbki cieplnej katalizatorów. Katalizator cynowo-platynowy wykazywał jednak znacznie wyższą stabilność niż katalizator platynowy.

Autorzy wymienionych prac różnie tłumaczą ten korzystny wpływ cyny. V.N.Seleznyov i współpracownicy [80] uważają, że zwiększenie aktywności, selektywności i stabilności katalizatora platynowego przez wprowadzenie cyny związane jest z jej dyspergującym działaniem w procesie formowania katalizatora. Utworzony w roztworze kompleks  $H_2PtCl_6$  i  $SnCl_2$  w wyniku dalszej obróbki, tzn. impregnowania tlenku glinowego, suszenia, kalcy-

nacji i redukcji w strumieniu wodoru w temperaturach 743 - 793 K (470-520 °C), może dać międzymetaliczny związek Pt-Sn, w którym platyna występuje w stanie wysokiej dyspersji faworyzującej, zgodnie z poglądami J.R.H.van Schaika [69], reakcje denydrocyklizacji. Podobnie wykazano, że platyna może być w wysoki i stabilny sposób zdyspergowana na nośnikach również w obecności bizmutu, kadmu i ołowiu [80].

Fakt, że w układzie Pt-Sn w atmosferze utleniającej (kalcynacja, regeneracja) następuje wzbogacanie powierzchni w cynę, podczas gdy w obecności wodoru w warstwie powierzchniowej krystalitów metali (stopu) dominuje platyna [82-84], może wyjaśniać stabilizujący wpływ cyny na dyspersję platyny.

R.Bacaud i F.Figueras [81] uważają z kolei, że cyna zatrzymuje silne centra kwaśne nośnika i część platyny, ale zwiększa odporność katalizatora na dezaktywację wskutek zmniejszenia ilości powstających na nim osadów koksowych.

Jak więc cyna ma promować aktywność w warunkach przemysłowych? Otóż należy zauważyć, że warunki przemysłowe wymagają temperatur rzędu 773 K (500 °C), a w tych warunkach reakcja denydrocyklizacji jest prawdopodobnie katalizowana dwufunkcyjnie. Do utworzenia węglowodorów olefinowych, jak również do odwodornienia powstałych na centrach kwaśnych węglowodorów cyklicznych wystarczająca ma być, w tych warunkach, bardzo mała powierzchnia platyny. Ponadto w procesie reformingu stabilny katalizator może pracować przy niższym ciśnieniu, które korzystnie wpływa na przesunięcie równowagi termodynamicznej dla reakcji denydrocyklizacji. Rośnie zatem produkcja węglowodorów aromatycz-

nych, a reakcje hydrokrakingu będą wolniej. Zarówno aktywność jak i selektywność mogą więc być modyfikowane w pożądanym kierunku. Należy jednak pamiętać, że ten wzrost aktywności jest tylko pozorny, ponieważ spowodowany jest wyższą stabilnością termiczną katalizatora i związaną z tym możliwością zastosowania ostrzejszych warunków pracy.

#### 2.4.3. Wpływ dodatku pierwiastków z grupy VI

Wpływ dodatku pierwiastków z tej grupy na własności katalizatora platynowego omówiony zostanie na przykładzie wolframu.

Badania w tym zakresie prowadzili między innymi C.H.Kline i V.Kollonitsch [85] oraz V.N.Seleznyov ze współpracownikami [86]. Stwierdzili oni, że dodatek wolframu do katalizatorów platynowych powoduje zwiększenie aktywności w reakcjach dehydrocyklizacji, jak również poprawia stabilność tych katalizatorów. Autorzy wspomnianych prac mają jednak różne zdanie na temat optymalnej zawartości wolframu.

C.H.Kline i V.Kollonitsch uważają, że ilość wolframu nie może przekroczyć 0,1 % ponieważ następuje wtedy wzrost szybkości reakcji hydrokrakingu, której towarzyszy powstawanie osadów koksowych na katalizatorze, i w związku z tym następuje skrócenie czasu pracy katalizatora.

Natomiast V.N.Seleznyov stwierdza, że maksimum aktywności aromatyzacyjnej katalizatorów Pt-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> przypada na układ zawierający 0,2 % wolframu. Próbuje równocześnie tłumaczyć korzystny wpływ wolframu tym, że powoduje on zmiany w strukturze elektronowej powierzchniowych warstw nośnika (tlenku glinowego)



co wpływa z kolei na stan osadzonej na nim platyny.

#### 2.4.4. Wpływ dodatku pierwiastków z grupy VII

Spośród pierwiastków tej grupy nieco więcej uwagi należy poświęcić renowi. Jest on bowiem składnikiem tych katalizatorów bimetalicznych, które zapoczątkowały nowy etap w technologii reformowania benzyn.

Już na kilka lat przed ukazaniem się informacji o opracowaniu katalizatora renowo-platynowego badano aktywność renu w różnych reakcjach. W pracach tych [87-89] stwierdzono, że katalizatory renowe wykazują wysoką aktywność i selektywność w reakcjach uwodornienia-odwodornienia, a także dehydroizomeryzacji alkilocyklopentanów i dehydrocyklizacji węglowodorów parafinowych do węglowodorów aromatycznych. Już wówczas postulowano wykorzystanie renu jako katalizatora do reformowania benzyn. Czysty katalizator renowy nie zdał jednak egzaminu, ale ren, w połączeniu z platyną, znalazł zastosowanie w procesie katalizacyjnego reformingu.

O ile w pierwszym okresie (lata 1969 - 1972) ukazywało się sporo publikacji i patentów wskazujących na przewagę katalizatorów renowo-platynowych nad konwencjonalnymi katalizatorami platynowymi, to brakowało prac nad wyjaśnieniem roli renu w tych katalizatorach. Z publikowanych danych wynika, że katalizatory renowo-platynowe są bardziej aktywne w reakcjach izomeryzacji i dehydrocyklizacji, a także są bardziej stabilne od katalizatorów platynowych [8,9,65,90-92].

Pierwsze publikacje podające wyniki badań nad stanem renu

w katalizatorach renowo-platynowych ukazały się dopiero w latach 1974 - 1975.

Badając katalizatory Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zawierające różne ilości promotora M.F.L.Johnson i V.M.LeRoy [93] stwierdzili, że konsumpcja wodoru przy redukcji tych katalizatorów w temperaturze 755 K (482 °C) i ciśnieniu 0,10 MPa (750 Torr) jest ekwiwalentna do redukcji platyny do metalu i zmiany wartościowości renu o 3 (Re<sup>7+</sup> → Re<sup>4+</sup>). Dyfrakcja promieniowania RTG nie dała także dowodu na występowanie metalicznego renu czy stopu Pt-Re. Autorzy ci sądzą więc, że ren jest obecny w katalizatorach renowo-platynowych w formie tlenku (ReO<sub>2</sub>) związanego z powierzchnią tlenku glinowego, a duża aktywność uwodarniająca tego tlenku renu odpowiedzialna jest za zmniejszenie szybkości koksowania w czasie reformowania benzyn. Tłumaczy to zdolność renu do zwiększania stabilności katalizatora.

Innego zdania są badacze francuscy [94,95], którzy badając układy (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> + Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) / γ- (lub η-) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> / δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stwierdzili, że Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> redukuje się w obecności platyny do metalicznego renu już w temperaturze poniżej 473 K (200 °C) przy ciśnieniu wodoru równym 0,10 MPa (1 at). Natomiast czysty tlenek renu, zredukowany w tych warunkach, częściowo sublimuje. Stwierdzają oni również, że redukcja Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> jest silnie katalizowana przez metaliczną platynę. Takie ujęcie jest zgodne z poglądami H.Smith-Broadbenta [96], który uważa, że redukcja Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> do metalicznego renu limitowana jest szybkością zarodkowania. Silniejsze zarodkowanie można uzyskać bądź przez stosowanie wyższego ciśnienia wodoru, bądź domieszek np. platyny.

L.P.Milova, N.M.Zaydman i współpracownicy [97] stwierdzili również, że redukcja tlenku renu ( $\text{Re}_2\text{O}_7$ ) prowadzi do metalicznego renu.

W tym miejscu muszę zaznaczyć, że redukując katalizatory renowo-platynowe stwierdziłem, że w temperaturach 573 - 623 K (300-350 °C) następowała częściowa "ucieczka" renu z katalizatora spowodowana sublimacją tlenku. Objawem tego zjawiska było osadzanie się tlenku renu na chłodniejszych ściankach reaktora [98]. Uważam, że istotnym parametrem w badaniach redukcji  $\text{Re}_2\text{O}_7$  jest szybkość ogrzewania katalizatora, a ta znacznie różniła się. W przypadku moich doświadczeń wynosiła ona bowiem 15 - 20 K/min, podczas gdy w omawianych pracach tylko 2 K/min.

Większość badaczy jest zdania, że w katalizatorze Pt-Re/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  platyna i ren tworzą stop, a skład powierzchniowych warstw tego stopu niewiele różni się od całkowitego składu [95 99].

Badano również wpływ dodatku manganu (1 atom Mn na 5-15 atomów Pt) na hydrokrakującą aktywność katalizatora Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Katalizatory zawierały 0,5 % wag. Pt i odpowiednio 0,0094; 0,014 i 0,028 % wag. manganu. Uzyskane wyniki wskazują, że przy promotowaniu katalizatora platynowego niewielkimi dodatkami manganu następuje dwukrotne zmniejszenie wydajności gazu w czasie reformowania węglowodorów  $\text{C}_6$  w temperaturach 733 - 753 K (460-480 °C). Aktywność katalizatora w reakcjach izomeryzacji i aromatyzacji pozostała bez zmian [100].

#### 2.4.5. Wpływ dodatku pierwiastków z grupy VIII

Wpływ dodatku pierwiastków z tej grupy na własności katalizatora platynowego omówiony zostanie na przykładzie palladu.

W wyniku przeprowadzonych badań V.N.Seleznyov ze współpracownikami [101] stwierdzili, że katalizator Pt-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zawierający po 0,3 % wag. metali nie ustępuje aktywnością, w reakcji dehydrocyklizacji n-heptanu, katalizatorowi Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zawierającemu 0,6 % wag. platyny, a w reakcji dehydroizomeryzacji metylocyklopentanu jest nawet nieco bardziej aktywny.

R.Gomez i współpracownicy [102] badali aktywność katalizatorów platynowo-palladowych wykonanych dwoma sposobami. Jeden z nich polegał na współimpregnowaniu tlenku glinowego roztworami związków obu pierwiastków, natomiast w drugim mechanicznie zmieszano katalizatory Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w ilościach niezbędnych dla uzyskania założonego stosunku Pt/Pd w próbce. Uzyskane przez tych badaczy wyniki, których część zamieszczono w tabeli 2, wskazują, że żaden z metali nie ulegał modyfikacji w indywidualnej adsorpcji tlenu.

Jednak w reakcji uwodornienia benzenu prowadzonej w temperaturach 393 - 423 K (120-150 °C) okazało się, że aktywność katalityczna w przeliczeniu na powierzchniowy atom metalu była dla katalizatorów otrzymanych przez współimpregnację 3 razy mniejsza niż katalizatorów uzyskanych przez mechaniczne zmieszanie. Na podstawie pomiarów aktywności i badań dyfrakcji promieniowania RTG autorzy przypuszczają, że w katalizatorach współimpregnowanych następuje, zgodnie z poglądami J.H.Sinfelta [70],

Tabela 2.

Adsorpcja tlenu ( $\mu\text{g/g kat}$ ) na katalizatorach Pt-Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

% Pt	% Pd	Całkowita adsorpcja (wyniki dośw.)	Indywidualna adsorpcja (wyniki dośw.)	
			Pt	Pd
0,8	0,2	700	482	152
0,6	0,4	755	390	340
0,4	0,6	793	245	565
0,2	0,8	830	120	680

tworzenie się bimetalicznych "clusterów".

#### 2.4.6. Wpływ dodatku siarki

Katalizatory bi- i poli-metaliczne są zwykle w czasie aktywacji traktowane związkami siarki. Siarka w tym przypadku służy do modyfikowania aktywności, selektywności, a co za tym idzie stabilności katalizatora. Z tego też względu celowym wydaje się bliższe omówienie doniesień w tym zakresie.

Do niedawna panował pogląd, że związki siarki wpływają niekorzystnie na własności katalizatorów do reformowania benzyn. Związki siarki ulegają bowiem, w warunkach pracy, łatwo przemianie do siarkowodoru [103], który gromadząc się w bogatym w wodór gazie obiegowym powoduje, że stężenie siarki w tym gazie może dwu- lub trzykrotnie przekroczyć jej stężenie w surowcu. Siarkowódor adsorbując się na platynie powoduje zmniejszenie aktywności odwodarniającej i dehydrocyklizującej, a tak-

że czasu pracy katalizatora, co związane jest ze zwiększeniem się aktywności hydrokrakującej katalizatora [103-105].

Pogląd ten był tak powszechny, że przez dłuższy czas nie prowadzono w tym zakresie badań.

Dopiero na 159 posiedzeniu American Chemical Society w Houston przedstawiono pracę W.C.Pfefferle'ego [106,107], który stwierdził, że określony dodatek związków siarki do surowca w czasie reformowania benzyn w obecności katalizatora platynowego typu RD-150 może podwyższać jego aktywność i selektywność, a równocześnie zwiększa jego żywotność.

W kilka lat później R.Maurel, G.Leclercq i J.Barbier [108] opublikowali wyniki swych prac nad wpływem dodatku różnych związków siarki na aktywność katalizatora platynowego w reakcjach hydrogenolizy cyklopentanu, uwodornienia benzenu i wymiany benzen-deuter. W rezultacie przeprowadzonych badań stwierdzili oni, że siarczany zredukowane w temperaturze poniżej 573 K (300 °C), siarkowodór i dwutlenek siarki są truciznami nieselektywnymi, tzn. zmniejszają aktywność katalizatora platynowego we wspomnianych reakcjach w tym samym stopniu. Natomiast traktowanie katalizatorów mieszaniną siarkowodoru i dwutlenku siarki, jak również obróbka siarkowodorem lub redukcja w wysokich temperaturach katalizatorów zawierających jony  $\text{SO}_4^{=}$  powoduje selektywne zmiany ich aktywności. Obserwuje się znaczne zmniejszenie szybkości hydrogenolizy cyklopentanu przy nieznacznym tylko obniżeniu szybkości uwodornienia benzenu czy wymiany benzen-deuter.

Można więc powiedzieć, że odpowiednia obróbka katalizatora

platynowego związkami siarki wpływa korzystnie na selektywność, a także, poprzez obniżenie szybkości hydrogenolizy, na stabilność katalizatora.

Autorzy [108] przypuszczają, że czynnikiem powodującym te zmiany jest, powstała w wyniku reakcji Clausa, siarka, która adsorbowana jest głównie na centrach odpowiedzialnych za hydrogenolizę.

Korzystny wpływ nasiarczania na własności katalizatorów bimetalicznych stwierdzili już w latach 1963 - 65 badacze radzieccy, którzy badali aktywność układu Re-Pd w warunkach reformingu [109,110]. Stwierdzili oni, że katalizator zawierający 1 % Re i 1 % Pd po obróbce siarkowodorem wykazywał najwyższą aktywność odwodarniającą i izomeryzującą w reakcjach przemiany węglowodorów  $C_6$ . Nasiarczony katalizator Re-Pd/ $Al_2O_3$  posiadał również wysoką aktywność w reformowaniu benzyny.

Wyjaśnieniem stabilizującego wpływu wstępnego nasiarczania katalizatorów renowo-platynowych mogą być doświadczenia S.Sivasankera i A.V.Ramaswamy'ego [111]. Stwierdzili oni, że nasiarczanie świeżego katalizatora powoduje wprawdzie obniżenie właściwej aktywności odwodarniającej ale tylko do pewnego stabilnego poziomu. Natomiast katalizator nienasiarczony wykazuje początkowo bardzo wysoką aktywność odwodarniającą, która jednak szybko maleje poniżej stabilnego poziomu aktywności katalizatora nasiarczanego. Szybki spadek aktywności katalizatora nienasiarczanego jest wynikiem osadzania się dużych ilości koksu pochodzącego z nadmiernego odwodornienia zaadsorbowanych na katalizatorze cząstek reagenta.

Badając katalizatory renowo-platynowe w reakcji przemiany n-heksanu i reformowaniu benzyny z ropy romaszkińskiej stwierdzono, że wstępne nasiarczanie nie powoduje zatrucia tych katalizatorów, a jedynie hamuje niekorzystne reakcje hydrokrykingu, co przy zwiększonej aktywności izomeryzacyjnej poprawia selektywność działania katalizatorów. Następuje również poprawa stabilności tych katalizatorów [112].

Zawartość siarki w surowcu do reformowania w obecności katalizatorów platynowych nie powinna przekraczać 10 - 15 ppm. Katalizatory renowo-platynowe wymagają głębszego odsiarczenia surowca, który nie powinien zawierać więcej niż 2 - 5 ppm siarki. Jest to spowodowane tym, że powstający w wyniku przemian związków siarkowych siarkowodór mógłby zakłócić optymalne dla tego rodzaju katalizatora stężenie. Z drugiej jednak strony wiadomo, że krótkotrwała praca z surowcem zawierającym nawet 300 - 400 ppm siarki nie powoduje trwałego uszkodzenia katalizatorów renowo-platynowych [113].

Tak więc katalizatory renowo-platynowe wymagają, w przeciwieństwie do katalizatorów platynowych, wstępnego nasiarczania, ale równocześnie staranniejszego odsiarczenia surowca.

W praktyce nasiarczanie katalizatorów bimetalicznych przeprowadza się różnymi sposobami, które zastrzeżone są licznymi patentami [66,67,114,115]. Uzyskuje się przez to podwyższenie stabilności ich pracy, a także wyższą wydajność reformatu.



## 2.5. Metody oceny jakości katalizatorów

Jakość katalizatora do reformowania benzyn określona jest jego aktywnością, selektywnością i stabilnością w czasie pracy. Ocena jakości katalizatora prowadzona może być przy pomocy różnych reakcji modelowych, jak również w instalacjach pilotowych. Ponadto stosowane są fizykochemiczne metody badania katalizatorów służące głównie dla określenia powtarzalności ich syntezy oraz śledzenia ewolucji zachodzących w trakcie eksploatacji.

Jako reakcje modelowe stosuje się najczęściej przemiany różnych indywidualnych związków chemicznych przy ciśnieniu atmosferycznym takie jak: konwersja n-heksanu czy n-heptanu, odwodornienie cykloheksanu i inne. W badaniach aktywności katalizatorów prowadzonych przy ciśnieniu atmosferycznym mogą być używane także mieszaniny węglowodorów.

Ogólnie reakcje modelowe służą do oceny aktywności katalizatorów w zależności od temperatury reakcji w ostrych warunkach. Dlatego wyniki tych badań wykorzystuje się zwykle do względnej klasyfikacji katalizatorów. Niektóre metody służą również do porównawczej oceny ich stabilności. Chociaż reakcje modelowe są powszechnie stosowane to jednak istotne znaczenie ma znajomość korelacji pomiędzy wynikami danej reakcji modelowej a zachowaniem się katalizatora w instalacji przemysłowej. Tego rodzaju korelacje są bardzo rzadko spotykane w publikacjach ponieważ z reguły stanowią tajemnicę firm produkujących katalizatory.

Ocenę jakości katalizatorów w procesie technologicznym, w warunkach instalacji pilotowej, prowadzi się w reaktorach przepływowych z cyrkulacją gazów. Celem tych badań jest uzyskanie charakterystyki technologicznej katalizatora, tzn. określenie wpływu temperatury, ciśnienia, szybkości objętościowej surowca i cyrkulujących gazów na własności produktów, a także otrzymanie danych odnośnie stabilności katalizatora.

Znane są różne metody badań, w których jako surowce stosuje się określone frakcje benzynowe bądź też pojedyncze węglowodory lub ich mieszaniny.

Ocena katalizatorów prowadzona za pomocą metod, w których surowcami są frakcje benzynowe, jest bliska tej jaką uzyskuje się w warunkach technologicznych. Jednak ze względu na brak możliwości precyzyjnego doboru surowca, który zmienia się w zależności od okresu produkcji, trudno porównywać wyniki otrzymane w obecności katalizatorów badanych w różnych okresach czasu. Poza tym ze względu na złożony skład surowca nie można jednoznacznie określić kierunków przemian zachodzących w obecności różnych katalizatorów. Występują również poważne trudności w analizie otrzymywanych produktów.

