

Aleksandra Masalska

**Katalizatory nikłowe i rutenowo-nikłowe
na nośnikach zawierających
zeolit ZSM-5 i tlenek glinu.
Wybrane właściwości
fizykochemiczne i katalityczne**

Biblioteka Główna i OINT
Politechniki Wrocławskiej



100100217209

Wrocław 2010



Aleksandra MASALSKA

Nickel catalysts and ruthenium-nickel
catalysts supported on Al_2O_3 +ZSM-5:
Physicochemical and catalytic properties

Prace Naukowe Wydziału Chemicznego
Politechniki Wrocławskiej

7

Seria:
Monografie

7

Aleksandra Masalska

**Katalizatory nikłowe i rutenowo-nikłowe
na nośnikach zawierających
zeolit ZSM-5 i tlenek glinu.
Wybrane właściwości
fizykochemiczne i katalityczne**



Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej · Wrocław 2010

NS 158902

Recenzenci

Jacek RYNKOWSKI

Maria ZIOŁEK

Opracowanie redakcyjne

Maria IZBICKA



Korekta

Agnieszka ŚCIEPURO

346924L/1

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część niniejszej książki, zarówno w całości, jak i we fragmentach, nie może być reprodukowana w sposób elektroniczny, fotograficzny i inny bez zgody właściciela praw autorskich.

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2010

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

<http://www.oficyna.pwr.wroc.pl>

e-mail: oficwyd@pwr.wroc.pl

ISSN 1896-4532

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Zam nr 601/2010.

Aluc 20.10.10 775 K

katalizatory niklowe, katalizatory rutenowo-niklowe, zeolit ZSM-5, układy ZSM-5+Al₂O₃, właściwości fizykochemiczne, kraking/selektywny kraking, uwodornienie węglowodorów aromatycznych, właściwości krakująco-uwodorniające

Aleksandra MASALSKA*

KATALIZATORY NIKLOWE I RUTENOWO-NIKLOWE NA NOŚNIKACH ZAWIERAJĄCYCH ZEOLIT ZSM-5 I TLENEK GLINU. WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE I KATALITYCZNE

Przedstawiono wyniki prac dotyczących charakterystyki właściwości fizykochemicznych zeolitów, układów dwuskładnikowych ZSM-5+Al₂O₃ oraz katalizatorów niklowych i rutenowo-niklowych zawierających jako nośnik układ dwuskładnikowy w powiązaniu ze składem chemicznym, sposobem otrzymywania i ich właściwościami katalitycznymi.

Określono wpływ sposobu łączenia zeolitu z wodorotlenkiem glinu na teksturę i właściwości kwasowe układów ZSM-5+Al₂O₃ oraz wpływ metody preparatyki katalizatorów niklowych na oddziaływania metal–nośnik i ich aktywność w krakingu oraz selektywnym krakingu węglowodorów parafinowych o łańcuchu normalnym (oraz ich monometylowych izomerów).

Ustalono zależność między składem chemicznym, sposobem otrzymywania katalizatorów niklowych i rutenowo-niklowych a ich aktywnością uwodorniającą w konwersji węglowodorów aromatycznych. Określono korelację pomiędzy stosunkiem liczby centrów metalicznych do liczby centrów kwasowych w katalizatorach niklowych a ich selektywnością w reakcji uwodornienia toluenu. Udokumentowano wpływ warunków obróbki termicznej i sposobu wprowadzania niklu na oddziaływanie metal–nośnik oraz wpływ ilości rutenu, rodzaju prekursora rutenu i sposobu preparatyki katalizatorów niklowych na oddziaływania metal–metal (Ru–Ni) i metal–nośnik oraz właściwości uwodorniające katalizatorów w konwersji 1-metylnaftalenu.

Opracowano formułę katalizatora umożliwiającego otrzymanie zadowalających ilości produktów w dwóch przeciwstawnych reakcjach (uwodornienie–reakcja egzotermiczna, kraking–reakcja endotermiczna); w optymalnej temperaturze reakcji podczas przemiany frakcji oleju napędowego otrzymano produkty o korzystnych właściwościach niskotemperaturowych przy jednoczesnym ponad 50-procentowym stopniu odaromatyzowania surowca.

Opisano zależność pomiędzy składem chemicznym i właściwościami fizykochemicznymi katalizatorów a stopniem ich zakoksovania oraz charakterem depozytów węglowych, ze szczególnym uwzględnieniem podatności koksu na utlenienie.

* Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

Wykaz używanych skrótów i akronimów

- APD – średnia średnica porów (z ang. *average pore diameter*)
- B – centra kwasowe Brønsteda
- BTX – frakcja: benzen, toluen, ksyleny
- C_1-C_5 – węglowodory parafinowe od 1 do 5 atomów węgla w cząsteczce
- C_8^+ – węglowodory alkiloaromatyczne powyżej 8 atomów węgla w cząsteczce
- C_A – zawartość węgla w strukturach aromatycznych (%)
- CFPP – temperatura blokady zimnego filtra (z ang. *cold filter plugging point*)
- C_p – zawartość węgla w strukturach parafinowych (%)
- D – dyspersja
- d_{BJH} – średnica porów liczona z krzywej desorpcji metodą BJH (metoda *Barretta, Joynera i Halendy*)
- Di – dwupierścieniowe węglowodory aromatyczne
- Di^+ – węglowodory aromatyczne o więcej niż dwu pierścieniach w cząsteczce
- E/E_0 – ekstynkcja po parcjnalnej desorpcji pirydyny w 360 °C, E; ekstynkcja po adsorpcji i desorpcji pirydyny w 45 °C, E_0
- EFAL – glin w pozycji pozasieciowej (z ang. *extra framework aluminium*)
- E_w – energia wiązania
- FAL – glin w pozycji sieciowej (z ang. *framework aluminium*)
- FBP – temperatura końcowa wrzenia surowca (z ang. *final boiling point*)
- h/c – stosunek liczby moli $n-C_6$, które przereagowały do C_1+C_2 do liczby moli $n-C_6$, które przereagowały do C_3-C_5
- HBH – węglowodory o temperaturze wrzenia wyższej od temperatury wrzenia surowca (z ang. *high boiling hydrocarbons*)
- HI – hydroizomeryzacja
- HDA – stopień odaromatyzowania surowca (z ang. *hydrodearomatization*)
- HON – frakcja hydrorafinatu oleju napędowego
- HYD – produkty uwodornienia
- i/n – stosunek liczby moli węglowodórów rozgałęzionych do liniowych we frakcji C_4+C_5
- IBP – temperatura początkowa wrzenia surowca (z ang. *initial boiling point*)
- $i-C_6$ – węglowodory izoparafinowe o 6 atomach węgla w cząsteczce
- ICP – emisyjna spektrometria plazmowa (z ang. *inductively coupled plasma*)
- IR – spektroskopia w podczerwieni (z ang. *infrared spectroscopy*)
- IR-Py – adsorpcja pirydyny metodą IR
- K – konwersja
- L – centra kwasowe Lewisa
- LBH – frakcja o końcowej temperaturze wrzenia niższej od początkowej temperatury wrzenia surowca (z ang. *low boiling hydrocarbons*)
- LCO – lekki olej cyrkulacyjny z procesu krakingu katalitycznego (z ang. *light cycle oil*)
- LHSV – szybkość objętościowa podawania surowca (z ang. *liquid hour space velocity*)