Zastosowanie, jako surowców, indywidualnych związków chemicznych ułatwia w znacznym stopniu analizę produktów reformowania, umożliwia bardziej precyzyjne określenie kierunków zachodzących przemian, a przede wszystkim zapewnia powtarzalność wyników niezależnie od okresu w jakim prowadzono badania.

Określenie stabilności katalizatora wymaga prowadzenia długotrwałych i kosztownych badań, przy czym nie zawsze uzysku-

je się jednoznaczną odpowiedź czy dany katalizator jest bardziej stabilny od innego. Ocenę stabilności katalizatorów prowadzi się najczęściej według dwóch schematów badając:

- A. zmiany wydajności i składu produktów otrzymywanych w podobnych okresach pracy katalizatora przy stałych, założonych parametrach doświadczeń,
- B. szybkość podnoszenia temperatury procesu niezbędnej dla uzyskania produktów spełniających założone wymagania (np. poziom liczby oktanowej).

Znane są również przypadki stosowania badań kinetycznych do oceny jakości, a zwłaszcza stabilności, katalizatorów do reformowania benzyn [116].

### 3. Część doświadczalna

=====

We wstępnych doświadczeniach wykonano i zbadano własności kilku katalizatorów składających się z platyny osadzonej na tlenku glinowym, a także katalizatorów zawierających obok platyny dodatki takich pierwiastków jak: ren, cyna, cynk, miedź czy kadm. Stwierdzono, że dodatek renu lub cyny powoduje poprawę własności katalizatorów, a zwłaszcza podwyższa ich aktywność w reakcjach dehydrocyklizacji. Natomiast wprowadzenie miedzi lub kadmu spowodowało obniżenie aktywności tych katalizatorów, podczas gdy dodatek cynku nie spowodował istotnych zmian.

Na podstawie uzyskanych wyników, jak również przesłanek literaturowych [4-9, 13, 77-81] postanowiono w niniejszej pracy bliżej rozpoznać własności katalizatorów renowo-platynowych i cynowo-platynowych, a w szczególności wpływu sposobu preparatyki, dodatku kwasów mineralnych, a także sposobu wstępnej obróbki (redukcji) na ich aktywność i stabilność w czasie. Należało także zbadać niektóre własności fizykochemiczne katalizatorów.

Realizację tego rodzaju programu badań korzystnie jest prowadzić porównując uzyskiwane wyniki z rezultatami otrzymanymi w obecności katalizatorów do reformowania benzyn o znanej charakterystyce przemysłowej. Ułatwia to bowiem interpretację wyników oraz porównawczą ocenę katalizatorów własnych.

### 3.1. Katalizatory

Przedmiotem badań były:

#### A. trzy katalizatory handlowe

- katalizator RD-150 — katalizator platynowy produkcji firmy Engelhard
- katalizator TW-4 — katalizator platynowy produkcji krajowej
- katalizator HR-71 — katalizator polimetaliczny o bliżej nieznanym składzie produkcji firmy Houdry-Hüls,

#### B. trzy katalizatory renowo-platynowe wykonane we własnym zakresie

katalizator PR-1 wykonany w następujący sposób: wodorotlenek glinu otrzymano hydrolizując izopropolan glinu we wrzącej wodzie, powstałą zawiesinę zagęszczano uzyskując wilgotną masę, którą formowano przez wytłaczanie. Wytłoczki suszono w temperaturze 393 K (120 °C) i kalcynowano 6 godzin w temperaturze 853 K (580 °C) [117,118]. Otrzymany tlenek glinu impregnowano mieszaniną wodnych roztworów kwasów chloroplatynowego i nadrenowego tak aby gotowy katalizator zawierał 0,4 % Pt i 0,3 % Re, po czym suszono w temperaturze 393 K (120 °C).

katalizator PR-2 wykonany tak jak PR-1 z tą różnicą, że do wodnej zawiesiny wodorotlenku glinu wprowadzono

dzono roztwór kwasu solnego (2 % Cl w przeliczeniu na  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

katalizator PR-3 wykonany tak jak PR-1 z tą różnicą, że do wodnej zawiesiny wodorotlenku glinu wprowadzono roztwór kwasu siarkowego (1 %  $\text{SO}_4^{2-}$  w przeliczeniu na  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

C. trzy katalizatory cynowo-platynowe wykonane we własnym zakresie

katalizator PS-501 wykonany w następujący sposób: do wodorotlenku glinu otrzymanego poprzez hydrolizę izopropanolanu glinu we wrzącej wodzie wprowadzono roztwór kwasu solnego (2 % Cl w przeliczeniu na  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), zawiesinę zagęszczono, a otrzymaną masę formowano przez wytłaczanie. Wytłoczki suszono w temperaturze 393 K (120 °C) i kalcynowano 6 godzin w temperaturze 853 K (580 °C). Tlenek glinowy impregnowano wodnym roztworem chlorku cynowego o stężeniu 2,0 g Sn/dm<sup>3</sup> wprowadzając w ten sposób na nośnik 0,2 % Sn, suszono 18 godzin w temperaturze 393 K (120 °C) i kalcynowano 2 godziny w temperaturze 873 K (600 °C). Nośnik impregnowano dalej roztworem kwasu chloroplatynowego (0,4 % Pt), suszono i kalcynowano w temperaturze 673 K (400 °C).

katalizator PS-511 wykonany w następujący sposób: wodorotlenek glinu otrzymano hydrolizując izopropanolan glinu we wrzącej wodzie, a powstałą zawiesinę zagęszczono uzyskując wilgotną masę, którą formowano przez wytłaczanie. Wytłoczki suszono w temperaturze 393 K (120 °C) i kalcynowano 6 godzin w temperaturze 853 K (580 °C). Otrzymany tlenek glinowy impregnowano roztworem chlorku cynawego, suszono i kalcynowano jak w przypadku katalizatora PS-501. Nośnik impregnowano dalej roztworem kwasu solnego (2 % Cl w przeliczeniu na  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), suszono w temperaturze 393 K (120 °C) i następnie impregnowano roztworem kwasu chloroplatynowego, suszono i kalcynowano jak katalizator PS-501.

katalizator PS-541 wykonany w następujący sposób: wodorotlenek glinu otrzymany poprzez hydrolizę izopropanolanu glinu we wrzącej wodzie, zagęszczony i wysuszony w temperaturze 393 K (120 °C) peptyzowano roztworem kwasu octowego (6 % kwasu w przeliczeniu na  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), a uzyskaną masę formowano przez wytłaczanie. Wytłoczki suszono w temperaturze 393 K (120 °C) i kalcynowano 6 godzin w temperaturze 853 K (580 °C). Otrzymany tlenek glinu impregnowano wodnym roztworem kwasu fluc-

rowodorowego (2 % F w przeliczeniu na  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), suszono w temperaturze 393 K (120 °C), a następnie impregnowano mieszaniną wodnych roztworów chlorku cynawego i kwasu chloroplatynowego tak aby gotowy katalizator zawierał 0,4 % Pt i 0,2 % Sn, po czym suszono w temperaturze 393 K (120 °C).

Ważniejsze własności badanych katalizatorów zebrano w tabeli 3.

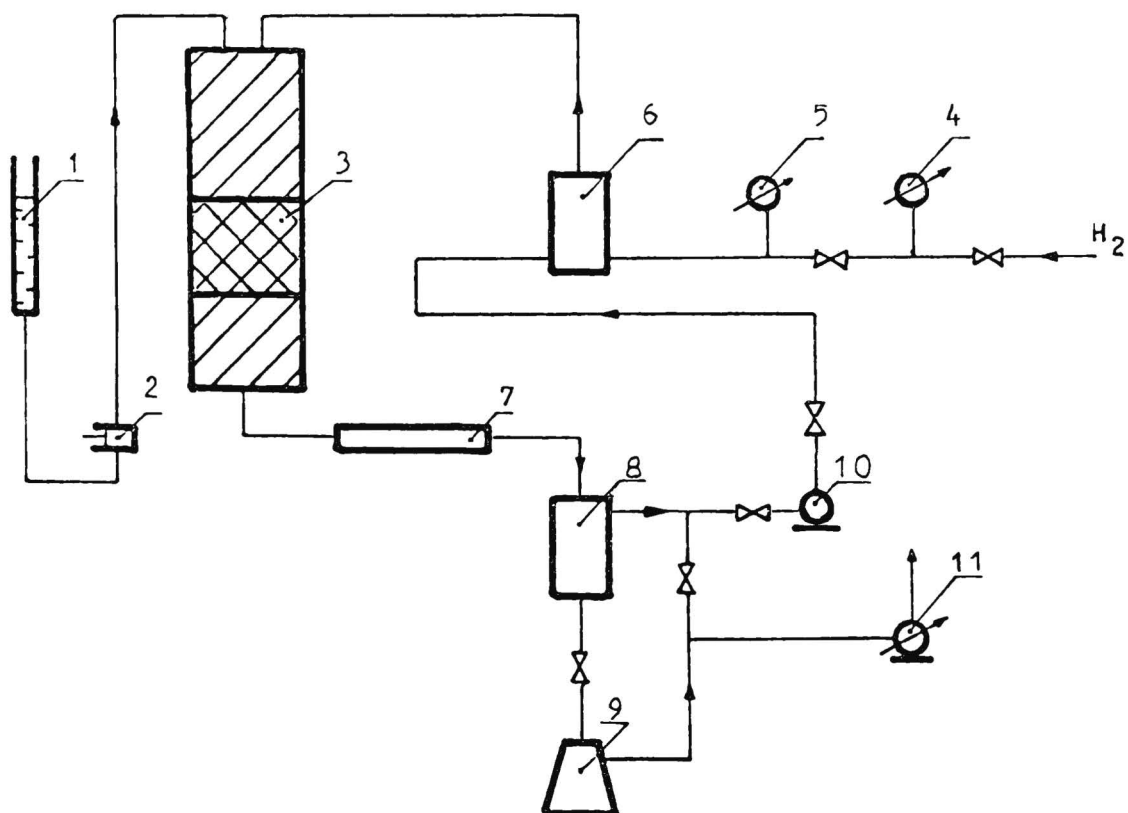
### 3.2. Aparatura

Badania prowadzono przy użyciu kontaktowego aparatu ciśnieniowego pracującego z obiegiem gazów typu OL-105/01 produkcji węgierskiej firmy FOK-GYEM. Uproszczony schemat tego aparatu przedstawiono na rys. 12.

Reaktor, stanowiący pionową rurę o długości 0,5 m i pojemności 0,22 dm<sup>3</sup>, zamknięty jest dwoma głowicami. W górnej głowicy wykonane są dwa kanały umożliwiające doprowadzenie cieczy i gazu, natomiast w dolnej głowicy jest tylko jeden kanał przez który odprowadzane są produkty reakcji. Reaktor ogrzewany jest dwoma spiralami grzejnymi nawiniętymi w sposób umożliwiający uzyskanie równomiernego rozkładu temperatury wzdłuż osi reaktora. Pomiar temperatury wzdłuż osi reaktora możliwy jest dzięki obecności kieszeni termoparowej o długości równej długości reaktora. Ponadto reaktor wyposażony jest w cztery termopary sięgające na głębokość 0,125 m i 0,375 m, przy czym w każdej parze jedna jest termoparą regulacyjną, a druga pomiarową -- rejes-







Rys.12. Uproszczony schemat aparatu do reformowania węglowodorów  
1 - zbiornik surowca, 2 - pompa surowcowa, 3 - reaktor, 4,5 - manometry 0-14 MPa, 6 - filtr gazu, 7 - chłodnica, 8 - oddzielnik ciśnieniowy, 9 - odbieralnik produktu, 10 - sprężarka gazu obiegowego, 11 - licznik gazu nadmiarowego

tracyjną.

Zasada działania jest następująca. Surowiec podawany przez pompę wchodzi wraz z gazem obiegowym od góry do reaktora, gdzie napotykają warstwę tłuczki porcelanowej ( $0,12 \text{ dm}^3$ ). Ta część reaktora spełnia rolę podgrzewacza substratów, które przechodzą następnie przez warstwę katalizatora ( $0,05 \text{ dm}^3$ ) i ponownie war-

stwę tłuczki porcelanowej ( $0,05 \text{ dm}^3$ ). Strumień gazów po wyjściu z reaktora przechodzi przez chłodnicę wodną do oddzielnika ciśnieniowego, gdzie następuje rozdział produktów ciekłych i gazowych. Część gazu zawraca się do obiegu sprężarką gazu obiegowego, a nadmiar odpuszcza się poprzez licznik. Produkty ciekłe z oddzielnika ciśnieniowego kierowane są do odbieralnika.

### 3.3. Aktywacja katalizatorów

Katalizatory platynowe przed obciążeniem surowcem poddaje się redukcji ogrzewając je w strumieniu wodoru lub gazów zawierających wodór do temperatury  $673 - 773 \text{ K}$  ( $400-500 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Dla katalizatorów RD-150 i TW-4 znany był zalecany przez producenta sposób ich redukcji i obciążania surowcem, nie dysponowano natomiast tego rodzaju danymi dla polimetalicznego katalizatora HR-71.

Jak we wstępie literaturowym wspomniano, katalizatory renowo-platynowe i polimetaliczne poddaje się często, w trakcie redukcji, nasiarczaniu poprzez wprowadzenie wraz z wodorem określonych ilości siarkowodoru. Z tego względu katalizator HR-71 oraz katalizatory renowo-platynowe i cynowo-platynowe poddawano aktywacji, którą, w zależności od potrzeb, przeprowadzano w różnych wariantach polegających na:

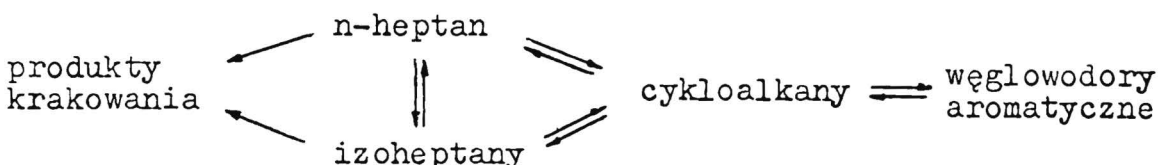
wariant 1 - ogrzewaniu katalizatora w strumieniu wodoru do temperatury  $673 \text{ K}$  ( $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ), a następnie obciążaniu katalizatora surowcem w ilości  $0,5 \text{ obj.surowca/obj. katalizatora}$  i godzinę ( $\text{GOSP} = 0,5 \text{ v/vh}$ ) zwiększając je stopniowo do wartości  $\text{GOSP} = 1,5 \text{ v/vh}$  stosowo-

wanej w próbach reformowania; równocześnie podwyższano temperaturę reaktora do 723 K (450 °C) od której rozpoczynano właściwe próby reformowania, wariant 2 - ogrzewaniu katalizatora w strumieniu wodoru do temperatury 573 K (300 °C), w której do wodoru dozowano 0,1 dm<sup>3</sup> siarkowodoru, a następnie dalej ogrzewano do temperatury 773 K (500 °C). Tę temperaturę utrzymywano przez 10 godzin, po czym obniżano temperaturę do 723 K (450 °C), w której katalizator obciążano surowcem i rozpoczynano próby reformowania, wariant 3 - ogrzewaniu katalizatora w strumieniu wodoru do temperatury 773 K (500 °C), którą utrzymywano przez 10 godzin; po ochłodzeniu do temperatury 723 K (450 °C) katalizator obciążano surowcem i rozpoczynano próby reformowania.

### 3.4. Metodyka badania katalizatorów

Aktywność i stabilność katalizatorów badano w układzie przepływowym pracującym przy podwyższonym ciśnieniu stosując n-heptan jako surowiec.

Wybór n-heptanu jako surowca podyktowany został faktem, że może on ulegać wszystkim podstawowym reakcjom jakie zachodzą w procesie reformowania. Można to zilustrować na następującym schemacie [119]:



Za wyborem n-heptanu przemawia ponadto łatwość, szybkość i dokładność wykonywania analiz otrzymywanych produktów.

Próby reformowania n-heptanu prowadzono przy użyciu stałej ilości katalizatora ( $0,05 \text{ dm}^3$ ) stosując różne parametry w zależności od tego czy określano aktywność czy stabilność katalizatora.

Doświadczenia, których celem było określenie aktywności katalizatora, wykonywano przy ciśnieniu  $2,94 \text{ MPa}$  ( $30 \text{ at}$ ), obciążeniu surowcem  $\text{GOSP} = 1,5 \text{ v/vh}$  i stosunku molowym wodoru do węglowodoru równym  $1800$  normalnych litrów gazu na litr surowca ( $\text{H/CH} = 1800 \text{ Ndm}^3/\text{dm}^3$ ) w zakresie temperatur  $723 - 783 \text{ K}$  ( $450 - 510 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Stosowane warunki prowadzenia prób są zbliżone do parametrów reformowania benzyn w przemysłowych instalacjach znajdujących się w Mazowieckich Zakładach Rafineryjnych i Petrochemicznych w Płocku.

Przeprowadzone w tych warunkach próby reformowania pozwalają określić wpływ temperatury procesu na wydajność i skład produktów.

Badania mające na celu określenie stabilności katalizatorów prowadzono w ostrzejszych warunkach, tzn. przy niższym ciśnieniu i niższym stosunku molowym wodoru do węglowodoru, a mianowicie:  $p = 1,47 \text{ MPa}$  ( $15 \text{ at}$ ),  $\text{H/CH} = 1200 \text{ Ndm}^3/\text{dm}^3$  przy niezmiennym obciążeniu  $\text{GOSP} = 1,5 \text{ v/vh}$ . Chodziło bowiem o to aby szybciej uzyskać informacje o zmianach aktywności zachodzących w miarę upływu czasu pracy katalizatorów pozwalające wnioskować o ich stabilności. Doświadczenia te wykonywano przy użyciu próbek katalizatorów, które uprzednio służyły do badania aktywności

ci przy ciśnieniu 2,94 MPa (30 at), a więc takich które pracowały już przez dłuższy okres czasu i to w wyższych temperaturach.

Stabilność katalizatorów w czasie określano badając szybkość podnoszenia temperatury procesu niezbędnej dla uzyskania produktów zawierających stałą, założoną a priori ilość toluenu (10 % wag.).

W poszczególnych seriach doświadczeń katalizatory obciążano surowcem w temperaturze 723 K (450 °C). Reformowanie prowadzono podwyższając stopniowo temperaturę reakcji aż do momentu uzyskania produktów zawierających założoną ilość toluenu, po czym rozpoczynano właściwe badania stabilności w czasie. W zależności od katalizatora wstępny okres pracy trwał od kilkunastu do kilkudziesięciu godzin.

Próby reformowania n-heptanu prowadzono w ten sposób, że produkty ciekłe odbierane z pierwszej godziny każdego dnia pracy odrzucano, a z pozostałych 4 - 5 godzin zbierano razem i traktowano jako jedną próbkę.

Ocenę jakości katalizatorów prowadzono śledząc zmiany składu produktu ciekłego w zależności od temperatury prowadzenia procesu względnie czasu pracy katalizatora. Chodziło bowiem o uzyskanie danych dotyczących głównych kierunków przemian to jest: konwersji n-heptanu, wydajności izoheptanów, węglowodorów aromatycznych i produktów rozszczepienia n-heptanu. Okresowo wykonywano pełne bilanse materiałowe (produkt ciekły + gazy) kontrolując wielkość ewentualnych strat i otrzymując dodatkowe dane odnośnie dystrybucji indywidualów chemicznych. W aneksie

pracy -- tabela 1 -- przedstawiono przykładowo trzy bilanse materiałowe dla trzech katalizatorów uzyskane w różnych warunkach pracy. Z danych tych wynika, że bilanse materiałowe zamykały się w granicach  $\pm 1,5\%$  co można, biorąc pod uwagę niewielką skalę doświadczeń, uznać za wynik zadowalający.

### 3.5. Pomiary i oznaczenia analityczne

W czasie trwania doświadczeń mierzono bezpośrednio ciśnienie, temperaturę, ilość podawanego surowca oraz ilość gazów obiegowego i nadmiarowego. W uzyskiwanych produktach oznaczano:

- A. gęstość w temperaturze 293 K (20 °C)
- B. skład - chromatograficznie na kolumnie o długości 3 m i średnicy 3 mm wypełnionej Chromosorbem W z naniesionymi 15 % skwalanu i 15 % trójkrezylofosforanu jako fazami rozdzielającymi w temperaturze 358 K (85 °C) stosując wodór jako gaz nośny
- C. gazy: obiegowy i nadmiarowy po oznaczeniu gęstości również analizowano chromatograficznie na tej samej kolumnie w temperaturze 338 K (65 °C)
- D. liczbę oktanową metodą badawczą zgodnie z normą PN - 75/C - 04112 [120]
- E. zawartość węglowodorów aromatycznych (% obj.) poprzez wytrząsanie próbki ze 100 % kwasem siarkowym z domieszką  $P_2O_5$  -- z różnicy objętości kwasu i próbki przed i po wytrząsaniu obliczamy procentową zawartość węglowodorów aromatycznych [121].