LMW	– węglowodory o małej masie cząsteczkowej, lotne w warunkach prowadzenia testu (z ang. <i>low-molecular weight hydrocarbons</i>)
M	– ilość amoniaku uwalnianego w zakresie temperatury 300–450 °C będąca miarą kwasowości centrów definiowanych jako centra kwasowe o średniej mocy (z ang. <i>medium</i>)
1-MN	– 1-metylnaftalen
MAS NMR	– spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (z ang. <i>magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy</i>)
MCH	– metylocykloheksan
McyC ₅	– alkilocyklopentany
MDs	– metylodekaliny
MTs	– metylotetraliny
n_B	– liczba centrów kwasowych Brønsteda
n_L	– liczba centrów kwasowych Lewisa
n_{Ni_a}	– liczba dostępnych atomów niklu po uwzględnieniu dyspersji (500 °C)
n_T	– całkowita liczba centrów kwasowych
$n-C_6$	– <i>n</i> -heksan
PCP	– pochodne cyklopentanu (dimetylocyklopentany i etylocyklopentan)
PZC	– punkt zubożnienia powierzchni lub punkt izoelektryczny (z ang. <i>point of zero charge</i>)
r_{MEZ}	– średni promień mezoporów
S	– ilość amoniaku uwalnianego w zakresie temperatury 450–550 °C będąca miarą kwasowości centrów definiowanych jako centra kwasowe mocne (z ang. <i>strong</i>)
S ⁺	– miara ilości amoniaku uwalnianego powyżej 550 °C
S_{BET}	– powierzchnia właściwa wyznaczana metodą BET (metoda Brunauera, Emmeta i Tellera)
S_{C1+C2}	– selektywność katalizatora do produktów hydrogenolizy
S_{C3-C5}	– selektywność katalizatora do węglowodorów C ₃ –C ₅
SEM	– skaningowa mikroskopia elektronowa (z ang. <i>scanning electron microscopy</i>)
S_{HBH}	– selektywność katalizatora do produktów HBH
S_{HI}	– selektywność katalizatora do produktów hydroizomeryzacji
S_{HK}	– selektywność katalizatora do produktów hydrokrakingu
S_M	– powierzchnia metalu (m ² /g metalu)
S_{MCH}	– selektywność katalizatora do metylocykloheksanu
S_{PCP}	– selektywność katalizatora do alkilowych pochodnych cyklopentanu
S_t	– powierzchnia właściwa metodą <i>t</i> -plot
T	– żywice (z ang. <i>Tar</i>)/depozyty węglowe/koks
TEM	– transmisyjna mikroskopia elektronowa (z ang. <i>transmission electron microscopy</i>)
T	– temperatura
T_K	– temperatura krzepnięcia
T_M	– temperatura mętnienia
TOF-SIMS	– spektrometria mas jonów wtórnych z analizą czasu przelotu (z ang. <i>time-of-flight secondary ion mass spectrometry</i>)
TPD	– termoprogramowana desorpcja (z ang. <i>temperature-programmed desorption</i>)
TPD-NH ₃	– termoprogramowana desorpcja amoniaku
TPO	– termoprogramowane utlenianie (z ang. <i>temperature-programmed oxidation</i>)
TPR	– termoprogramowana redukcja (z ang. <i>temperature-programmed reduction</i>)
T_R	– temperatura reakcji
T_W	– temperatura wrzenia
V_C	– całkowita objętość porów
V_{H2}	– objętość zaadsorbowanego wodoru

V_{MEZ}	– objętość mezoporów
V_{MIK}	– objętość mikroporów
W	– ilość amoniaku uwalnianego w zakresie temperatury 180–300 °C będąca miarą kwasowości centrów definiowanych jako centra kwasowe słabe (z ang. <i>weak</i>)
WA	– węglowodory aromatyczne
XPS	– spektroskopia fotoelektronów wybijanych promieniowaniem rentgenowskim (z ang. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
XRD	– dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (z ang. <i>X-ray diffraction</i>)
XRF	– fluorescencja rentgenowska (z ang. <i>X-ray fluorescence</i>)
ζ	– współczynnik fragmentacji

1. Wprowadzenie

Konwersja węglowodorów odgrywa kluczową rolę w przemyśle chemicznym. W większości procesów jest prowadzona na heterogenicznych katalizatorach monofunkcyjnych, charakteryzujących się obecnością centrów kwasowych lub centrów metalicznych, oraz na katalizatorach dwufunkcyjnych, zawierających zarówno centra kwasowe, jak i metaliczne. W praktyce największe zastosowanie znalazły katalizatory zawierające zdyspergowane metale przejściowe (Mo, Co, Ni, W, Fe, Pd, Pt) na tlenkowych nośnikach, takich jak tlenek glinu, krzemionka, glinokrzemiany amorficzne i krystaliczne.