Ponadto dla stosowanych katalizatorów oznaczano:

A. stosunek H/Pt będący miarą ilości eksponowanych, dostępnych atomów platyny przy zastosowaniu tzw. metody "miareczkowej" [122] polegającej na pomiarze ilości wodoru zużytego do konwersji tlenu chemisorbowanego na powierzchni krystalitów platyny. Przebieg pomiaru jest następujący: umieszczoną w kolumnie próbkę katalizatora poddaje się redukcji w strumieniu wodoru podwyższając stopniowo, w ciągu 0,5 godziny, temperaturę do 723 K (450 °C), a następnie utrzymuje się tę temperaturę przez 1 godzinę. Po redukcji próbkę schładza się do temperatury 298 K (25 °C), a następnie w tej temperaturze poddaje się ekspozycji tlenem przez okres 0,5 godziny. Utlenioną próbkę odgazowuje się w strumieniu argonu przez 1 godzinę w temperaturze 298 K (25 °C), po czym do układu wprowadza się, za pomocą kranu dozującego, określone objętości wodoru aż do momentu uzyskania na chromatogramie równowagowych pików niezaadsorbowanego wodoru.

Taki tok postępowania umożliwia określenie wielkości dyspersji platyny także w obecności renu. Stwierdzono bowiem, że ren utleniony w temperaturze 298 K (25 °C) nie ulega, w tych warunkach, redukcji przy wprowadzaniu wodoru podczas gdy utleniona platyna redukuje się [123]. Dla katalizatorów cynowo-platynowych brak jest w literaturze danych odnośnie oznaczania dyspersji platyny metodą "miareczkową". Przyjęto, że utleniona cyna nie redukuje się w tych warunkach i ilość wodoru zużytego do miareczkowania w temperaturze 298 K (25 °C) jest miarą dyspersji platyny;

B. ilość osadów koksowych na katalizatorach (% wag.) z różnicy



wagi próbek katalizatorów suszonych w temperaturze 393 K (120 °C), a następnie wyprażonych w atmosferze utleniającej w temperaturze 823 K (550 °C);

- C. powierzchnię właściwą metodą desorpcji cieplnej azotu [124], stosując równanie BET. Pomiary przeprowadzono na sorptometrze Perkin-Elmer model 212 D;
- D. objętość porów według metody podanej przez W.B.Innesa [125] polegającej na określeniu objętości wody wchodzącej w pory tlenku glinowego. Wyniki podaje się w  $\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$  w przeliczeniu na suchą masę;
- E. kwasowość w środowisku bezwodnym stosując metodę opisaną przez O. Johnsona [126] polegającą na miareczkowaniu 0,3 g suchego tlenku ( $\phi < 0,06 \text{ mm}$ ) zawieszzonego w  $10 \text{ cm}^3$  0,5 % benzenowego roztworu wskaźnika za pomocą 0,1 n roztworu n-butylaminy. Jako wskaźnika użyto p-dwumetyloaminoazobenzenu o  $\text{pK}_a = +3,3$ . Miareczkowanie prowadzono w biurecie zabezpieczającej próbki od wpływu wilgoci;
- F. ciężar usypowy w cylindrze  $50 \text{ cm}^3$  przez zważenie po ubijaniu;
- G. zawartość chloru wg radzieckiej normy TU 38-I-252-69 [127].

### 3.6. Określenie aktywności i stabilności katalizatorów handlowych

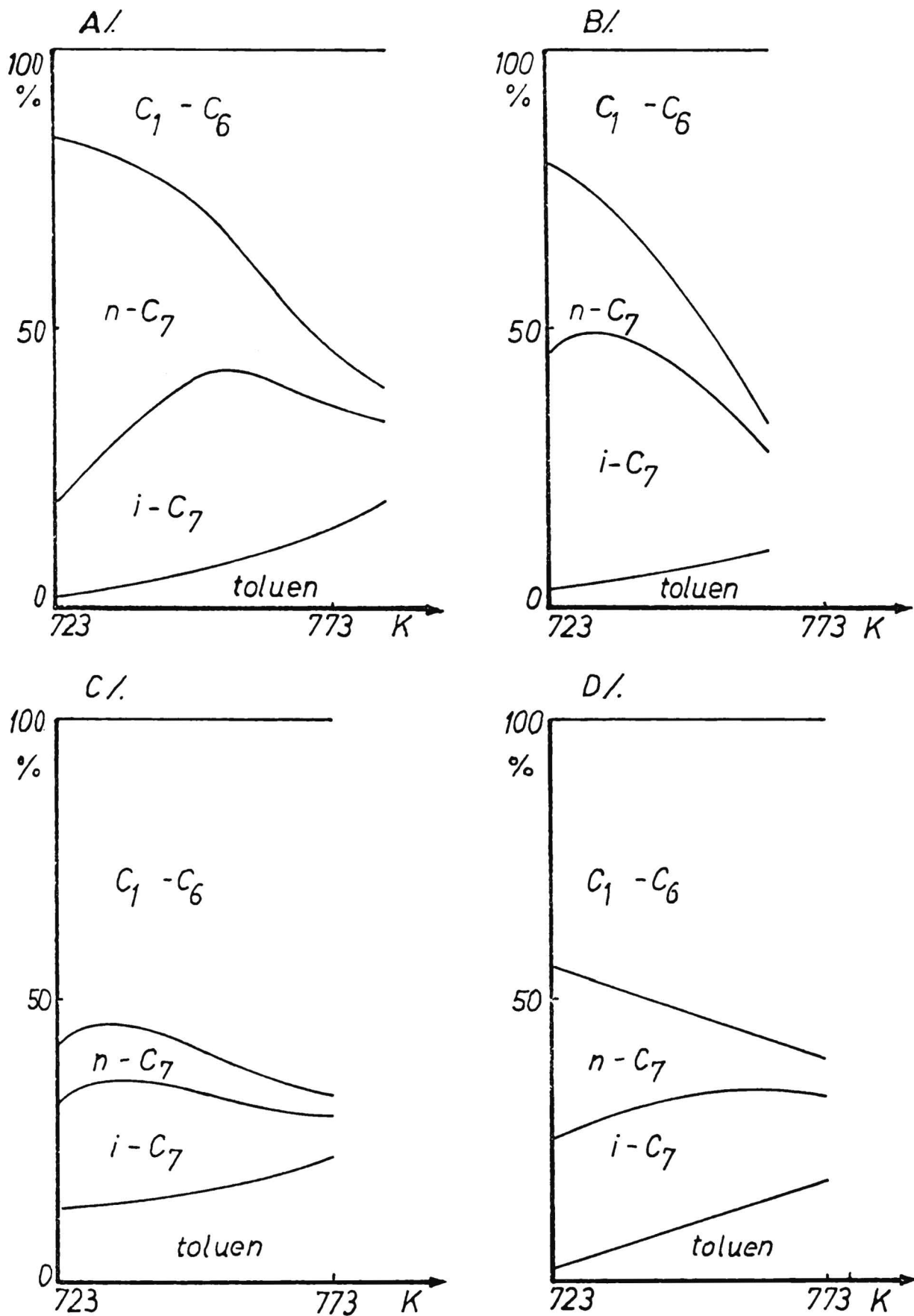
Charakterystyka technologiczna katalizatorów RD-150 i TW-4 w procesie reformowania benzyn jest znana [128]. Katalizator RD-150 wyróżnia się wysoką aktywnością w reakcjach dehydrocyklizacji przy czym jest stosunkowo mało aktywny w reakcjach izomeryzacji i hydrokrakingu. Jego stabilność w czasie pracy

przy ciśnieniu 2,45 MPa (25 at) jest dobra -- w instalacjach przemysłowych wymaga on regeneracji ze średnią częstością raz na rok. Katalizator TW-4 ma nieco niższą aktywność w reakcjach dehydrocyklizacji i jest bardziej aktywny w reakcjach izomeryzacji i hydrokrakingu, a jego stabilność w czasie jest mniejsza od katalizatora RD-150. W czasie eksploatacji przemysłowej katalizatora TW-4 regenerację trzeba było przeprowadzić po upływie 6-ciu miesięcy pracy. Odnosnie katalizatora HR-71 brak jest bliższych danych o jego własnościach. Wiadomym było tylko, że jest on aktywny w czasie reformowania przy niskim ciśnieniu (ok. 1,47 MPa — 15 at), wyróżnia się wysoką aktywnością w reakcjach dehydrocyklizacji i stabilnością w czasie [43,44].

Przy użyciu powyższych katalizatorów wykonano doświadczenia reformowania n-heptanu, których celem było sprawdzenie czy warunki badań aktywności i stabilności wybrano właściwie, lub inaczej mówiąc, czy w tych warunkach katalizatory różnicują się podobnie jak w czasie reformowania benzyn.

Katalizatory platynowe przed doświadczeniami zredukowano ogrzewając je w strumieniu wodoru do temperatury 773 K (500 °C) (wariant 3). Katalizator HR-71 zredukowany w tych samych warunkach powodował nadmierną hydrogenolizę surowca, w związku z czym zredukowano go ogrzewając w strumieniu wodoru do temperatury 673 K (400 °C) (wariant 1), a w innej serii doświadczeń poddając "nasiarczaniu" (wariant 2).

Wyniki doświadczeń mających na celu określenie wpływu temperatury na głębokość i kierunek przemian n-heptanu, wykonanych przy ciśnieniu 2,94 MPa (30 at), zestawiono na rys. 13 (tabele



Rys. 13. Skład produktów reformowania n-heptanu przy ciśnieniu 2,94 MPa:  
A/. katalizator RD-150, B/. katalizator TW-4,  
C/. katalizator HR-71 redukowany wg wariantu 1,  
D/. katalizator HR-71 redukowany wg wariantu 2.

2 i 3 aneksu). Porównując katalizatory platynowe RD-150 i TW-4 stwierdza się, że pierwszy z nich ma wysoką aktywność w reakcji dehydrocyklizacji, umiarkowanie izomeryzuje i hydrokrakuje. Katalizator TW-4 jest bardzo aktywny w reakcjach izomeryzacji, w jego obecności można uzyskać produkty zawierające powyżej 50 % izoheptanów. Równocześnie jest on jednak bardzo aktywny w reakcjach hydrokrakingu, w związku z czym powoduje w temperaturach powyżej 763 K (490 °C) znaczne rozszczepienie n-heptanu do węglowodorów o mniejszych ciężarach cząsteczkowych.

Katalizator polimetaliczny HR-71 daje zupełnie odmienną dystrybucję produktów przemiany n-heptanu. Katalizator po redukcji wodorem w temperaturze 673 K (400 °C) powoduje silny hydrokraking n-heptanu już w niskich temperaturach, równocześnie jest bardzo aktywny w reakcjach dehydrocyklizacji, obok toluenu (16,7 - 44,0 %) powstaje benzen w ilościach 1,4 - 2,7 %. Wydajność izoheptanów w całym zakresie temperatur nie przekracza 20 %. Doświadczenia wykonane przy użyciu katalizatora nasiarczanego wskazują, że aktywność w reakcjach hydrokrakingu uległa wydatnemu zmniejszeniu, w związku z czym uzyskuje się większą wydajność izoheptanów wynoszącą maksymalnie 23 - 25 %. Aktywność w reakcjach dehydrocyklizacji w niskich temperaturach nie jest duża, natomiast w wyższych temperaturach osiąga się wydajności węglowodorów aromatycznych porównywalne z tymi jakie otrzymuje się w obecności katalizatora nienasiarczanego. Katalizator HR-71 jest, w porównaniu do katalizatorów platynowych w badanych warunkach, bardziej aktywny. Jak wynika z przeprowadzonych doświadczeń korzystnie jest go poddać wstępnemu nasiar-

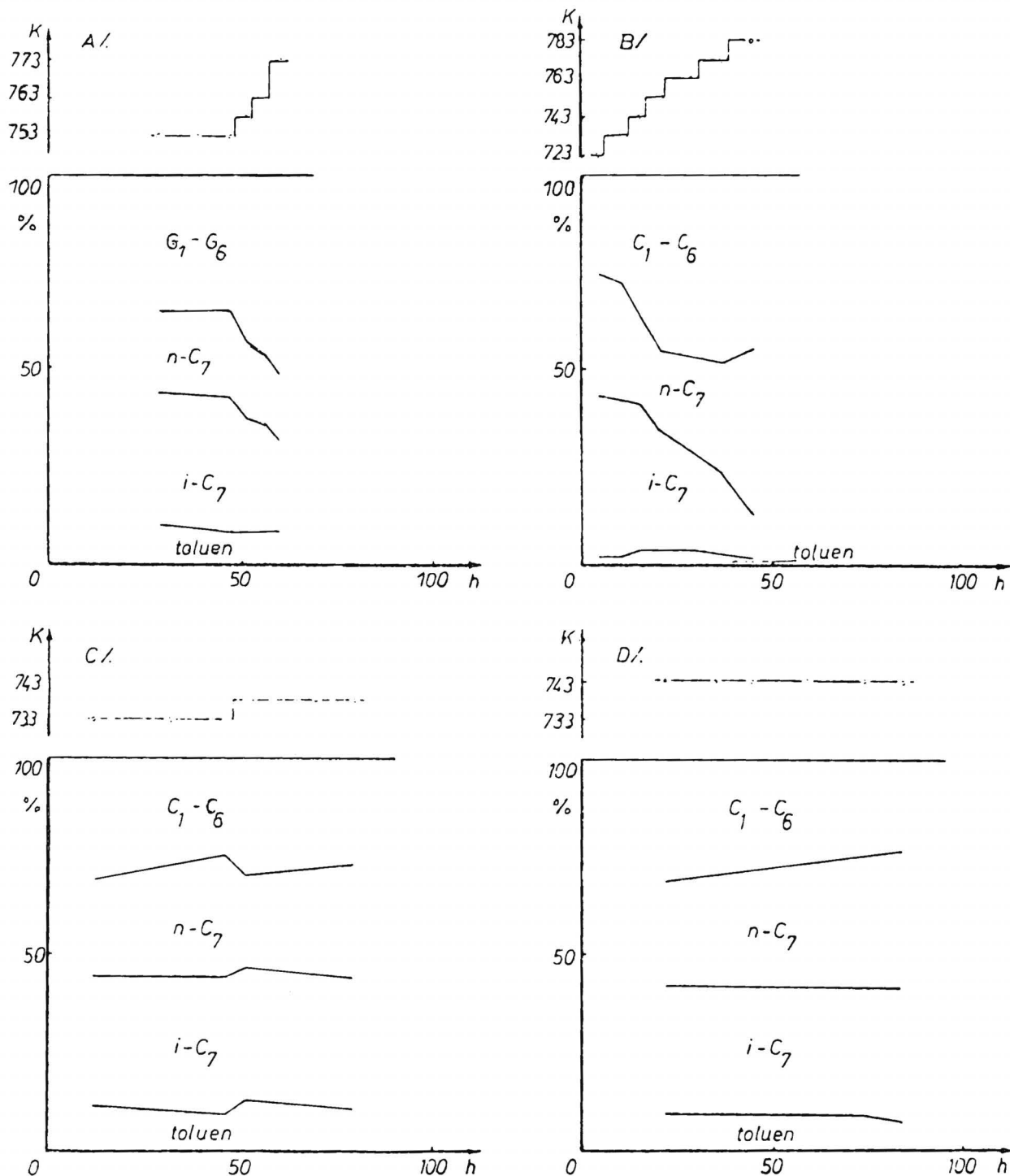
czaniu. Można przypuszczać, że katalizator ten winien, przy ciśnieniu 2,94 MPa (30 at), pracować przy wyższych obciążeniach surowcem, względnie też być eksploatowany przy niższym ciśnieniu.

Reasumując można stwierdzić, że aktywność katalizatorów w przemianie n-heptanu odpowiada ich aktywności w reformowaniu benzyn, a zastosowane warunki badań pozwoliły na wyraźne zróżnicowanie ich własności.

Doświadczenia mające na celu określenie stabilności katalizatorów wykonywano przy użyciu próbek katalizatorów stosowanych uprzednio do oznaczania aktywności przy czym prowadzono je pod niższym ciśnieniem (1,47 MPa - 15 at) i obniżonym stosunku molowym  $H/CH = 1200 \text{ Ndm}^3/\text{dm}^3$ .

Wyniki doświadczeń przedstawiono na rys. 14 (tabele 4 i 5 aneksu). Katalizator RD-150 daje produkt zawierający 11,5 % toluenu w temperaturze 753 K (480 °C). W miarę upływu czasu pracy zawartość toluenu maleje, w związku z czym, dla uzyskania produktu o zadanej ilości toluenu, koniecznym jest stosunkowo szybko podwyższanie temperatury. Po 60 godzinach pracy reformowanie n-heptanu trzeba było prowadzić w temperaturze o 20 K wyższej. Wskutek podwyższenia temperatury pracy katalizatora zwiększa się intensywność reakcji hydrokrakingu - powstaje więcej produktów o mniejszych ciężarach cząsteczkowych i równocześnie zmniejsza się wydajność izoheptanów.

Katalizator TW-4, przy ciśnieniu 1,47 MPa (15 at), wykazywał bardzo małą aktywność w reakcji dehydrocyklizacji. W całej serii doświadczeń prowadzonych w zakresie temperatur 723 - 793 K (450-520 °C) nie zdołano otrzymać produktów zawierających powy-



Rys. 14. Skład produktów reformowania n-heptanu przy ciśnieniu 1,47 MPa:  
 A/. katalizator RD-150, B/. katalizator TW-4,  
 C/. katalizator HR-71 redukowany wg wariantu 1,  
 D/. katalizator HR-71 redukowany wg wariantu 2.

żej 5 % toluenu. Katalizator ten był aktywny w reakcjach izomeryzacji, a w miarę podwyższania temperatury powodował znaczny hydrokraking n-heptanu.

Katalizator HR-71 zredukowany wodorem jest bardzo aktywny i stabilny w czasie. Produkt zawierający 14,6 % toluenu, co stanowi blisko 12 % toluenu w przeliczeniu na n-heptan, otrzymano już w temperaturze 733 K (460 °C). Równocześnie otrzymuje się z dużą wydajnością izoheptany, a mało produktów hydrokrakingu. Aby otrzymać produkt zawierający założoną ilość toluenu w ciągu 80 godzin pracy należało podnieść temperaturę reakcji tylko o 5 K.

Jeszcze bardziej stabilnie pracuje katalizator HR-71 poddany aktywacji wg wariantu 2, tj. nasiarczany. Aktywność katalizatora jest nieco niższa od katalizatora zredukowanego wodorem gdyż produkt zawierający 11,4 % toluenu otrzymuje się w temperaturze 743 K (470 °C). W ciągu całego cyklu badań wykonywanego w stałej temperaturze uzyskuje się jednak wysoką wydajność toluenu, która nieznacznie maleje dopiero w ostatniej próbie wykonanej po 84 godzinach pracy.

Polimetaliczny katalizator HR-71, zwłaszcza nasiarczany, zdecydowanie przewyższa swoją stabilnością katalizatory platynowe. Badania stabilności tego katalizatora potwierdzają wcześniej wysunięte przypuszczenie, że może on pracować przy niskich ciśnieniach przy czym uzyskuje się wtedy z dużą wydajnością produkty pożądane.

Wyniki pomiarów własności fizyko-chemicznych katalizatorów świeżych i po pracy (tabela 4) dostarczają szeregu dodatko-

Tabela 4.

Katalizatory handlowe. Chemisorpcja wodoru, kwasowość  
i ilość osadów węglowych /koku/

	Chemisorpcja wodoru				Kwasowość mmol/g	Koks % wag.	Czas pracy h
	kat. świeży cm <sup>3</sup> /g	H/Pt	kat. po pracy cm <sup>3</sup> /g	H/Pt			
HR-71	0,85	1,83	0,27	0,59	0,48	4,75	169
RD-150	0,22	0,63	0,03	0,09	0,26	1,41	113
TW-4	0,17	0,73	0,02	0,06	0,51	4,25	93



wych informacji pomocnych dla wyjaśnienia ich zachowania się w czasie reformowania n-heptanu.

Pomiary chemisorpcji wodoru wykonane dla świeżych katalizatorów wskazują, że platyna w katalizatorze HR-71 jest w bardzo wysokim stopniu zdyspergowana. Znacznie niższe wartości H/Pt posiadają katalizatory RD-150 i TW-4. Uwzględniając fakt, że katalizatory zawierają różne ilości platyny można je pod względem chemisorpcji wodoru na jednostkę masy uszeregować w następującej kolejności: HR-71  $\gg$  RD-150 > TW-4.

Po doświadczeniach reformowania stosunek H/Pt w katalizatorze HR-71 obniża się mniej więcej trzykrotnie, natomiast dla obu katalizatorów platynowych znacznie silniej - ok. 9-ciokrotnie. Należy przy tym zwrócić uwagę na to, że pomiary fizykochemiczne wykonano dla katalizatora HR-71 po znacznie dłuższym okresie pracy niż dla pozostałych próbek. Katalizator polimetaliczny wyróżnia się zatem nie tylko wysoką dyspersją metalu, ale także jej stabilnością w warunkach reformowania.

Ilość centrów kwasowych (do  $pK_a = +3,3$ ) zawartych w katalizatorach maleje w następującej sekwencji: TW-4  $\approx$  HR-71 > RD-150.

Katalizator TW-4 posiadający najwyższą ilość centrów kwasowych ma równocześnie najslabszą funkcję uwodarniająco-odwodarniającą, której miernikiem jest zdolność chemisorpcji wodoru. Wzajemne ustawienie obu funkcji katalizatora jest niewątpliwie odpowiedzialne za małą stabilność katalizatora, który jest bardzo aktywny w reakcjach izomeryzacji i hydrokrakingu, a równocześnie gromadzą się na nim znaczne ilości osadów węglowych.

Katalizator RD-150, którego funkcja uwodarniająco-odwodarniająca jest na podobnym poziomie jak w katalizatorze TW-4, jest znacznie mniej "kwaśny" w związku z czym, jak to wykazały doświadczenia reformowania n-heptanu, słabiej izomeryzuje i hydrokrakuje. Na katalizatorze tym po pracy stwierdzono tylko niewielką ilość koksu, a w czasie badań stabilności okazał się on lepszy od katalizatora TW-4.

Polimetaliczny katalizator HR-71 ma bardzo wysoką funkcję uwodarniająco-odwodarniającą i jest on równocześnie dość "kwaśny". W związku z tym posiada on wysoką aktywność i w czasie reformowania n-heptanu przy ciśnieniu 2,94 MPa (30 at) powoduje znaczne przereagowanie surowca w kierunku hydrogenolizy i hydrokrakingu. Dobre wydajności produktów pożądaných uzyskuje się dopiero w czasie pracy przy niższym ciśnieniu względnie po aktywacji katalizatora przy użyciu siarkowodoru. Jakkolwiek na katalizatorze tym osadzają się dość duże ilości koksu to pracuje on stabilnie gdyż nadal zachowuje swoją funkcję uwodarniająco-odwodarniającą na wysokim poziomie. Katalizator ten jest stabilny w obecności znacznych ilości koksu prawdopodobnie również z tego względu, że ma dużo większą objętość porów od poprzednio omówionych katalizatorów. Objętości porów dla katalizatorów HR-71, TW-4 i RD-150 wynoszą odpowiednio  $0,822 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O/g}$ ,  $0,394 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O/g}$  i  $0,444 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O/g}$ .

W wyniku przeprowadzonych badań uzyskano klasyfikację katalizatorów zgodną z referencjami pochodzącymi z ich eksploatacji w instalacjach przemysłowych. Dotyczy to zarówno aktywności jak i stabilności w czasie.

Wybrana metodyka badań może więc być stosowana do selekcji i oceny katalizatorów własnych. Na uwagę zasługuje fakt, że warunki zastosowane w badaniach stabilności katalizatorów pozwalają dokonać ich oceny w ciągu stosunkowo krótkiego, wynoszącego kilkadziesiąt godzin, czasu.

### 3.7. Określenie aktywności i stabilności katalizatorów renowo-platynowych

Zgodnie z celem pracy należało rozpoznać własności katalizatorów renowo-platynowych w reformowaniu n-heptanu. W szczególności interesującym było zbadanie wpływu sposobu aktywacji -- redukcji wodorem względnie redukcji połączonej z wprowadzaniem do katalizatora związków siarki -- na aktywność i stabilność. Innym zagadnieniem było sprawdzenie jaki wpływ na własności tych katalizatorów ma wprowadzenie do nośnika kwasów mineralnych (HCl względnie  $H_2SO_4$ ).

Badania aktywności i stabilności wykonywano zgodnie z metodyką ustaloną w poprzednim rozdziale. Wykonano również pomiary ważniejszych własności fizyko-chemicznych katalizatorów. Mogły one dostarczyć pewnych informacji pomocnych dla prawidłowego doboru funkcji składowych katalizatorów. Wybrany sposób badań umożliwia porównawczą ocenę katalizatorów renowo-platynowych w stosunku do znanych katalizatorów.

Metoda przeprowadzenia aktywacji (redukcji) katalizatora w znacznym stopniu decyduje o jego aktywności, selektywności i stabilności w czasie. Dla katalizatorów renowo-platynowych literatura patentowa [66,67,114,115] zastrzega bardzo często

konieczność wstępnego nasiarczania tych katalizatorów, a płynące z tego korzyści potwierdzają wyniki uzyskiwane przez różnych badaczy [109-111]. Brak jest jednak konkretnych informacji odnośnie sposobu postępowania przy nasiarczaniu katalizatora. Nie publikuje się bowiem szczegółów dotyczących programu temperaturowego nasiarczania, ani nie precyzuje rodzaju i ilości wprowadzonych związków siarki. Biorąc pod uwagę, że nasiarczać można katalizator wstępnie zredukowany względnie też redukcję połączyć z nasiarczaniem możliwych jest bardzo wiele sposobów przeprowadzenia tej operacji.

Z danych literaturowych wynika równocześnie, że ren może częściowo sublimować w czasie ogrzewania katalizatora w strumieniu wodoru [94,95,98] -- tlenek renu ( $\text{Re}_2\text{O}_7$ ) wykazuje bowiem dużą prężność par, która w temperaturze 636 K (363 °C) osiąga wartość 0,10 MPa (760 mm Hg) [129].

Można zatem przypuszczać, że wstępne nasiarczanie katalizatorów renowo-platynowych ma spełnić dwa zadania, a mianowicie: powstrzymać sublimację tlenku renu poprzez utworzenie siarczku i równocześnie modyfikować w pożądanym kierunku własności tych katalizatorów prawdopodobnie wskutek częściowego blokowania centrów metalicznych katalizatora.

Aby móc mówić o aktywności i stabilności katalizatorów renowo-platynowych, w porównaniu do konwencjonalnych katalizatorów platynowych, koniecznym było przeprowadzenie badań mających na celu wyjaśnienie w jaki sposób należy aktywować tego typu katalizatory.

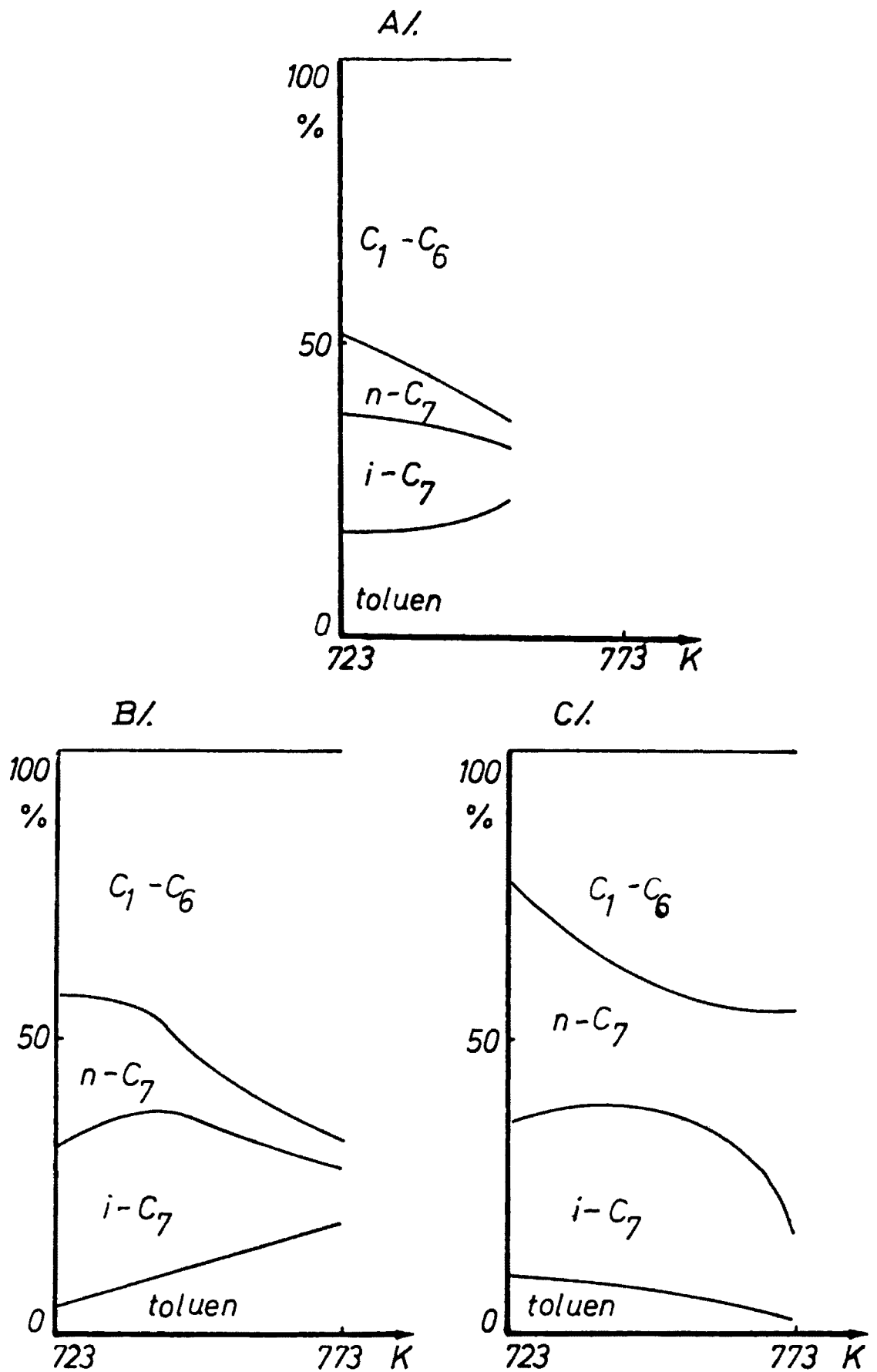
Dlatego też katalizator PR-1 aktywowano stosując trzy wa-

rianty redukcji opisane w rozdziale 3.3. Na podstawie uzyskanych wyników katalizatory PR-2 i PR-3 aktywowano już tylko wg jednego wariantu, który wybierano w zależności od rodzaju katalizatora. Katalizator PR-2 aktywowano stosując wariant 2 (nasiarczanie), a katalizator PR-3 zawierający jony  $\text{SO}_4^-$  aktywowano wg wariantu 3 polegającego na redukcji w strumieniu wodoru.

W czasie aktywacji katalizatora wg wariantu 2 do wodoru wprowadzono  $0,1 \text{ dm}^3$  siarkowodoru, co stanowi  $0,14 \text{ g}$  siarki na  $0,05 \text{ dm}^3$  katalizatora. Taką samą praktycznie ilość siarki ( $0,13 \text{ g}$ ) w postaci jonu  $\text{SO}_4^-$  zawiera wsad ( $0,05 \text{ dm}^3$ ) katalizatora PR-3.

Wyniki badań nad wpływem sposobu aktywacji katalizatorów renowo-platynowych wykonanych przy użyciu katalizatora PR-1 zestawiono na rys. 15 (tabela 6 aneksu).

Porównując te wyniki widać, że katalizator PR-1 aktywowany wodorem w temperaturze  $773 \text{ K}$  ( $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) wykazuje bardzo wysoką aktywność w reakcjach dehydrocyklizacji. Przykładowo w temperaturze  $753 \text{ K}$  ( $480 \text{ }^\circ\text{C}$ ) uzyskuje się produkty zawierające blisko  $44 \%$  węglowodorów aromatycznych ( $38,5 \%$  toluenu i  $5,0 \%$  benzenu). Równocześnie jest on jednak bardzo aktywny w reakcjach hydrokrakingu i hydrogenolizy w związku z czym powoduje znaczne rozszczepienie n-heptanu do węglowodorów o niskich ciężarach cząsteczkowych. Dla przykładu w temperaturze  $753 \text{ K}$  ( $480 \text{ }^\circ\text{C}$ ) wydajność produktu ciekłego wynosi zaledwie  $53 \%$  wag. O wysokiej aktywności w reakcjach hydrokrakingu świadczą również występujące w czasie prób bardzo silne efekty egzotermiczne wynoszące nawet  $55 - 70 \text{ K}$ . Katalizator ten jest natomiast umiar-



Rys. 15. Skład produktów reformowania n-heptanu przy ciśnieniu 2,94 MPa wobec katalizatora PR-1 zredukowanego według:  
A/. wariantu 3, B/. wariantu 2, C/. wariantu 1.

kowanie aktywny w reakcjach izomeryzacji, a zawartość izoheptanów w produktach reformowania nie przekracza 30 %.

Katalizator PR-1 aktywowany wg wariantu 2 (nasiarczany) jest bardziej aktywny w reakcjach izomeryzacji. Wskazuje na to fakt, że w jego obecności uzyskuje się o 8 - 16 % wyższe zawartości izoheptanów w produktach reformowania w porównaniu do katalizatora aktywowanego wg wariantu 3. Katalizator nasiarczany jest przy tym mniej aktywny w reakcjach hydrokrakingu o czym świadczą mniejsze o 5 - 15 % wydajności gazów. Równocześnie obserwuje się pewne zmniejszenie aktywności w reakcjach dehydrocyklizacji -- uzyskuje się nieco mniejsze ilości toluenu, a benzen pojawia się w produktach reformowania dopiero w temperaturze 773 K (500 °C). Jednak dzięki zwiększonej wydajności reformatów sumaryczna wydajność produktów pożądaných (izoheptany + toluen) jest w temperaturach 733 - 743 K (460-470 °C) o ok. 3 % wyższa niż w obecności katalizatora PR-1 zredukowanego wodorem.

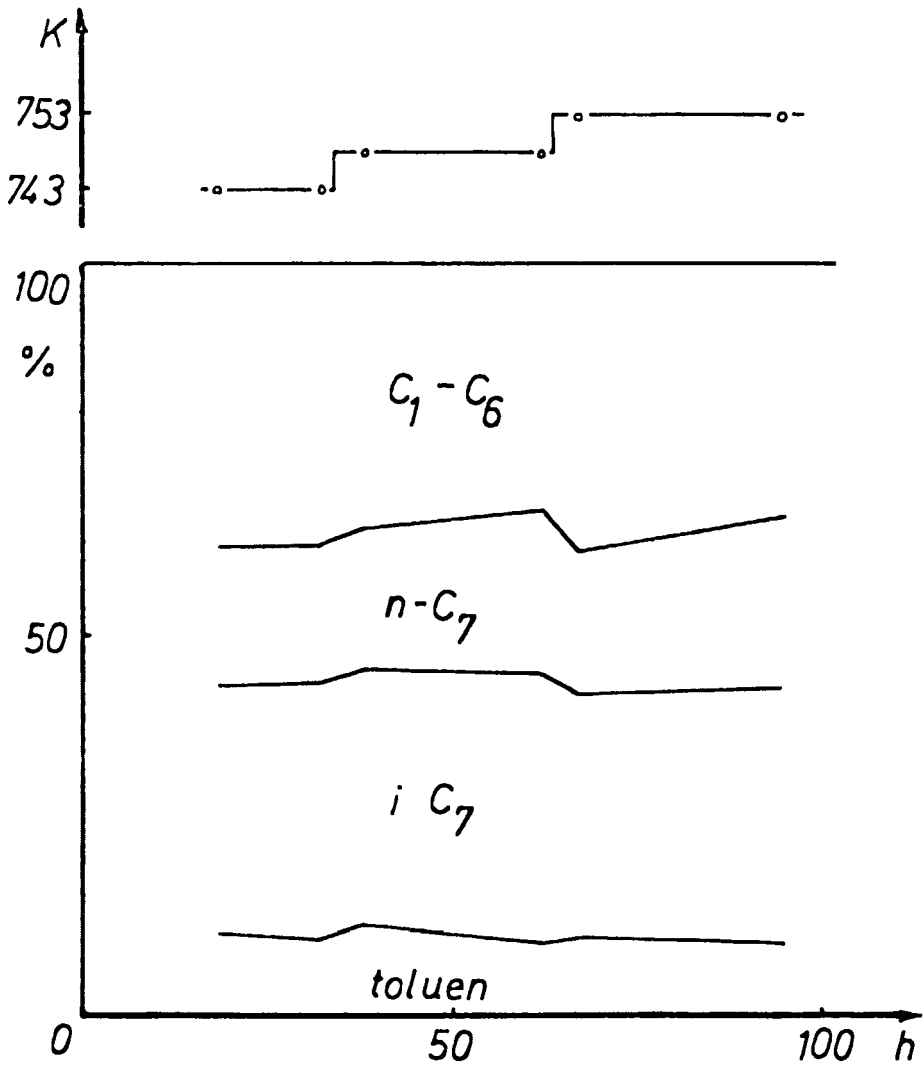
Katalizator PR-1 aktywowany wg wariantu 1 (ze stopniowym obciążaniem surowcem) wykazywał w niskich temperaturach rzędu 733 - 743 K (460-470 °C) podobną, do katalizatora nasiarczanego, aktywność w reakcjach izomeryzacji i dehydrocyklizacji będąc równocześnie mniej aktywny w reakcjach hydrokrakingu. W wyższych temperaturach katalizator pracuje nieprawidłowo, ponieważ pomimo wzrostu temperatury reakcji nie następuje pogłębienie przemiany n-heptanu.

Uzyskane wyniki potwierdzają, że katalizatory renowo-platynowe wymagają aktywacji połączonej z nasiarczaniem poprzez dozowanie określonych ilości siarkowodoru.

Doświadczenia mające na celu określenie stabilności katalizatora PR-1 wykonano tylko dla katalizatora aktywowanego wg wariantu 2 (nasiarczanego) zestawiając wyniki na rys. 16 (tabela 7 aneksu). Aktywowany w ten sposób katalizator daje produkt zawierający 13,0 % toluenu w temperaturze 743 K (470 °C). W miarę upływu czasu pracy zawartość toluenu maleje, w związku z czym, dla uzyskania produktu o zadanej ilości toluenu, koniecznym było podwyższanie temperatury pracy katalizatora. Po 95 godzinach pracy reformowanie n-heptanu trzeba było prowadzić w temperaturze o 10 K wyższej. Wskutek podwyższenia temperatury pracy katalizatora zwiększa się równocześnie intensywność reakcji hydrokrakingu -- powstaje więcej produktów o mniejszych ciężarach cząsteczkowych.

Interesująco przedstawiają się wyniki pomiarów chemisorpcji wodoru wykonanych dla katalizatora PR-1 w zależności od sposobu jego aktywacji (tabela 5). Katalizator zredukowany wodorem w temperaturze 773 K (500 °C) wykazuje niezwykle wysoką dyspersję metalu. Praktycznie wszystkie atomy metalu są dostępne. Po pracy dyspersja metalu zmniejsza się, jest jednak nadal duża. Wysoki poziom funkcji uwodarniająco-odwodarniającej może być przyczyną nadmiernej aktywności tak zredukowanego katalizatora w reakcjach hydrogenolizy i hydrokrakingu. Dla katalizatora zredukowanego wg wariantu 1 (ze stopniowym obciążaniem surowcem) zmierzono stosunek H/Pt jedynie po pracy stwierdzając, że jest on niski (0,14). Zupełnie odmiennie przedstawiają się wartości H/Pt dla katalizatora nasiarczanego. Świeży katalizator nasiarczany ma niską wartość H/Pt (0,40), natomiast po pra-





Rys. 16. Skład produktów reformowania n-heptanu przy ciśnieniu 1,47 MPa wobec nasiarczanego katalizatora PR-1.