Katalizatory niklowe ze względów ekonomicznych (stosunkowo niska cena niklu i jego dostępność) są interesującą alternatywą dla katalizatorów zawierających metale szlachetne. Są one stosowane w syntezie organicznej, utwardzaniu tłuszczów oraz w wielu innych procesach przemysłowych, w tym petrochemicznych i rafineryjnych [241]. W przeróbce ropy naftowej metaliczne katalizatory niklowe przeznaczone są, ze względu na dużą podatność niklu na zatrucia (silna adsorpcja H_2S [22]), do przemiany surowca po procesie głębokiego odsiarczenia i odazotowania.

Katalizatory bimetaliczne, w porównaniu do monometalicznych, wykazują większą aktywność, selektywność i stabilność, są również bardziej odporne na zatrucie [11, 18, 50, 53, 70, 140].

Aktywnym promotorem wielu katalizatorów jest ruten [37, 50, 105, 119, 237, 260, 275]. Charakteryzuje się on, w porównaniu do innych metali szlachetnych, większą odpornością na zatrucie związkami siarki [140, 237, 275]. Duża aktywność uwodorniająca Ru wynika z niewielkiego ciepła adsorpcji H_2 [138], a duża odporność na zatrucie jest przypisywana małej gęstości lokalnej niezajętych stanów na poziomie Fermiego [13, 69].

Odkryte w latach 80. minionego wieku właściwości katalityczne zeolitu ZSM-5 (MFI) wynikające z kształtoselektywności spowodowały, że był on intensywnie badany w reakcjach takich jak MTG (*methanol-to-gasoline*), izomeryzacja ksylenów do *p*-ksylenu, selektywny hydrokraking. Zeolit ten ma dwa rodzaje przecinających się kanałów zbudowanych z dziesięcioczłonowych pierścieni (ze względu na liczbę atomów tlenu) o przekroju eliptycznym; kanały proste równoległe do kierunku [010] o średnicy $0,53 \times 0,56$ oraz kanały sinusoidalne równoległe do kierunku [100] o średnicy $0,51 \times 0,55$ nm. Zastosowanie zeolitu ZSM-5 (podobnie jak innych zeolitów)

w warunkach przemysłowych wymaga jego uformowania w celu nadania odpowiedniego kształtu, granulacji i wytrzymałości mechanicznej. W procesie formowania używa się substancji wiążącej – lepiszcza – w ilości od 20 do 90% mas. Najczęściej jako lepiszcze stosuje się tlenki glinu, krzemu lub naturalne glinokrzemiany.

Badania wpływu metody preparatyki katalizatorów na ich właściwości fizykochemiczne i katalityczne są przedmiotem wielu prac, ponieważ nawet nieznaczne różnice w preparatyce na każdym z jej etapów (uwzględniając suszenie, kalcynację, redukcję czy też aktywację) znajdują swoje odbicie we właściwościach katalizatorów [61, 81, 83, 84, 210–213, 222].

Niniejsza monografia stanowi podsumowanie kilkunastoletnich badań autorki nad katalizatorami niklowymi i rutenowo-niklowymi zawierającymi w swym składzie zeolit ZSM-5.

Bliska współpraca z przemysłem rafineryjnym skierowała uwagę autorki na badania układów $\text{Ni/ZSM-5+Al}_2\text{O}_3$ w reakcji selektywnego hydrokrakingu węglowodorów parafinowych o łańcuchu normalnym (oraz ich monometylowych izomerów) prowadzącej do poprawy właściwości niskotemperaturowych frakcji wrzających w zakresie temperatury wrzenia oleju napędowego [88, 91, 92]. Ówczesne doniesienia literaturowe wskazywały na możliwość zastosowania takich katalizatorów w procesach uszlachetniania głównie bazowych olejów smarowych [55, 103, 106, 196, 209, 242, 243, 266, 268, 277]. Poprawa właściwości niskotemperaturowych frakcji oleju napędowego [44, 57, 111, 117, 269] nabrała znaczenia po wprowadzeniu, jako komponenta oleju napędowego, frakcji z procesu hydrokrakingu, która zawiera znaczącą ilość związków o charakterze parafinowo-naftenowym [267]. W badaniach katalizatorów autorka uwzględniła m.in. wpływ sposobu łączenia składników nośnika oraz metody wprowadzania metalu aktywnego, które decydują, pośrednio lub bezpośrednio, o właściwościach fizykochemicznych katalizatora, takich jak dyspersja, dystrybucja i wielkość krystalitów metalu, kwasowość, a także wpływają na oddziaływania metal–nośnik.