Tabela 5.

Katalizatory renowo-platynowe. Chemisorpcja wodoru,  
kwasowość i ilość osadów węglowych /koku/

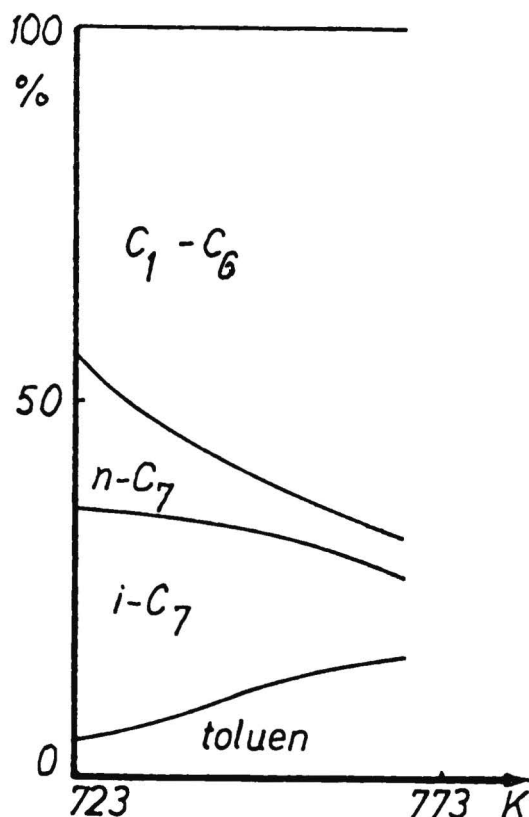
	Sposób redukcji	Chemisorpcja wodoru				Kwasowość mmol/g	Koks % wag.	Czas pracy h
		kat. świeży cm <sup>3</sup> /g	H/Pt	kat. po pracy cm <sup>3</sup> /g	H/Pt			
PR-1	wariant 3	0,47	2,06	0,25	1,09		4,16	50
PR-1	wariant 2	0,09	0,40	0,18	0,77	0,37	3,78	175
PR-1	wariant 1	-	-	0,03	0,14		2,66	62
PR-2	wariant 3	0,49	2,14	-	-	0,63	-	-
PR-2	wariant 2	0,04	0,21	0,15	0,65		4,49	180
PR-3	wariant 3	0,17	0,75	0,19	0,82	0,55	3,44	186

cy stosunek H/Pt ulega podwyższeniu do wartości 0,77. Wskazuje to, że w świeżym, nasiarczonym katalizatorze faza metaliczna jest w znacznym stopniu zablokowana "siarką". W czasie pracy katalizatora następuje stopniowe usuwanie siarki z powierzchni metalu, a poziom funkcji uwodarniająco-odwodarniającej katalizatora wzrasta.

Inaczej mówiąc katalizatory nienasiarczane mają początkowo bardzo wysoki poziom funkcji uwodarniająco-odwodarniającej który jednak szybko maleje. Natomiast nasiarczenie katalizatora powoduje wprawdzie obniżenie poziomu tej funkcji, ale w miarę upływu czasu pracy nie następuje dalsze jej obniżanie, a wręcz przeciwnie poziom funkcji metalicznej ulega podwyższeniu.

Wyjaśnia to fakt korzystnego wpływu nasiarczania katalizatora renowo-platynowego na jego własności, gdyż nadmierny poziom funkcji uwodarniająco-odwodarniającej jest niewątpliwie przyczyną nadmiernej aktywności tego katalizatora w reakcjach hydrogenolizy i hydrokrakingu.

Z powyższych względów własności katalizatora PR-2 w reformowaniu n-heptanu badano po aktywacji wg wariantu 2 (nasiarczenie) zestawiając otrzymane wyniki na rys. 17 (tabela 8 aneksu). W obecności tego katalizatora uzyskuje się, w porównaniu do identycznie zredukowanego katalizatora PR-1, nieco niższe wydajności reformatów, które zawierają 2 - 5 % więcej węglowodorów  $C_1 - C_6$ . Wyższa aktywność katalizatora PR-2 w reakcjach hydrokrakingu wydaje się być związana z wyższym poziomem funkcji kwasowej. Na katalizatorze tym, po analogicznym okresie czasu pracy jak dla katalizatora PR-1, osadza się więcej koksu, co



Rys. 17. Skład produktów reformowania n-heptanu przy ciśnieniu 2,94 MPa wobec nasiarczanego katalizatora PR-2.

także jest prawdopodobnie spowodowane jego większą kwasowością.

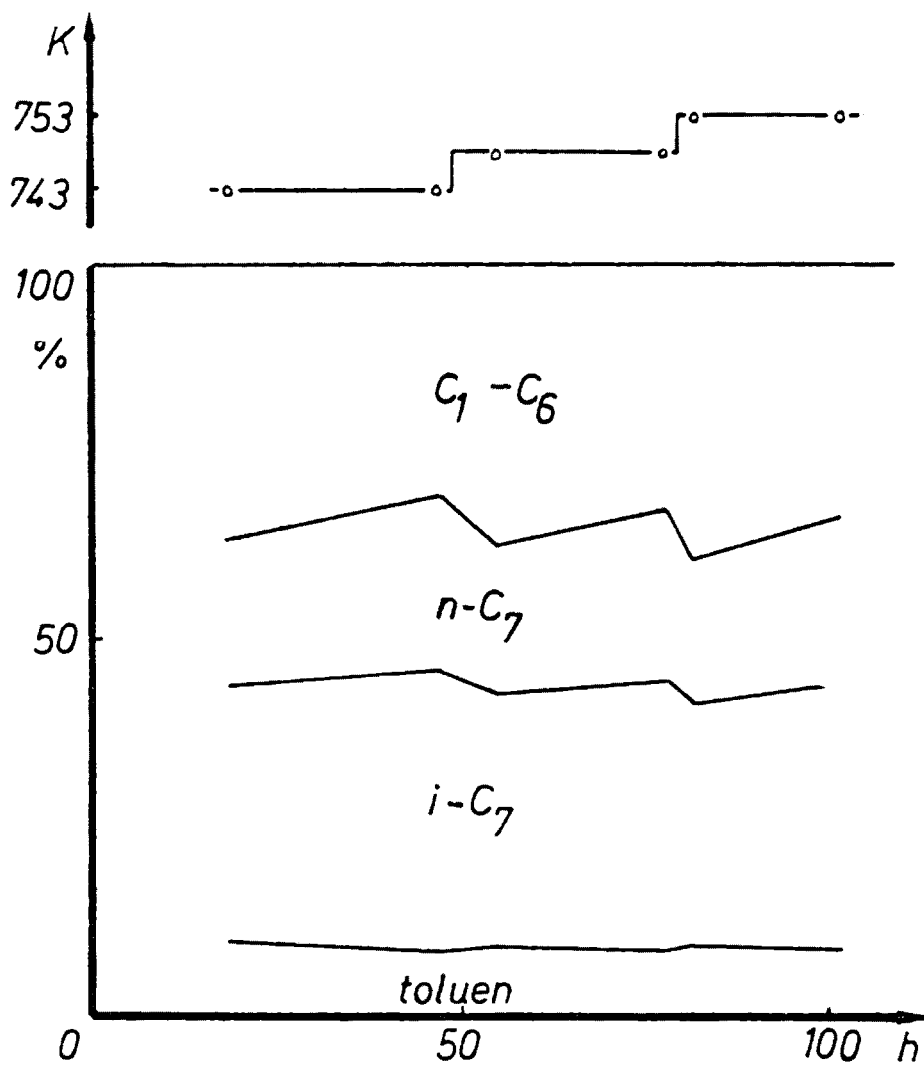
Porównując zawartości izoheptanów i toluenu w otrzymanych reformatach widać, że w temperaturach 723 - 733 K (450-460 °C) uzyskuje się identyczne, jak w przypadku katalizatora PR-1, ilości toluenu i wyższe o ok. 3 % ilości izoheptanów, natomiast w temperaturach 743 - 763 K (470-490 °C) sytuacja ulega zmianie i otrzymuje się wyższe o 2 - 3 % wydajności toluenu i niższe o ok. 3 % zawartości izoheptanów.

Wyniki pomiarów chemisorpcji wodoru na katalizatorze świeżym i po pracy (tabela 5) przedstawiają się podobnie jak dla

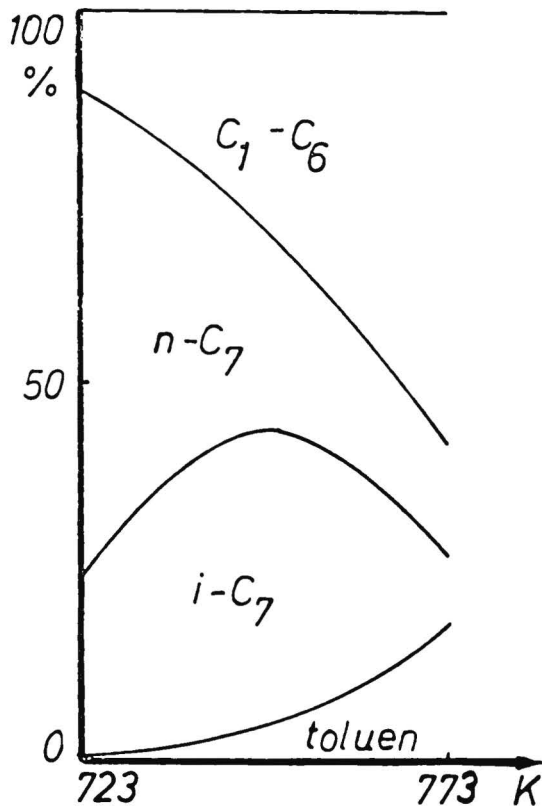
nasiarczanego katalizatora PR-1. Świeży, nasiarczany katalizator charakteryzuje się małą wartością stosunku H/Pt, a po doświadczeniach reformowania obserwuje się przeszło trzykrotny wzrost tej wartości, co wskazuje, że w trakcie pracy następuje stopniowe odblokowywanie powierzchni metalu. Dla kontroli wykonano pomiary chemisorpcji wodoru po redukcji tego katalizatora wg wariantu 3 (strumień  $H_2$ , 773 K) stwierdzając, że faza metaliczna w katalizatorze jest w wysokim stopniu zdyspergowana.

Zebrane na rys. 18 (tabela 9 aneksu) wyniki badania stabilności nasiarczanego katalizatora PR-2 wskazują, że jest on pod tym względem porównywalny z katalizatorem PR-1. Aktywowany w ten sposób katalizator PR-2 pozwala na uzyskanie w temperaturze 743 K (470 °C) produktu zawierającego 12,0 % toluenu. Dla zrekompensowania postępującej w czasie pracy detaktywacji katalizatora należało stopniowo podwyższać temperaturę reakcji, która po 102 godzinach pracy była o 10 K wyższa niż na początku.

W przypadku katalizatora PR-3 zawierającego jony  $SO_4^-$  można było oczekiwać, że w trakcie redukcji wodorem nastąpi częściowa redukcja jonów  $SO_4^-$  i zablokowanie w znacznym stopniu centrów aktywnych fazy metalicznej "siarką". Z tego względu katalizator ten aktywowano tylko wodorem (wariant 3). Wyniki prób reformowania n-heptanu zestawione na rys. 19 (tabela 10 aneksu) wskazują, że zachowuje się on odmiennie od omawianych wcześniej katalizatorów renowo-platynowych. W obecności katalizatora PR-3 uzyskuje się w temperaturach 723 - 743 K (450-470 °C) reformaty z wydajnością przekraczającą 90 % wag. i dopiero powyżej temperatury 753 K (480 °C) wydajność reformatu zaczyna maleć.



Rys. 18. Skład produktów reformowania n-heptanu przy ciśnieniu 1,47 MPa wobec nasiarczanego katalizatora PR-2.



Rys. 19. Skład produktów reformowania n-heptanu przy ciśnieniu 2,94 MPa wobec katalizatora PR-3.

W obecności tego katalizatora uzyskuje się mniejsze ilości toluenu w całym zakresie temperatur. Inny jest jednak wpływ temperatury procesu na zawartość toluenu w produktach reakcji. Przy użyciu nasiarczanego katalizatora PR-1 następuje prawie liniowy wzrost zawartości toluenu w zależności od temperatury, podczas gdy w przypadku katalizatora PR-3 w temperaturze 733 K (460 °C) produkty zawierają tylko 1,0 % toluenu, ale jego ilość zwiększa się 2 - 3 razy przy wzroście temperatury o każde 10 K, aby dojść do wartości 34,8 % w temperaturze 773 K (500 °C).

Maksymalna zawartość izoheptanów w reformatach uzyskiwanych

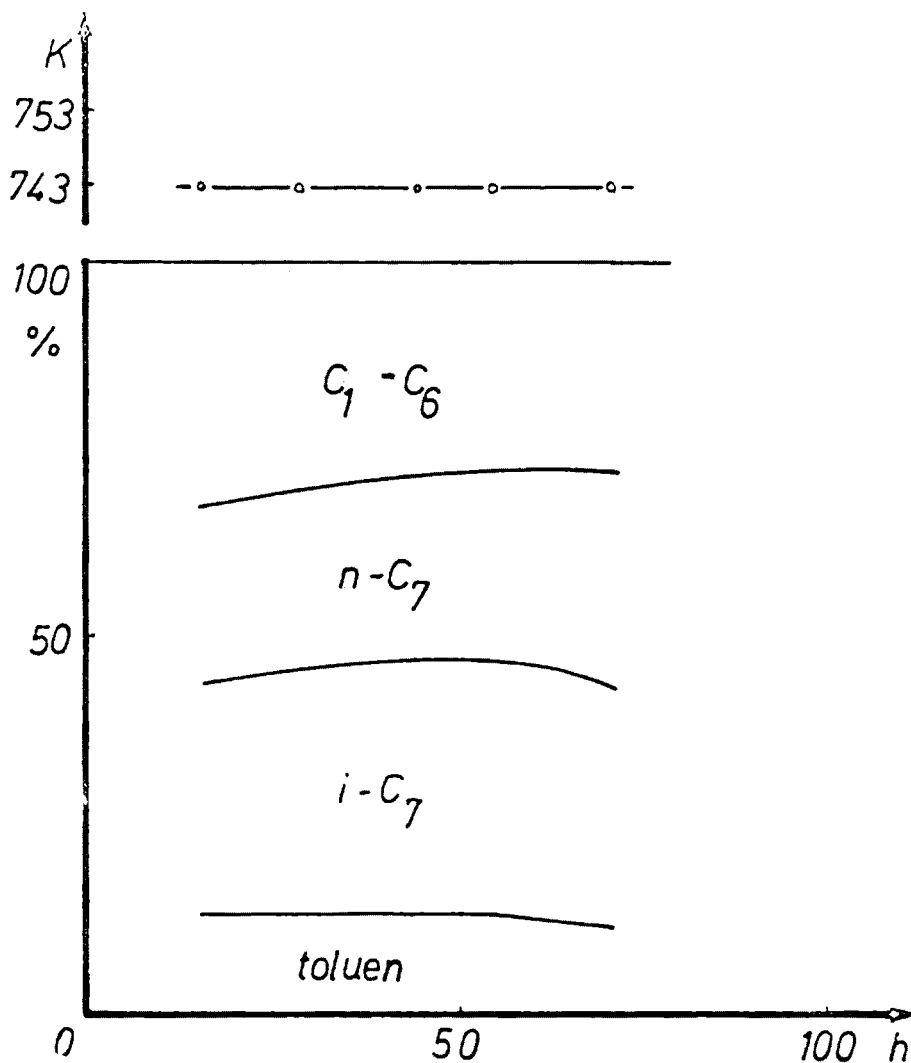
przy użyciu katalizatora PP-3 wynosi 45,9 % i jest o 5 - 7 % wyższa niż dla pozostałych katalizatorów renowo-platynowych. Również temperatura, w której uzyskano to maksimum, jest korzystnie przesunięta o 10 - 20 K w stronę wyższych temperatur.

Wyniki przeprowadzonych prób reformowania n-heptanu w obecności tego katalizatora przy ciśnieniu 1,47 MPa (15 at) przedstawiono na rys. 20 (tabela 11 aneksu). Pozwala on na uzyskanie w temperaturze 743 K (470 °C) produktu ciekłego zawierającego 14,5 % toluenu. W miarę upływu czasu pracy nie zachodziła konieczność podwyższania temperatury procesu ponieważ składy reformatów praktycznie nie ulegały zmianie. Pewien spadek zawartości toluenu nastąpił dopiero po 71 godzinach pracy, jednak ilość toluenu nie spadła poniżej 10 %. Katalizator wyróżnia się zatem wyjątkowo dobrą stabilnością w czasie. Na uwagę zasługuje także fakt, że na katalizatorze tym zgromadziło się w czasie pracy najmniej osadów węglowych, jakkolwiek pod względem kwasowości zajmuje on miejsce pośrednie.

Przeprowadzone badania pozwalają na sformułowanie szeregu wniosków:

1. Faza metaliczna w katalizatorach renowo-platynowych redukowanych wodorem jest w wysokim stopniu zdyspergowana.
2. Aktywacja katalizatora siarkowodorem wprowadzonym wraz z wodorem względnie powstałym w wyniku redukcji jonów siarczanych zawartych w nośniku katalizatora powoduje zmniejszenie wartości H/Pt, będącej miernikiem dostępności metalu dla reagentów, przy czym w miarę upływu czasu pracy następuje stopniowe odblokowywanie powierzchni metalicznej.





Rys. 20. Skład produktów reformowania n-heptanu przy ciśnieniu 1,47 MPa wobec katalizatora PR-5.

3. Korzystny efekt nasiarczania ujawnia się w zmniejszeniu aktywności katalizatorów w niepożądanych reakcjach hydrogenolizy i hydrokrakingu n-heptanu.
4. Zwiększenie ilości chloru w katalizatorze podwyższa jego kwasowość, powoduje zwiększenie aktywności w reakcjach hydrokrakingu i gromadzenie się większych ilości koksu na katalizatorze po analogicznym okresie czasu pracy.
5. Wprowadzenie do nośnika w miejsce chloru jonów siarczanowych daje katalizator aktywny i bardzo stabilny, na którym w czasie pracy gromadzi się mniej koksu.

Porównując własności badanych katalizatorów renowo-platynowych z katalizatorami handlowymi można stwierdzić, że są one bardzo aktywne i wykazują podobne własności jak polimetaliczny katalizator HR-71. Ujawniają one swoje walory zwłaszcza w reformowaniu przy niskim ciśnieniu  $p = 1,47$  MPa (15 at) wyróżniając się wysoką stabilnością. Najbardziej stabilny katalizator PR-3 zawierający 0,4 % Pt i 0,3 % Re przewyższał nawet pod tym względem polimetaliczny katalizator HR-71 zawierający 0,8 % Pt.

### 3.8. Określenie aktywności i stabilności katalizatorów cynowo-platynowych

Zgodnie z celem pracy należało rozpoznać własności katalizatorów cynowo-platynowych w reformowaniu n-heptanu. W szczególności interesującym było zbadanie wpływu sposobu preparatyki katalizatorów cynowo-platynowych, a zwłaszcza momentu wprowadzenia kwasu solnego, na ich aktywność i stabilność. Innym zagadnieniem było sprawdzenie jak na zmianę własności kataliza-

tora wpłynie wprowadzenie do nośnika kwasu fluorowodorowego zamiast solnego.

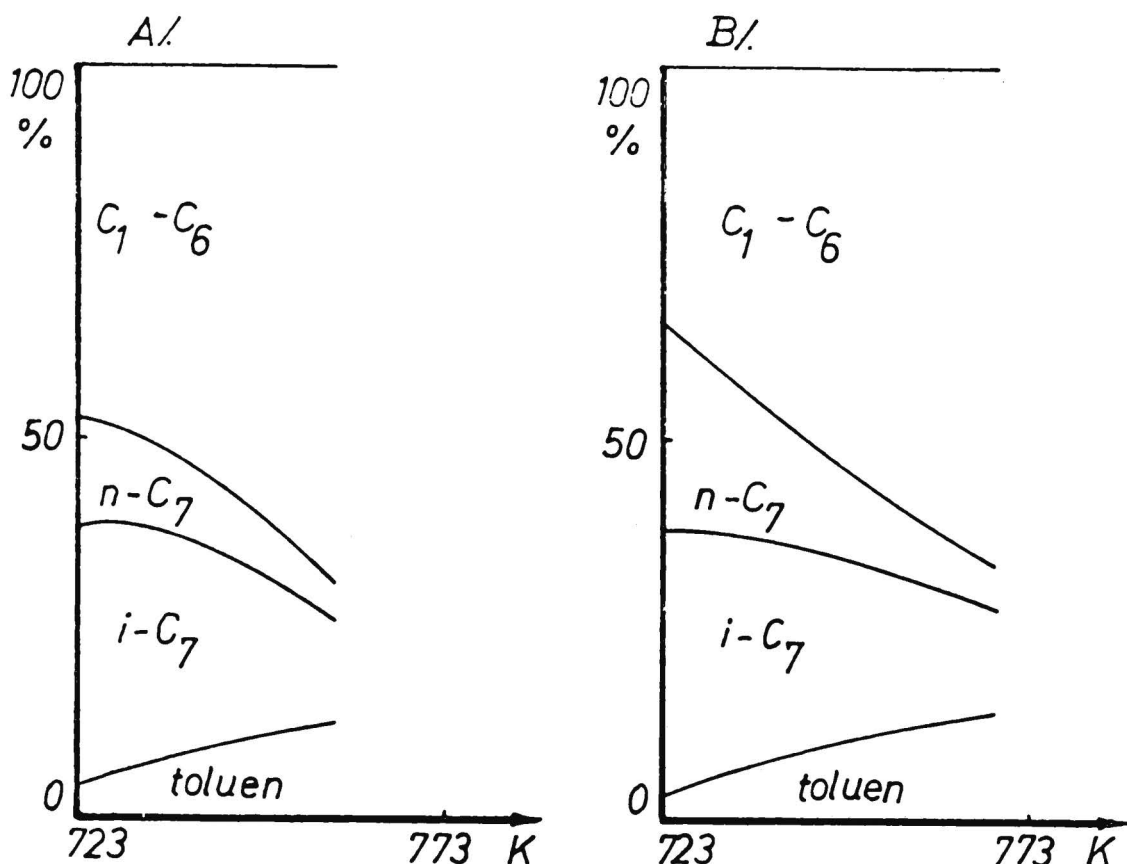
Badania aktywności i stabilności wykonywano zgodnie z ustaloną wcześniej metodyką, co umożliwia porównawczą ocenę katalizatorów cynowo-platynowych w stosunku do znanych katalizatorów.

Wszystkie katalizatory cynowo-platynowe aktywowano według wariantu 3 polegającego na redukcji w strumieniu wodoru.

Prace nad katalizatorami cynowo-platynowymi rozpoczęto od zbadania wpływu sposobu wprowadzenia chloru na własności tych katalizatorów. Wyniki prób reformowania n-heptanu przeprowadzonych w obecności tych katalizatorów (PS-501 -- chlor wprowadzony do wodorotlenku glinu w czasie syntezy nośnika i PS-511 -- chlor wprowadzony do kalcynowanego nośnika poprzez impregnację) przy ciśnieniu 2,94 MPa (30 at) zestawiono na rys. 21 (tabela 12 aneksu).

Ze względu na odmienny sposób związania chloru z nośnikiem sądzono, że obróbka termiczna może spowodować zróżnicowanie ilości chloru w gotowych katalizatorach. W związku z tym oznaczono zawartość chloru w tych katalizatorach i stwierdzono, że oba katalizatory zawierają praktycznie te same ilości chloru, a mianowicie: 1,37 % Cl katalizator PS-501 i 1,42 % Cl katalizator PS-511.

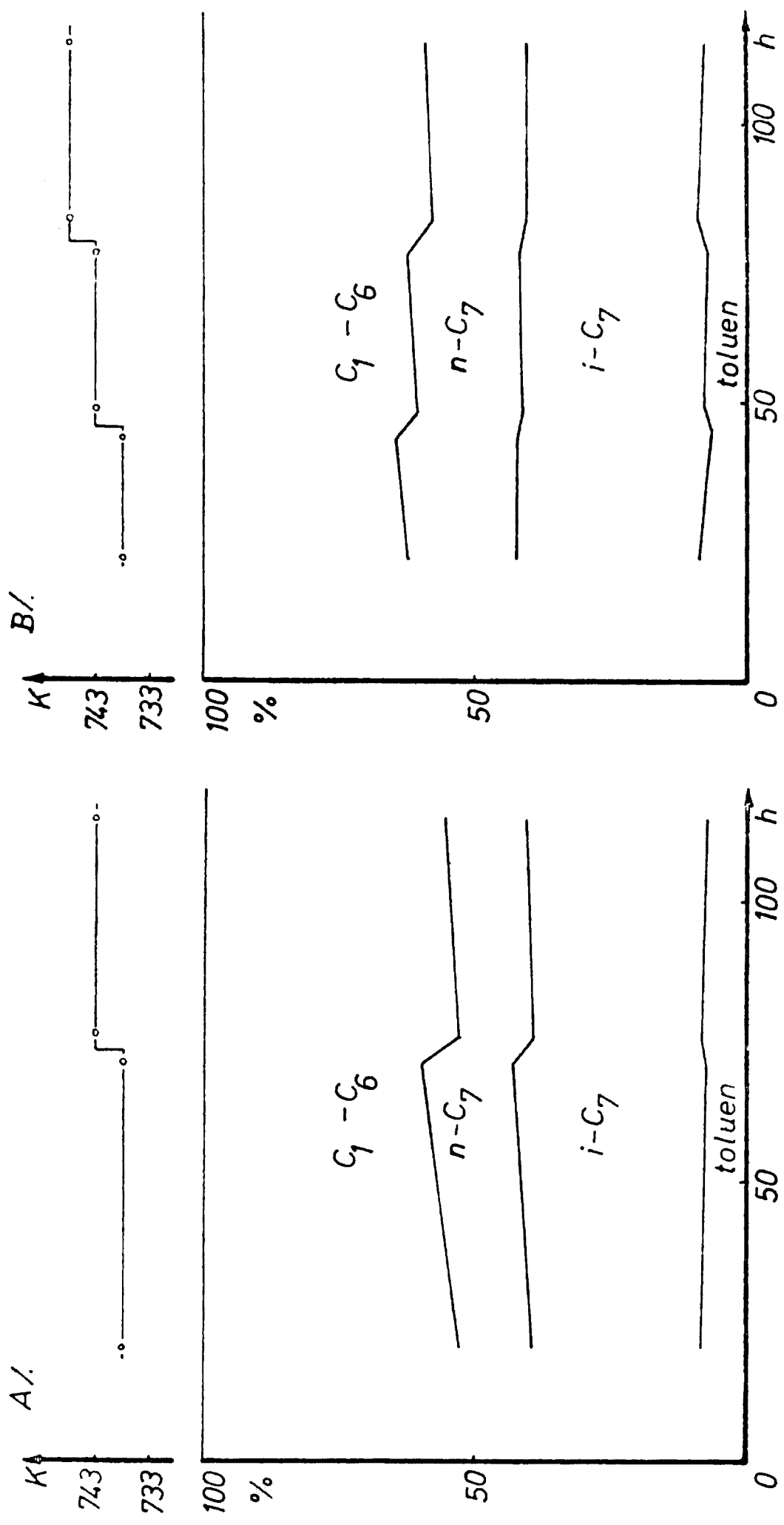
Porównanie uzyskanych wyników wskazuje, że katalizator PS-501 jest nieco bardziej aktywny od katalizatora PS-511 w reakcjach hydrokrakingu, izomeryzacji i dehydrocyklizacji. Objawia się to tym, że reformaty o podobnym składzie otrzymuje się w obecności katalizatora PS-501 w temperaturach o 5 - 10 K



Rys. 21. Skład produktów reformowania n-heptanu przy ciśnieniu 2,94 MPa wobec:  
A/. katalizatora PS-501, B/. katalizatora PS-511.

niższych z wydajnością o 2 - 5 % niższą niż przy użyciu katalizatora PS-511. Dzięki tej różnicy w wydajnościach reformatów sumaryczne wydajności produktów pożądaných (izoheptanu + węglowodory aromatyczne) są niemal identyczne dla obu katalizatorów.

Wyniki doświadczeń reformowania n-heptanu przy ciśnieniu 1,47 MPa (15 at) w obecności tych katalizatorów zestawiono na rys. 22 (tabela 13 aneksu). Przy użyciu obu katalizatorów produkty zawierające ponad 11 % toluenu uzyskuje się w temperaturze 738 K (465 °C). W miarę upływu czasu pracy zawartość toluenu maleje, w związku z czym, dla otrzymania produktu o założo-



Rys. 22. Skład produktów reformowania n-heptanu przy ciśnieniu 1,47 MPa wobec: A/. katalizatora PS-50; B/. katalizatora PS-511.

nej zawartości toluenu, koniecznym było podwyższanie temperatury pracy katalizatorów. Po 115 godzinach pracy reformowanie n-heptanu trzeba było prowadzić w temperaturach wyższych o 5 K i 10 K odpowiednio dla katalizatorów PS-501 i PS-511, co powoduje zwiększenie się intensywności reakcji hydrokrakingu - powstaje więcej produktów o mniejszych ciężarach cząsteczkowych. Katalizator PS-501 jest zatem bardziej stabilny od katalizatora PS-511.

Pomiary chemisorpcji wodoru (tabela 6) wykonane dla katalizatorów PS-501 i PS-511 wskazują, że świeże katalizatory charakteryzują się wysoką wartością stosunku H/Pt. Po pracy wartość ta zmniejsza się trzykrotnie dla obu katalizatorów. Należy jednak pamiętać, że katalizator PS-501 pracował o 40 godzin dłużej.

Omawiane katalizatory nie różnią się kwasowością.

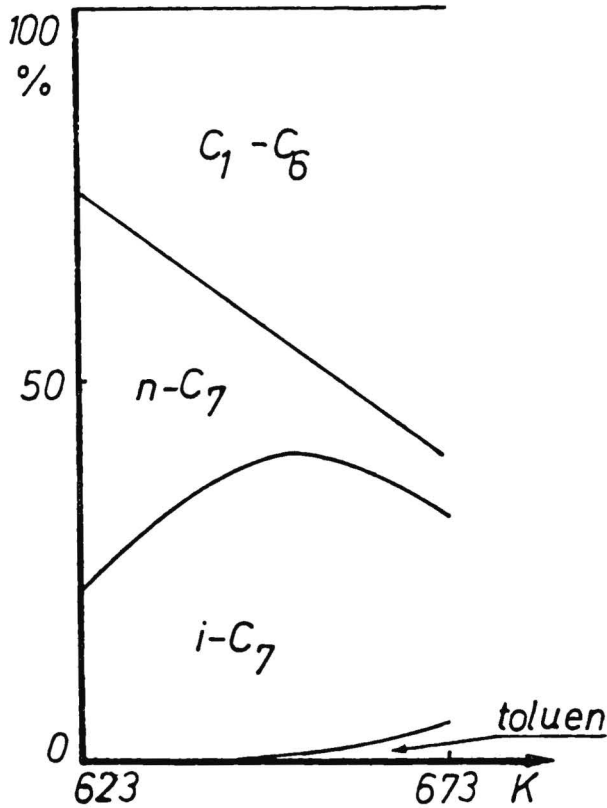
W dalszym ciągu pracy należało zbadać jaki skutek ma zastąpienie chloru, obecnego w katalizatorze, fluorem. W tym celu wykonano katalizator PS-541. Wyniki reformowania n-heptanu uzyskane w obecności tego katalizatora przy ciśnieniu 2,94 MPa (30 at) zestawiono na rys. 23 (tabela 14 aneksu).

Już pierwszy rzut oka na wyniki wskazuje, że zastąpienie chloru fluorem powoduje ogromną zmianę własności katalizatora. Katalizator fluorowany pracuje bowiem w temperaturach o ok. 70 K niższych będąc równocześnie bardziej aktywnym w reakcjach izomeryzacji i dehydrocyklizacji. W obecności tego katalizatora uzyskuje się reformaty zawierające 53 - 54 % izoheptanów już w temperaturach 653 - 673 K (380-400 °C) podczas gdy przy uży-

Tabela 6.

Katalizatory cynowo-platynowe. Chemisorpcja wodoru,  
kwasowość i ilość osadów węglowych /koks/

	Chemisorpcja wodoru						Czas pracy h
	kat. świeży cm <sup>3</sup> /g	H/Pt	kat. po pracy cm <sup>3</sup> /g	H/Pt	Kwasowość mmol/g	Koks % wag.	
PS-501	0,26	1,13	0,09	0,40	0,57	3,51	253
PS-511	0,32	1,40	0,10	0,43	0,55	3,29	213
PS-541	0,27	1,19	0,22	0,94	0,37	2,83	150

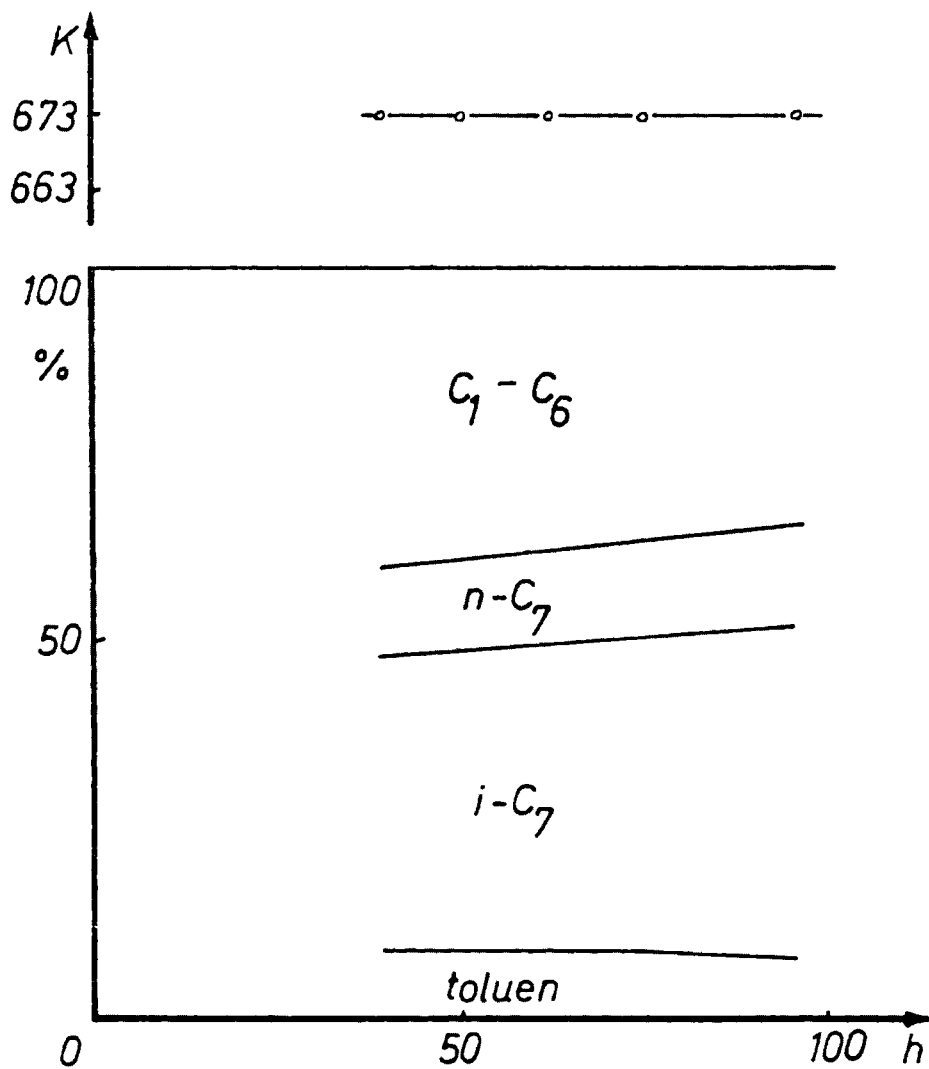


Rys. 23. Skład produktów reformowania n-heptanu przy ciśnieniu 2,94 MPa wobec katalizatora PS-541.

ciu katalizatorów PS-501 i PS-511 maksymalne zawartości izoheptanów w reformatach nie przekraczają 50 % i uzyskuje się je w temperaturze 723 K (450 °C). Podobnie rzecz ma się w przypadku reakcji dehydrocyklizacji -- w obecności katalizatora PS-541 już w temperaturze 673 K (400 °C) reformaty zawierają ok. 10 % toluenu, natomiast przy użyciu katalizatorów PS-501 i PS-511 ta sama ilość toluenu występuje w reformatach uzyskanych w temperaturze 733 K (460 °C).

Zebrane na rys. 24 (tabela 15 aneksu) wyniki prób reformowania n-heptanu w obecności katalizatora PS-541 przy ciśnieniu





Rys. 24. Skład produktów reformowania n-heptanu przy ciśnieniu 1,47 MPa wobec katalizatora PS-541.

1,47 MPa (15 at) wskazują na jego dobrą stabilność w czasie. Katalizator pozwala bowiem na uzyskanie w temperaturze 673 K (400 °C) produktu zawierającego 10,5 % toluenu. W miarę upływu czasu pracy nie zachodziła konieczność podwyższania temperatury procesu ponieważ składy reformatów praktycznie nie ulegały zmianie. Pewien spadek ilości toluenu nastąpił dopiero po 75 godzinach pracy.

Ze względu na bardzo ciekawe zachowanie się katalizatora PS-541 przeprowadzono, w jego obecności, próby reformowania hydrorafinowanej benzyny z ropy romaszkińskiej (LO/MB = 53,5) przy ciśnieniu 2,45 MPa (25 at), GOSP = 1,5 v/vh i H/CH = 1800 Ndm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>. W trakcie prób uzyskiwano w temperaturach 693 - 703 K (420-430 °C) reformaty o liczbie oktanowej (metodą badawczą) w granicach 84,0 - 88,0 z wydajnością 80 - 84 % wag. Otrzymywane reformaty zawierały 28,5 - 31,8 % obj. węglowodorów aromatycznych, podczas gdy w obecności katalizatorów platynowych reformaty o podobnych własnościach uzyskuje się w temperaturach o 50 - 70 K wyższych.

Jest to bardzo interesujący wynik ponieważ uzyskuje się z dużą wydajnością bardzo dobre paliwo silnikowe, a obniżenie temperatury pracy katalizatora spowoduje znaczne oszczędności energii niezbędnej do ogrzania surowca do temperatury reakcji. Ponadto tego rodzaju katalizator prawdopodobnie można by także zastosować w procesie typu izokrakingu, w którym z frakcji nadtowych wrzących w granicach 460 - 620 K (187-347 °C) uzyskuje się z wydajnością ok. 70 % obj. benzyny o liczbach oktanowych (metodą badawczą) 79 - 88 jednostek [130,131].

Przeprowadzone pomiary chemisorpcji wodoru (tabela 6) wskazują, że w świeżym katalizatorze PS-541 platyna jest w wysokim stopniu zdyspergowana. Wielkość stosunku H/Pt jest dla tego katalizatora porównywalna z wartościami uzyskanymi dla katalizatorów PS-501 i PS-511, charakteryzuje się ona jednak znacznie większą stabilnością ponieważ po pracy stosunek H/Pt zmniejsza się tylko nieznacznie.

Pomiary kwasowości katalizatorów cynowo-platynowych (tabela 6) wykazały, że dla katalizatora fluorowanego jest ona niższa niż katalizatora zawierającego chlor. Oznaczenia wykonano miareczkując n-butyloaminą wobec p-dwumetyloaminoazobenzenu ( $pK_a = +3,3$ ). Ponadto stwierdzono, że katalizatory zawierające chlor i fluor (PS-501 i PS-541) posiadają centra kwasowe powodujące zmianę barwy wskaźnika o  $pK_a = -8,2$ . Różnice w aktywności obu katalizatorów związane są prawdopodobnie z odmienną dystrybucją siły kwasowej nośników, na co wskazują wyniki badań przeprowadzonych w tym zakresie [132-134].