Wprowadzone w latach 90. ograniczenia w zawartości węglowodorów aromatycznych we frakcjach paliwowych [275] ukierunkowały dalsze zainteresowania autorki na badaniach tych układów w selektywnym usuwaniu benzenu z frakcji benzynowej oraz uwodornieniu węglowodorów aromatycznych we frakcji oleju napędowego, których zawartość znacznie zwiększyła się po wprowadzeniu jako komponenta frakcji LCO (*light cycle oil*) z procesu krakingu katalitycznego [49, 272]. Cel ten realizowano poprzez modyfikację funkcji uwodorniającej katalizatorów, zmieniając warunki preparatyki katalizatorów niklowych oraz optymalizując ilość niklu i rutenu.

Katalizatory selektywnego hydrokrakingu o podwyższonej funkcji uwodorniającej stworzyły możliwość równoczesnej konwersji węglowodorów *n*-parafinowych oraz policyklicznych węglowodorów aromatycznych, co jest bardzo interesujące z punktu widzenia wprowadzenia nowych rozwiązań technologicznych przy produkcji oleju napędowego. Dwie przeciwstawne termodynamicznie reakcje (hydrokraking – reakcja endotermiczna, uwodornienie – reakcja egzotermiczna) wymagają doboru optymalnej

temperatury reakcji pozwalającej na otrzymanie akceptowalnych ilości produktów. W dostępnych informacjach literaturowych brak jest wyników badań układów $\text{RuNi}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM-5}$ w odniesieniu do ich właściwości fizykochemicznych i powiązania z aktywnością w równolegle przebiegających reakcjach krakingu i uwodornienia węglowodorów aromatycznych.

W niniejszej monografii przedstawiono wyniki badań własnych autorki nad właściwościami fizykochemicznymi zeolitów, układów dwuskładnikowych $\text{ZSM-5}+\text{Al}_2\text{O}_3$ oraz katalizatorów niklowych i rutenowo-niklowych zawierających jako nośnik układ dwuskładnikowy w powiązaniu ze składem chemicznym, sposobem ich otrzymywania i aktywnością w reakcji krakingu, uwodornienia węglowodorów aromatycznych oraz aktywnością w równolegle przebiegających reakcjach krakingu i uwodornienia.

Prezentowane wyniki pozwalają na poszerzenie wiedzy w zakresie wpływu:

- sposobu łączenia zeolitu z wodorotlenkiem glinu na teksturę i właściwości kwasowe układów $\text{ZSM-5}+\text{Al}_2\text{O}_3$,
- metody preparatyki katalizatorów niklowych na oddziaływania metal–nośnik i ich właściwości krakujące,
- stosunku liczby centrów metalicznych do liczby centrów kwasowych na selektywność katalizatorów niklowych w reakcji uwodornienia toluenu,
- warunków obróbki termicznej i sposobu wprowadzania niklu na oddziaływania metal–nośnik oraz aktywność katalizatorów w reakcji uwodornienia 1-metylonafталenu,
- ilości rutenu i rodzaju prekursora rutenu oraz sposobu preparatyki katalizatorów niklowych na oddziaływania metal–metal (Ru-Ni) i metal–nośnik oraz ich właściwości uwodorniające,
- ilości rutenu, sposobu preparatyki katalizatorów niklowych oraz temperatury reakcji na aktywność katalizatorów rutenowo-niklowych w równolegle przebiegających reakcjach krakingu węglowodorów *n*-parafinowych i uwodornienia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych,
- składu chemicznego i właściwości fizykochemicznych katalizatorów niklowych oraz rutenowo-niklowych na charakter depozytów węglowych.