Już w roku 1957 A.N.Webb [132] stwierdził, że wprowadzenie fluoru do tlenku glinowego powoduje powstanie bardzo mocnych centrów kwasowych odpowiedzialnych za aktywność w reakcjach izomeryzacji. Podobne wyniki uzyskały T.V.Antipina i Ye.B.Vinokurova [133] badając rozkład mocy kwasowej na fluorowanych tlenkach glinu. Stwierdziły one, że w przypadku tlenku zawierającego 1,9 % F o kwasowości całkowitej 0,261 mmol/g (do  $pK_a = +5,0$ ) aż 73 % tej kwasowości przypada na bardzo mocne centra, które przekształcają w formę kwasową indykator Hammetta o  $pK_a = -8,2$ . Resztę stanowią centra kwasowe w przedziałach

$pK_a$  od -8,2 do -5,6 (15 %) i od -5,6 do -3,0 (12 %). Dla porównania tlenek glinowy zawierający 0,68 % Cl o kwasowości całkowitej ok. 0,3 mmol/g wykazuje zupełnie odmienny rozkład mocy centrów kwasowych. W tym bowiem przypadku aż 71 % kwasowości całkowitej przypada na centra w przedziale  $pK_a$  od -5,6 do -3,0, a resztę stanowią centra kwasowe w przedziałach  $pK_a$  od -8,2 do -5,6 (12 %) i od +3,3 do +5,0 (17 %) [134].

Przeprowadzone badania katalizatorów cynowo-platynowych pozwalają na sformułowanie szeregu wniosków:

1. Faza metaliczna w tego typu katalizatorach jest w wysokim stopniu zdyspergowana, a stopień dyspersji jest wyższy niż dla katalizatorów platynowych.
2. Dodatek cyny do katalizatora powoduje wzrost stabilności dyspersji platyny, a zwłaszcza w przypadku katalizatora zawierającego jony fluoru.
3. Sposób wprowadzania chloru do nośnika nie wydaje się mieć większego wpływu na ilość tego pierwiastka pozostającego w nośniku, a także na aktywność gotowego katalizatora.
4. Zastąpienie chloru, obecnego w katalizatorze, fluorem powoduje ogromną zmianę własności takiego katalizatora -- jest on znacznie bardziej aktywny w reakcjach izomeryzacji i dehydrocyklizacji i to w dużo niższych temperaturach.
5. Katalizator Pt-Sn/ $Al_2O_3$ -F pozwala otrzymać z dużą wydajnością wysokooktanowe paliwo składające się z węglowodorów izoparafinowych i aromatycznych, przy czym otrzymać można tego rodzaju produkty prowadząc reformowanie w niskich temperaturach rzędu 693 - 703 K (420-430 °C).

Porównując własności badanych katalizatorów cynowo-platynowych z katalizatorami handlowymi można stwierdzić, że przewyższają one aktywnością w reakcjach dehydrocyklizacji i stabilnością w czasie katalizatory platynowe. Wykazują jednak nieco gorsze własności niż polimetaliczny katalizator HR-71, ale pamiętać należy, że zawierają o połowę mniej platyny.

W tym miejscu należy podkreślić, że katalizatory, za wyjątkiem katalizatora PS-541, badano jedynie przy zastosowaniu n-heptanu jako surowca w stosunkowo niedługich okresach czasu. Dla pełnego scharakteryzowania katalizatorów koniecznym byłoby wykonywanie także prób reformowania benzyn różniących się zakresem wrzenia i składem. Należałoby także zbadać bliżej optymalne warunki regeneracji utleniającej i ewentualnie ponownej aktywacji. Tym niemniej zastosowana metodyka badań pozwoliła na wyselekcjonowanie, spośród przebadanych katalizatorów, dwóch wykazujących interesujące własności. Jedn z nich -- katalizator renowo-platynowy (PR-3) -- jest bardzo podobny pod względem jakości do polimetalicznego katalizatora HR-71 produkcji firmy Houdry-Hüls, a drugi -- katalizator cynowo-platynowy (PS-541) -- jest katalizatorem o całkowicie odmiennych własnościach mogącym znaleźć zastosowanie w procesie typu izokrakingu.

#### 4. Wnioski

=====

1. Ocenę jakości katalizatorów bimetalicznych do reformowania benzyn prowadzono w oparciu o próby reformowania n-heptanu. Należało jednak sprawdzić czy uzyskiwane przy tym wyniki odpowiadają rezultatom otrzymywanym w reformowaniu benzyn. Przeprowadzono w tym celu badania znanych, przemysłowych katalizatorów (dwóch katalizatorów platynowych i katalizatora polimetalicznego), a uzyskane wyniki potwierdziły słusność przyjętego założenia, ponieważ otrzymano rezultaty zgodne z tymi jakie uzyskiwano w obecności tych katalizatorów w instalacjach przemysłowych.

Zastosowana metoda pozwoliła na zróżnicowanie katalizatorów w stosunkowo krótkim (ok. 100 godzin) czasie, podczas gdy w przypadku reformowania benzyny doświadczenia musiałyby trwać wielokrotnie dłużej.

Metoda ta ma jeszcze tę zaletę, że sposób wykonywania badań jest prosty, a analiza produktów, dzięki zastosowaniu jako surowca n-heptanu i chromatografii gazowo-cieczowej, szybka i dokładna.

2. Wyniki przeprowadzonych badań nad wpływem sposobu aktywacji katalizatorów renowo-platynowych na ich własności wskazują, że katalizatory te korzystnie jest poddać wstępnemu nasiarczaniu poprzez dozowanie określonej ilości siarkowodoru do wodoru podczas redukcji lub wprowadzenie związków siarki do nośnika katalizatora.

3. Wykonane katalizatory renowo-platynowe nie ustępują swoimi własnościami polimetalicznemu katalizatorowi HR-71, a katalizatory cynowo-platynowe tylko nieznacznie są od niego gorsze.

Oba rodzaje katalizatorów przewyższają katalizatory platynowe zwłaszcza aktywnością w reakcjach dehydrocyklizacji i stabilnością w czasie.

Katalizatory renowo-platynowe są przy tym bardziej aktywne w reakcjach dehydrocyklizacji od katalizatorów cynowo-platynowych.

4. Obecność renu lub cyny w katalizatorach bimetalicznych odwołuje zwiększenie stopnia dyspersji platyny. Dodatek cyny przyczynia się także do zwiększenia stabilności dyspersji metali w czasie reformowania.

5. Zastąpienie chloru w katalizatorach cynowo-platynowych fluorem znacznie zwiększa aktywność w reakcjach izomeryzacji i dehydrocyklizacji. Katalizator taki jest aktywny w znacznie niższych temperaturach i pozwala na otrzymywanie zarówno z n-heptanu jak i frakcji benzynowej z dużą wydajnością produktów bogatych w izoparafiny i węglowodory aromatyczne.

6. Katalizatory bimetaliczne mogą pracować przy większej ilości osadzonego na nich "koku" niż katalizatory platynowe.

5. Literatura cytowana

=====

1. Sachanen A.N., "Conversion of Petroleum" New York 1940
2. Haensel V., Pat. USA 2 479 109 (1949)
3. Davidson R.L., Petroleum Processing 10, No.8, 1170  
(1955)
4. Kluksdahl H.E., Pat. USA 3 415 737 (1968)
5. Stormont D.H., Oil and Gas Journal 17, 63 (1969)
6. Edeleanu A.G., Blue M.E., McCoy C.S., Erdöl und  
Kohle 23, 17 (1970)
7. Jacobson R.L., Kluksdahl H.E., Spurlock B., Pat. USA  
3 434 960 (1969)
8. Gould G.D., McCoy S.S., Oil and Gas Journal 48, 49  
(1970)
9. Sterba M.J., Haensel V., World Petroleum 5, 192 (1971)
10. Bassak S., Kajdas C., Rzepa S., Wrzyszczyk J., "Katalizatory bimetaliczne do reformowania benzyn", Materiały konferencji na temat: Technologia krakingu katalitycznego i reformingu, Płock 1972
11. Pollitzer E.L., Haensel V., Haeyes J.C., VIII World Petroleum Congress, Panel Discussion 14 (3), Moscow 1971
12. Anon., Oil and Gas Journal 37, 72 (1972)
13. Weisang J.E., Engelhard P., Pat. USA 3 700 588 (1970)  
Pat. RFN 2 006 414 (1970)
14. Wrzyszczyk J., Kulak S., Nafta 3, 83 (1970)
15. Heinemann H., Mills G.A., Hattman J.B., Kirsch F.W.,  
Ind. Eng. Chem. 45, 130 (1953)



16. Donaldson G.R., Pasik L.F., Haensel V., Ind. Eng. Chem.  
47, 731 (1955)
17. Cha B.J., Huin R., van Landghem H., Vidal A., Oil and  
Gas Journal 21, 136 (1973)
18. Mills G.A., Weller S., Cornelius E.B., "Actes du Deuxieme  
Congres International de Catalyse" ed. by Technip,  
Paris 1961, 2, 2221
19. Mills G.A., Heinemann H., Milliken T.H., Oblad A.G.,  
Ind. Eng. Chem. 45, 136 (1953)
20. Petrov A.A., "Katalititsheskaya izomerizatsiya uglevodo-  
rodov" Izv. Akad. Nauk SSSR, Moskva 1960
21. Ciapetta F.G., Dobres R.M., Baker R.W., "Catalysis" ed.  
by P.H. Emmett, New York 1958, vol. VI, 495
22. Raseev S.D., Ionescu C.D., "Reformowanie katalityczne"  
WNT Warszawa 1965
23. Leprince P., Chauvel A., Catry J.P., Castex L., "Procé-  
dés de Petrochimie Caracteristiques, Techniques et Eco-  
nomiques" ed. by Technip, Paris 1971, 102
24. Draeger A.A., Gwin G.T., Leesmann C.J.G., Morrow M.R.,  
Petroleum Refiner 30, No.8, 71 (1951)
25. Montarnal R., Duhant P., "Reformation catalytique"  
"La Pétrol Raffinage et Génie Chimique" ed. by Techn.  
Paris 1972, 775
26. Thonon C., "Izomerisation" w "La Pétrol Raffinage et  
Génie Chimique" ed. by Technip, Paris 1972, 852
27. Connor J.E., Ciapetta F.G., Leum L.N., Fowle M.S.,  
Ind. Eng. Chem. 47, 152 (1955)

28. Cox R.F., Killgore R.H., Oil and Gas Journal 74, 74  
(1956)
29. Bond G.C., "Catalysis by Metals" ed. by Academic Press,  
London and New York 1962, 437
30. Weisz P.B., "Actes du Deuxieme Congres International de  
Catalyse" ed. by Technip, Paris 1961, 1, 937
31. Weisz P.B., Prater C.D., Adv. Catalysis 9, 575 (1957)
32. Sinfelt J.H., Hurwitz H., Rohrer J.A., J. Phys. Chem.  
64, 893 (1960)
33. Keulemans A.I.M., Vage H.H., J. Phys. Chem. 63, 476  
(1959)
34. McHenry K.W., Bertolacini R.J., Brennan H.M., Wilson J.L.,  
"Actes du Deuxieme Congres International de Catalyse"  
ed. by Technip, Paris 1961, 2, 2295
35. Anon., Chemical Week September 7, 47 (1968)
36. Sutton E.A., Oil and Gas Journal 20, 100 (1970)
37. Anon., Chemical Week April 1, 85 (1970)
38. Dalson M.H., Oil nad Gas Journal 51, 48 (1971)
39. Nowak S., Anders K, Chemische Technik 11, 672 (1972)
40. Aalund L.R., Oil and Gas Journal 13, 128 (1972)
41. Ekspres Informatsya 40, 16 (1972)
42. Ekspres Informatsya 46, 13 (1972)
43. Craig G.R., Oil and Gas Journal 51, 45 (1971)
44. NPRA Q A - cat reforming, Oil and Gas Journal 8, 52  
(1972)
45. Bonnifay P., Rouquier A., Oil and Gas Journal 51, 46  
(1971)

46. Cecil R.R., Kmak W.S., Sinfelt J.H., Chambers L.M.,  
Oil and Gas Journal 32, 50 (1972)
47. Institut Francais du Petrol; Gasoline pool: catalytic re-  
forming, isomerization, selectoforming, dimersol. Tech-  
nical presentation 1974
48. Kozlov N.S., Polikarpov V.A., Senkov G.M., Shipikin V.V.,  
Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel 1, 1 (1972)
49. Kominami N., Iwaisako T., Tanaka K., Ohki K., Pat. USA  
3 554 901 (1971)
50. Haeyes J.C., Pat. USA 3 578 584 (1971)
51. Haeyes J.C., Mitsche R.T., Rausch R.E., Wilhelm F.C.,  
Pat. USA 3 702 293 (1973)
52. Buss W.C., Pat.USA 3 554 902 (1971)
53. Buss W.C., Pat. USA 3 578 583 (1971)
54. Spurlock B., Jacobson R.L., Pat. USA 3 507 780 (1970)
55. Spurlock B., Jacobson R.L., Pat. USA 3 507 781 (1970)
56. Sinfelt J.H., Pat. USA 3 684 693 (1972)
57. Mitsche R.T., Pollitzer E.L., Pat. USA 3 544 451 (1970)
58. Mitsche R.T., Haeyes J.C., Pat. USA 3 365 392 (1968)
59. Sinfelt J.H., Barnett A.E., Pat. USA 3 567 625 (1971)
60. Venuto P.B., Whyte T.E., Pat. USA 3 661 769 (1972)
61. Milkovsky R.J., Silvestri A.J., Smith R.L.,  
Pat. USA 3 663 426 (1972)
62. Bursian N.R., Kogan S.B., Davidova Z.A.,  
Pat. USA 3 694 348 (1972)
63. Mitsche R.T., Pat. USA 3 574 092 (1971)
64. Buss W.C., Pat. USA 3 487 010 (1969)

65. Pavlov A.I., Levinter M.Ye., Neftekhimiya 12, 845  
(1972)
66. Jacobson P.L., Pat. USA 3 578 582 (1971)
67. Jacobson R.L., Kluksdahl H.E., Spurlock B.,  
Pat. USA 3 487 009 (1969)
68. Prescott J.H., Chemical Engineering April 21, 80  
(1972)
69. van Schaik J.P.H., Dessing R.P., Ponec V.,  
J. Catal. 38, 273 (1975)
70. Sinfelt J.H., J. Catal. 29, 308 (1973)
71. O'Conneide A., Gault F.A., J. Catal. 37, 311 (1975)
72. Roberti A., Ponec V., Sachtler W.M.H.,  
J. Catal. 28, 381 (1973)
73. Bursian N.R., Kogan S.B., Osmolovskiy G.M., Ludkovskaya B.G.,  
Davidova Z.A., Kinetika i kataliz 7, 556 (1966)
74. Wrzyszczyk J., Praca doktorska, Wrocław 1960
75. Bursian N.R., Kogan S.B., Davidova Z.A., Yakovlev A.A.,  
Kinetika i kataliza 15, 1486 (1974)
76. Kozlov N.S., Senkov G.M., Polikarpov V.A., Shipikin V.V.,  
Davidovskaya A.M., Neftekhimiya 13, 643 (1973)
77. Rausch R.E., Pat. USA 3 740 328 (1973)
78. Davis B.H., Pat. RFN 2 206 381 (1972)
79. Davis B.H., Westfall G.A., Watkins J., Pezzanute J.,  
J. Catal. 42, 247 (1976)
80. Seleznyov V.N., Fomitshyov Yu.V., Levinter M.Ye.,  
Neftekhimiya 14, 205 (1974)
81. Bacaud R., Bussiere P., Figueras F., Mathieu J.P., "Pre-

- paration of Catalysts" ed. by B.Delmon, P.A.Jacobs and G.Poncelet, Amsterdam 1976, 509
82. Bouwman R., Tonemam L.H., Holscher A.A.,  
Surface Sci. 35, 8 (1973)
83. Bouwman R., Biloen P., Surface Sci. 4, 348 (1974)
84. Verbeek H., Sachtler W.M.H., J. Catal. 42, 257 (1976)
85. Kline C.H., Kollonitsch V., Ind. Eng. Chem. 57, 53  
(1965)
86. Seleznyov V.N, Fomitshyov Yu.V., Levinter M.Ye.,  
Neftekhimiya 14, 201 (1974)
87. Blom R.H., Kollonitsch V., Kline C.H., Ind. Eng. Chem.  
54, 16 (1962)
88. Blackham A.V., Beishline R.R., Merrill L.S.,  
Ind. Eng. Chem. 57, 12 (1965)
89. Davenport W.H., Kollonitsch V., Kline C.H.,  
Ind. Eng. Chem. 60, 10 (1968)
90. Jacobson R.L., McCoy C.S., Hydrocarbon Process  
49, 109 (1970)
91. Wrzyszczy J., Rzepa S., Nafta 3, 109 (1972)
92. McCoy C.S., Munk P., Chem. Eng. Progr. 67, 78 (1971)
93. Johnson M.R.L., LeRoy V.M., J. Catal. 35, 434 (1974)
94. Bolivar C., Charcosset H., Frety R., Primet M., Tournayan L.,  
Betizeau C., Leclerq G., Maurel R., J. Catal. 39,  
249 (1975)
95. Betizeau C., Bolivar C., Charcosset H., Frety R.,  
Leclerq G., Maurel R., Tournayan L., "Preparation of  
Catalysts" ed. by B.Delmon, P.A.Jacobs and G.Poncelet,

Amsterdam 1976, 527

96. Smith-Broadbent H., Campbell G.C., Bartley W.J.,  
Johnson J.H., J. Org. Chem. 24, 1847 (1959)
97. Milova L.P., Zaydman N.M., Kozhevnikova N.G.,  
Savostin Yu.A., Kinetika i kataliz 16, 1088 (1975)
98. Rzepa S., dane niepublikowane
99. Bolivar C., Charcosset H., Frety R., Primet M.,  
Tournayan L., Betizeau C., Leclerq G., Maurel R.,  
J. Catal. 45, 163 (1976)
100. Andreyeva O.V., Volodin Yu.M., Izmailov R.I.,  
Neftekhimiya 10, 355 (1970)
101. Seleznyov V.N., Fomitshyov Yu.V., Levinter M.Ye.,  
Neftekhimiya 13, 36 (1973)
102. Gomez R., Fuentes S., Fernandez del Valle F.J., Campero A.,  
Ferreira J.M., J. Catal. 38, 47 (1975)
103. Heinemann H., Shalit H., Briggs W.S., Ind. Eng. Chem.  
45, 800 (1953)
104. Hettlinger W.P., Keith C.D., Gringu J.L., Teter J.W.,  
Ind. Eng. Chem. 47, 719 (1955)
105. Meerbott W.K., Cherry A.H., Chernoff B., Crocoll J.,  
Heldman J.D., Kaemmerlen C.J., Ind. Eng. Chem.  
46, 2026 (1954)
106. Anon., Oil and Gas Journal 15, 97 (1970)
107. Pfefferle W.C., Amer. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem.  
Prepr. 15, A 21 (1970)
108. Maurel R., Leclerq G., Barbier J., J. Catal. 37, 324  
(1975)

109. Ryashentseva M.A., Afanasyeva Yu.A., Minatshyov Kh.M.,  
Neftekhimiya 3, 55 (1963)
110. Minatshyov Kh.M., Ryashentseva M.A., Garanin Yu.A.,  
Afanasyeva Yu.A., Neftekhimiya 5, 498 (1965)
111. Sivasanker S., Ramaswamy A.A., J. Catal. 37, 553 (1975)
112. Wrzyszczyński J., Rzepa S., Myszkowski E., Nafta 2, 80 (1974)
113. NPRA Q A - cat reforming, Oil and Gas Journal  
8, 52 (1972)
114. Pollitzer E.L., Hayes J.C., Pat. USA 3 562 147 (1971)
115. Schrepfer M.W., Pat. RFN 2 151 342 (1971)  
Pat. USA 3 617 522 (1972)
116. Myszkowski E., Wrzyszczyński J., Przem. Chem. 11, 688 (1974),  
Inter. Chem. Eng. 15, 463 (1975)
117. Tomasik Z., Wrzyszczyński J., Pat. PRL 50 822 (1966)
118. Wrzyszczyński J., Zalewski L., Kubica B., Kulak S., Rzepa S.,  
Jaworska-Galas Z., Jarczak N., Pat. PRL 77 547  
(1975)
119. Mahoney J.H., J. Catal. 32, 247 (1974)
120. "Oznaczanie liczby oktanowej paliw silnikowych metodą ba-  
dawczą" PN-75/C-04112
121. Zerbe C., "Mineralöle und verwandte Produkte" Berlin,  
Göttingen, Heidelberg 1952, 568
122. Jaworska-Galas Z., Kulak S., Rzepa S., "Informacja o  
metodach badania katalizatorów platynowych do reformo-  
wania benzyn" Wrocław 1973
123. Menon P.G., Sieders J., Streefkerk F.J., van Keulen G.J.M.,  
J. Catal. 29, 189 (1973)

124. Nelsen F.M., Eggertsen F.T., Analit. Chem. 30, 1387  
(1958)
125. Innes W.B., Oil and Gas Journal 12, 162 (1956)
126. Johnson O., J. Phys. Chem. 59, 827 (1955)
127. "Metody badania katalizatora AP-64 WNI, Nieftechim,  
Leningrad 1970
128. Radomyski B., Grzechowiak J., Wrzyszczyk J., Jaworska-Galas Z.  
Pniak B., Rzepa S., "Badanie eksploatacji katalizatora  
G-1 i TW-4 w kombinowanej instalacji do reformowania  
benzyn w MZRiP", Wrocław 1973
129. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Teil 70, Rhenium,  
Verlag Chemie, G.m.b.H., Berlin 1941, 93
130. Anon., Oil and Gas Journal 2, 109 (1962)
131. Rutkowski M., "Procesy destruktywne w przeróbce ropy  
naftowej", Wrocław 1974, 268
132. Webb A.N., Ind. Eng. Chem. 49, 261 (1957)
133. Antipina T.V., Vinokurova Ye.B., Kinetika i kataliz  
9, 199 (1968)
134. Sharma L.D., Sinhamahapatra P.K., Sharma N.R., Mehrotra R.P.,  
Balamalliah G., J. Catal. 48, 404 (1977)



B Grq/133/79



A N E K S



Tabela 1.

Bilanse materiałowe prób reformowania n-heptanu

	Katalizator		
	HR-71	PR-2	RD-150
Temperatura K	733	753	753
Ciśnienie MPa	1,47	2,94	1,47
Ilość surowca /g/	204	204	204
Ilość reformatu /g/ /% wag./	170 83,3	116 56,9	166 81,4
Skład			
C <sub>1</sub> - C <sub>6</sub> izoheptany	14,9	32,8	25,2
n-heptan	40,8	32,0	42,7
toluen	29,2	13,3	24,7
	15,1	21,9	7,4
Gaz nadmiarowy /dm <sup>3</sup> /	37	52	23
gęstość /g/dm <sup>3</sup> /	0,99	1,69	1,55
gramów	36,6	87,9	25,7
% wag.	17,9	43,1	17,5
Skład			
H <sub>2</sub>	3,3	0,2	0,2
C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub>	38,6	27,9	36,9
C <sub>3</sub> - C <sub>4</sub>	48,5	58,0	50,0
C <sub>5</sub> - C <sub>6</sub>	9,4	13,9	13,0
% wag. ref.+ % wag. gazu	101,2	100,0	98,9
Gaz obiegowy			
gęstość /g/dm <sup>3</sup> /	0,45	0,58	0,55
Skład /% obj./			
H <sub>2</sub>	65,5	36,8	56,3
C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub>	28,0	59,6	37,2
C <sub>3</sub> - C <sub>4</sub>	6,1	3,6	6,1
C <sub>5</sub>	0,5	0,1	0,4

Tabela 2.

Reformowanie n-heptanu w obecności katalizatorów platynowych,

p = 2,94 MPa

a/. katalizator RD-150

b/. katalizator TW-4

a/.

	T e m p e r a t u r a K					
	723	733	743	753	763	773
Wydajność reformatu /% wag./	94,4	91,4	87,4	85,3	71,6	65,1
Własności reformatu						
Gęstość /g/cm <sup>3</sup> /	0,6782	0,6789	0,6829	0,6860	0,6905	0,7015
Skład						
C <sub>1</sub> - C <sub>6</sub>	10,0	13,4	13,9	18,7	21,8	30,5
mcp + mch	0,4	0,1	0,1	0,4	0,4	0,4
izoheptany	19,5	29,1	37,4	41,5	40,6	32,8
n-heptan	68,9	54,5	43,0	30,5	21,8	14,3
toluen	1,2	2,9	5,6	9,0	15,3	22,0

b/.

Wydajność reformatu /% wag./	90,8	87,8	81,9	64,9	52,8
Własności reformatu					
Gęstość /g/cm <sup>3</sup> /	0,6791	0,6800	0,6824	0,6865	0,7245
Skład					
C <sub>1</sub> - C <sub>6</sub>	12,0	17,2	23,1	28,5	34,7
mcp + mch	0,2	0,2	0,4	0,2	0,4
izoheptany	46,7	51,5	49,9	42,2	34,0
n-heptan	37,9	26,5	20,0	15,6	12,1
toluen	3,2	4,6	6,7	13,4	18,7



Tabela 3.

Reformowanie n-heptanu w obecności katalizatora HR-71,

p = 2,94 MPa

a/. katalizator redukowany według wariantu 1

b/. katalizator redukowany według wariantu 2

a/.

	T e m p e r a t u r a K					
	723	733	743	753	763	773
Wydajność reformatu /% wag./	62,4	65,1	61,3	55,9	53,3	46,7
Własności reformatu						
Gęstość /g/cm <sup>3</sup> /	0,7017	0,7124	0,7134	0,7154	0,7310	0,7514
Skład						
C <sub>1</sub> - C <sub>6</sub>	32,0	28,2	26,9	30,0	32,5	29,8
mcp + mch	0,4	0,5	0,3	0,5	0,6	0,5
izoheptany	32,4	32,9	33,6	29,3	21,7	16,7
n-heptan	15,8	15,8	14,8	12,1	8,6	7,0
toluen	16,7	20,3	23,1	26,7	34,6	44,0
benzen	2,7	2,3	1,4	1,4	2,0	2,1

b/.

Wydajność reformatu /% wag./	74,5	71,0	65,9	65,9	62,7	57,5
Własności reformatu						
Gęstość /g/cm <sup>3</sup> /	0,6803	0,6881	0,6988	0,7017	0,7090	0,7222
Skład						
C <sub>1</sub> - C <sub>6</sub>	25,8	27,6	27,4	27,0	30,9	29,7
mcp + mch	0,2	0,3	0,4	1,0	0,6	0,3
izoheptany	30,3	33,6	34,0	34,2	29,6	25,9
n-heptan	40,0	30,3	22,7	20,2	14,0	11,8
toluen	3,8	8,2	15,6	17,7	24,9	31,3
benzen	-	-	-	-	-	1,1



Tabela 4.

Reformowanie n-heptanu w obecności katalizatorów platynowych,

p = 1,47 MPa

a/. katalizator RD-150

b/. katalizator TW-4

a/.

	C z a s   p r a c y   h					
	28	38	47	51	56	60
Wydajność reformatu /% wag. /	753	753	753	758	763	773
Wydajność reformatu /% wag. /	82,0	81,9	81,4	77,4	76,2	73,0
Skład reformatu						
C <sub>1</sub> - C <sub>6</sub>	20,9	20,3	20,2	25,7	29,5	33,0
izoheptany	41,9	41,8	42,7	38,6	36,6	32,9
n-heptan	25,7	27,3	27,7	25,2	24,0	23,9
toluen	11,5	10,5	9,4	9,9	9,9	10,2

b/.

	4	10	15	20	29	37
	Temperatura    K	723	733	743	753	763
Wydajność reformatu /% wag. /	89,6	90,0	84,0	76,5	71,2	69,6
Skład reformatu						
C <sub>1</sub> - C <sub>6</sub>	17,3	19,8	23,0	28,9	25,0	28,4
izoheptany	45,4	44,4	44,1	39,3	34,9	29,0
n-heptan	35,1	34,1	28,5	26,6	35,7	38,6
toluen	2,3	1,7	4,5	5,2	4,3	4,0



Tabela 5.

Reformowanie n-heptanu w obecności katalizatora HR-71,

p = 1,47 MPa

a/. katalizator redukowany według wariantu 1

b/. katalizator redukowany według wariantu 2

a/.

	C z a s   p r a c y   h					
	11	31	46	51	69	79
Temperatura K	733	733	733	738	738	738
Wydajność reformatu /% wag./	81,2	85,3	87,5	83,3	82,4	85,4
Własności reformatu						
Gęstość /g/cm <sup>3</sup> /	0,6989	0,6989	0,6979	0,7027	0,6989	0,6980
Skład						
C <sub>1</sub> - C <sub>6</sub>	15,3	12,1	16,8	14,4	15,1	13,8
mcp + mch	0,3	0,1	0,4	0,5	0,2	0,2
izoheptany	40,5	40,1	40,0	40,8	40,1	40,2
n-heptan	29,4	36,3	32,2	29,2	32,0	33,7
toluen	14,6	11,4	10,6	15,1	12,6	12,2

b/.

	C z a s   p r a c y   h				
	21	34	44	59	84
Temperatura K	743	743	743	743	743
Wydajność reformatu /% wag./	82,4	84,6	85,6	84,5	85,1
Własności reformatu					
Gęstość /g/cm <sup>3</sup> /	0,6977	0,6970	0,6929	0,6915	0,6964
Skład					
C <sub>1</sub> - C <sub>6</sub>	15,2	12,7	11,7	12,5	12,1
mcp + mch	1,4	0,2	0,3	0,4	0,5
izoheptany	37,4	38,5	38,7	38,8	38,8
n-heptan	34,6	36,9	38,3	37,1	39,9
toluen	11,4	11,7	11,0	11,2	8,7



Tabela 6.

Reformowanie n-heptanu w obecności katalizatora PR-1,

p = 2,94 MPa

a/. katalizator redukowany według wariantu 2

b/. katalizator redukowany według wariantu 3

c/. katalizator redukowany według wariantu 1

	T e m p e r a t u r a K					
	723	733	743	753	763	773
a/.						
Wydajność reformatu /% wag./	74,2	75,2	69,4	58,2	56,6	49,5
Własności reformatu						
Gęstość /g/cm <sup>3</sup> /	0,6836	0,6880	0,6970	0,7099	0,7163	0,7372
Skład						
C <sub>1</sub> - C <sub>6</sub>	23,1	25,2	25,9	29,9	33,8	34,9
mcp + mch	0,2	0,5	0,4	0,4	0,3	0,3
izoheptany	36,9	37,8	38,1	33,9	27,4	19,2
n-heptan	34,0	26,1	19,9	15,2	11,3	7,7
toluen	5,8	10,5	15,6	20,7	27,2	36,6
benzen	-	-	-	-	-	1,4
b/.						
Wydajność reformatu /% wag./	69,0	60,0	60,5	53,0		
Skład reformatu						
C <sub>1</sub> - C <sub>6</sub>	25,0	24,9	27,2	29,8		
mcp + mch	0,6	0,9	0,5	0,6		
izoheptany	29,3	29,4	28,0	17,7		
n-heptan	19,3	15,8	13,7	8,4		
toluen	24,5	26,8	28,5	38,5		
benzen	1,3	2,2	2,1	5,0		
c/.						
Wydajność reformatu /% wag./	88,9	76,9	78,7	72,4	76,9	71,5
Skład reformatu						
C <sub>1</sub> - C <sub>6</sub>	13,7	16,1	18,7	23,8	23,7	21,8
mcp + mch	0,2	0,5	0,6	0,3	-	-
izoheptany	31,6	36,6	41,0	41,8	22,6	22,1
n-heptan	44,6	36,1	30,3	25,7	50,2	53,2
toluen	9,9	10,7	9,5	8,5	3,5	3,0





Tabela 7.

Reformowanie n-heptanu w obecności katalizatora PR-1  
nasiarczanego w czasie redukcji,  $p = 1,47$  MPa

	C z a s   p r a c y   h					
	18	32	38	62	67	95
Temperatura K	743	743	748	748	753	753
Wydajność reformatu /% wag./	80,2	86,6	84,3	85,7	83,8	86,2
Własności reformatu						
Gęstość /g/cm <sup>3</sup> /	0,6908	0,6927	0,6930	0,6900	0,6930	0,6917
Skład						
C <sub>1</sub> - C <sub>6</sub>	23,1	20,0	23,6	21,5	25,8	22,4
mcp + mch	0,2	0,1	0,1	0,3	0,5	0,3
izoheptany	41,4	42,8	40,6	41,3	39,3	39,8
n-heptan	22,4	25,5	22,0	25,4	22,6	26,4
toluen	13,0	11,6	13,8	11,5	11,9	11,2





Tabela 8.

Reformowanie n-heptanu w obecności katalizatora PR-2 nasiarczanego  
w czasie redukcji,  $p = 2,94$  MPa

		T e m p e r a t u r a K					
		723	733	743	753	763	768
Wydajność reformatu /% wag. /	78,6	68,6	57,8	53,4	51,5	49,0	
Własności reformatu							
Gęstość /g/cm <sup>3</sup> /	0,6796	0,6893	0,7019	0,7118	0,7204	0,7239	
Skład							
C <sub>1</sub> - C <sub>6</sub>	29,2	29,3	29,2	32,0	35,7	36,6	
izohepteny	40,3	40,6	37,4	30,6	24,3	22,6	
n-heptan	25,0	19,8	16,3	13,0	9,6	8,6	
toluen	5,5	10,4	17,1	24,4	30,4	32,2	



Tabela 9.

Reformowanie n-heptanu w obecności katalizatora PR-2  
nasiarczanego w czasie redukcji,  $p = 1,47$  MPa

		C z a s   p r a c y   h					
		18	47	55	78	82	102
Temperatura K		743	743	748	748	753	753
Wydajność reformatu /% wag./		82,4	85,3	78,6	87,7	81,4	86,8
Własności reformatu							
Gęstość	/g/cm <sup>3</sup> /	0,6974	0,6916	0,6945	0,6878	0,6920	0,6870
Skład							
C <sub>1</sub> - C <sub>6</sub>		23,3	19,1	20,4	23,5	26,0	23,7
mcp + mch		-	-	-	-	-	-
izoheptany		41,2	44,1	43,2	41,0	40,1	40,8
n-heptan		23,5	27,2	25,2	25,9	22,9	25,5
toluen		12,0	9,8	11,2	9,7	11,0	10,0



Tabela 10.

Reformowanie n-heptanu w obecności katalizatora PR-3 redukowanego wodorem, p = 2,94 MPa

		T e m p e r a t u r a K					
		733	743	753	763	773	
Wydajność reformatu / % wag. /		92,2	90,6	92,2	82,8	68,1	49,0
Własności reformatu							
Gęstość	/g/cm <sup>3</sup> /	0,6822	0,6801	0,6790	0,6813	0,6939	0,7301
Skład							
C <sub>1</sub> - C <sub>6</sub>		4,0	10,7	15,8	21,4	27,3	35,6
mcp + mch		-	-	-	0,5	0,5	0,4
izoheptany		26,8	37,4	43,7	45,9	39,5	18,7
n-heptan		68,8	50,9	38,0	26,1	18,8	8,5
toluen		0,3	1,0	2,5	6,1	13,9	34,8
benzen		-	-	-	-	-	1,9



Tabela 11.

Reformowanie n-heptanu w obecności katalizatora PR-3  
redukownego wodorem,  $p = 1,47$  MPa

	Czas pracy h				
	15	28	45	55	71
Wydajność reformatu /% wag. /	743	743	743	743	743
Wydajność reformatu /% wag. /	86,2	90,2	92,5	89,5	89,7
Własności reformatu					
Gęstość / $\text{g}/\text{cm}^3$ /	0,6899	0,6975	0,6960	0,6941	0,6906
Skład					
$\text{C}_1 - \text{C}_6$	22,1	20,3	21,1	19,6	19,6
mcp + mch	0,5	0,4	0,5	0,2	0,5
izoheptany	35,7	36,6	37,2	38,0	36,1
n-heptan	27,3	28,1	27,2	28,0	31,6
toluen	14,5	14,6	14,1	14,2	12,3

Tabela 12.

Reformowanie n-heptanu w obecności katalizatorów cynowo-  
platynowych,  $p = 2,94 \text{ MPa}$

a/. katalizator PS-501

b/. katalizator PS-511

a/.

	T e m p e r a t u r a K						
	723	733	738	743	748	753	758
Wydajność reformatu /% wag./	66,4	65,2	66,2	61,8	56,9	55,4	49,5
własności reformatu							
gęstość /g/cm <sup>3</sup> /	0,6875	0,6908	0,6940	0,6978	0,7034	0,7040	0,7146
skład							
C <sub>1</sub> - C <sub>6</sub>	20,3	25,3	26,6	28,7	31,7	32,9	35,0
mcp + mch	0,5	1,3	0,5	0,9	0,7	0,6	0,5
izoheptany	50,6	46,0	43,5	40,0	35,4	33,5	29,4
n-heptan	21,9	17,3	16,6	14,9	13,0	12,3	10,7
toluen	6,7	10,2	12,8	15,5	19,2	20,7	24,4

b/.

	723	733	743	753	763	768
	Wydajność reformatu /% wag./	77,3	71,1	66,3	58,4	54,2
własności reformatu						
gęstość /g/cm <sup>3</sup> /	0,6845	0,6866	0,6961	0,7030	0,7134	0,7250
skład						
C <sub>1</sub> - C <sub>6</sub>	16,4	19,8	24,8	27,4	30,5	32,3
mcp + mch	0,5	0,5	0,6	0,6	0,5	0,5
izoheptany	45,4	45,8	41,6	36,4	30,5	26,7
n-heptan	33,7	27,6	19,6	16,4	13,0	11,3
toluen	3,9	6,3	13,4	19,3	25,5	29,2



Tabela 13.

Reformowanie n-heptanu w obecności katalizatorów cynowo-  
platynowych,  $p = 1,47 \text{ MPa}$

a/. katalizator PS-501

b/. katalizator PS-511

a/.

	C z a s   p r a c y   h					
	20	71	76	115	125	133
Temperatura    K	738	738	743	743	748	748
Wydajność reformatu / % wag. /	70,6	76,7	72,7	66,8	59,6	68,6
Własności reformatu						
Gęstość        /g/cm <sup>3</sup> /	0,6915	0,6903	0,6920	0,6871	0,6934	0,6833
Skład						
C <sub>1</sub> - C <sub>6</sub>	25,3	22,5	26,4	26,9	30,4	31,9
mcp + mch	0,6	0,4	0,7	0,4	0,4	0,7
izoheptany	43,8	46,8	42,9	43,6	39,5	41,5
n-heptan	18,7	22,1	19,2	19,7	17,2	18,0
toluen	11,6	9,2	10,9	9,5	12,4	7,9

b/.

	22	44	49	77	83	115
	Temperatura    K	738	738	743	743	748
Wydajność reformatu / % wag. /	76,5	78,8	76,5	77,6	74,9	75,7
Własności reformatu						
Gęstość        /g/cm <sup>3</sup> /	0,6969	0,6903	0,6912	0,6917	0,6929	0,6907
Skład						
C <sub>1</sub> - C <sub>6</sub>	17,6	17,4	20,5	19,3	22,1	21,6
mcp + mch	0,3	0,3	0,5	0,4	0,4	0,5
izoheptany	43,9	45,4	44,0	44,4	42,3	43,0
n-heptan	26,9	29,0	25,0	26,3	23,5	24,7
toluen	11,3	7,9	10,0	9,6	11,7	10,2





Tabela 14.

Reformowanie n-heptanu w obecności katalizatora PS-541 zredukowanego wodorem,  $p = 2,94 \text{ MPa}$

		T e m p e r a t u r a K					
		633	643	653	663	673	
Wydajność reformatu /% wag. /		86,4	85,4	79,1	74,7	53,9	51,2
Własności reformatu							
Gęstość	/g/cm <sup>3</sup> /	0,6762	0,6718	0,6721	0,6697	0,6755	0,6879
Skład							
C <sub>1</sub> - C <sub>6</sub>		12,7	18,9	22,6	25,8	26,8	19,2
mcp + mch		0,3	0,5	0,7	1,1	1,6	1,4
izoheptany		25,9	35,9	47,9	53,0	52,3	53,9
n-heptan		61,2	44,7	28,8	19,3	16,8	16,4
toluen		-	-	-	0,8	2,5	9,1



Tabela 15.

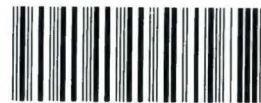
Reformowanie n-heptanu w obecności katalizatora PS-541,

p = 1,47 MPa

		Czas pracy h		
		50	62	75
Temperatura K	673	673	673	673
Wydajność reformatu /% wag./	74,5	74,5	73,9	74,9
Właściwości reformatu				
Gęstość /g/cm <sup>3</sup> /	0,6870	0,6858	0,6850	0,6847
Skład				
C <sub>1</sub> - C <sub>6</sub>	19,6	17,3	16,2	16,5
mcp + mch	0,8	0,6	1,0	0,9
izoheptany	53,5	55,5	56,1	56,7
n-heptan	15,6	16,2	16,2	16,6
toluen	10,5	10,5	10,4	9,4



O-B.133/79



8000000099376