Badania prowadzone były w Instytucie Chemii i Technologii Nafty i Węgla (1991–2005) oraz w Zakładzie Chemii i Technologii Paliw (2005–2009) na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Część badań realizowana była we współpracy z ośrodkami krajowymi: Instytutem Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej, Instytutem Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu, Uniwersytetem Jagiellońskim w Krakowie, Uniwersytetem im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Instytutem Technologii Nafty w Krakowie oraz Instytutem Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie. Fragment pracy dotyczący wpływu rutenu (ilość i rodzaj prekursora) na właściwości fizykochemiczne i powierzchniowe, aktywność oraz zakoksovowanie katalizatorów $\text{RuNi}/\text{ZSM-5}+\text{Al}_2\text{O}_3$ wykonano w ra-

mach grantu habilitacyjnego finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (N205 066 31/3012).

Odnośniki literaturowe prac własnych autorki cytowanych w monografii wyróżniono pogrubioną czcionką, co ma ułatwić Czytelnikowi odróżnienie prac autorstwa Aleksandry Masalskiej (i wsp.) od prac innych autorów.

2. Cel i zakres pracy

Celem prowadzonych badań było określenie wpływu:

- sposobu wymiany jonowej w zeolicie Na-ZSM-5 na formę wodorową oraz niklową i metody łączenia zeolitu Ni,H-ZSM-5 z wodorotlenkiem glinu,
- modyfikacji właściwości kwasowych katalizatorów niklowych poprzez zmianę:
 - składu chemicznego (ilość zeolitu, stopień wymiany jonowej w zeolicie, ilość niklu),
 - metody preparatyki (sposób łączenia zeolitu z wodorotlenkiem glinu oraz sposób wprowadzenia niklu),
- modyfikacji właściwości uwodorniających katalizatorów przez zmianę:
 - metody wprowadzenia niklu i warunków kalcynacji,
 - zawartości niklu oraz wprowadzenie i zmianę ilości rutenu,

na właściwości fizykochemiczne i katalityczne zeolitów, układów dwuskładnikowych Ni,H-ZSM-5+Al₂O₃ oraz katalizatorów.

Badania katalizatorów bimetalicznych uwzględniały określenie wpływu metody preparatyki katalizatorów niklowych, ilości i rodzaju prekursora rutenu na oddziaływanie metal–metal (Ru–Ni) i metal–nośnik.

W celu scharakteryzowania właściwości powierzchniowych układów katalitycznych zastosowano następujące techniki: chemisorpcję wodoru, dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego (XRD), elektronową mikroskopię transmisyjną (TEM), emisyjną spektrometrię plazmową (ICP), fluorescencję rentgenowską (XRF), skaningową mikroskopię elektronową (SEM) i mikroanalizę rentgenowską, sorpcję azotu i benzenu, spektrometrię mas jonów wtórnych z analizą czasu przelotu (TOF-SIMS), spektroskopię fotoelektronów wybijanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS), spektroskopię jądrowego rezonansu magnetycznego (MAS NMR), spektroskopię w podczerwieni (IR), termoprogramowaną desorpcję (TPD), termoprogramowaną redukcję (TPR).

Aktywność katalizatorów określano w reakcji krakingu i/lub uwodornienia związków modelowych (*n*-heksan, toluen, 1-metylnaftalen) oraz w procesie krakingu i/lub uwodornienia surowców rzeczywistych (olej parafinowy, frakcja oleju napędowego). Doświadczenia prowadzono pod ciśnieniem normalnym (*n*-heksan, 1-metylnaftalen) oraz w warunkach zbliżonych do technologicznych ($p = 3,5\text{--}7,0$ MPa; $\text{H}_2:\text{CH} = 350\text{--}500$ Nm³/m³; LSHV = 2,0–3,0 h^{–1}; olej parafinowy, 1-metylnaftalen, frakcja

oleju napędowego). Miarą aktywności katalizatorów w reakcji selektywnego hydrokrykingu była konwersja *n*-heksanu oraz stopień odparafinowania frakcji oleju napędowego określany na podstawie właściwości niskotemperaturowych produktu (temperatura mętnienia, krzepnięcia, blokady zimnego filtra). Miarą właściwości uwodorniających była konwersja toluenu, 1-metylnaftalenu oraz stopień odaromatyzowania frakcji oleju napędowego określany na podstawie zawartości węglowodorów aromatycznych (IR, HPLC).

Celem pracy było także określenie wpływu modyfikacji funkcji uwodorniającej katalizatorów na ilość i charakter depozytów węglowych (TPO).

Aby ułatwić Czytelnikowi lekturę pracy, w końcowej części pracy zamieszczono zestawienie katalizatorów omawianych w poszczególnych rozdziałach (z podaniem kodu, składu, metody preparatyki *etc.*).

3. Właściwości fizykochemiczne i katalityczne modyfikowanego zeolitu ZSM-5 oraz układu dwuskładnikowego ZSM-5+Al₂O₃

3.1. Właściwości fizykochemiczne zeolitów H-ZSM-5, Ni,H-ZSM-5 oraz układów Ni,H-ZSM-5+Al₂O₃

Zeolity zazwyczaj syntezowane są w formie sodowej, która w procesach wymagających obecności centrów kwasowych jest katalitycznie nieaktywna. Właściwości katalityczne wykazują zeolity w formie wodorowej (monofunkcyjne kwaśne katalizatory) lub zawierającej dodatkowo kationy metali przejściowych (katalizatory dwufunkcyjne).

Wymiana jonowa w sodowej formie zeolitu Na-ZSM-5 na formę wodorową, w przeciwieństwie do zeolitów X oraz Y (których struktura wykazuje niską odporność na działanie kwasów), może być prowadzona bezpośrednio przez obróbkę kwasami. Jednak badania prowadzone przez Inui i wsp. [116] wykazały, że wymiana jonowa w zeolicie Na-ZSM-5 z zastosowaniem kwasów HCl, HNO₃, H₂SO₄ (roztwory 1–2 M) prowadzi do niewielkiej dealuminacji (< 10%). W porównaniu do zeolitu H-ZSM-5 otrzymanego z zastosowaniem 2 M HCl, zeolit otrzymany z użyciem 2 M NH₄Cl charakteryzuje się nieco wyższą kwasowością (o 0,08 mmol NH₃/g) przy jednocześnie niższym stopniu wymiany jonów Na⁺ na H⁺.

Metale wprowadzane są do zeolitów najczęściej metodą wymiany jonowej bądź impregnacji; mogą być również dodawane na etapie syntezy zeolitu [251].

Wymiana jonowa może być realizowana w sposób konwencjonalny w fazie ciekłej lub w fazie stałej. Stopień wymiany jonowej w fazie ciekłej jest ograniczony przez równowagę termodynamiczną. Aby osiągnąć wysoki stopień wymiany, wymagane jest wielokrotne powtórzenie wymiany (najczęściej od dwóch do pięciu razy) wraz z pośrednią kalcynacją, która ułatwia migrację kationów do miejsc jonomiennych zeolitu. Podczas wymiany w fazie ciekłej mogą występować ograniczenia steryczne wynikające z obecności w roztworze hydratów jonów metali. Stopień wymiany jonowej zależy nie tylko od warunków prowadzenia procesu (temperatura, pH, czas wymiany i jej krotność), ale także od rodzaju wprowadzane-

go metalu (efektywny promień jonu metalu, jego elektroujemność oraz częściowy ładunek tlenu w odpowiednim tlenku, $O^{\delta-}$). Gervasini [82], podobnie jak Lucas i wsp. [160], stwierdziła, że jony Ni^{2+} , pomimo mniejszej efektywnej średnicy, penetrują kanały zeolitu ZSM-5 w znacznie mniejszym stopniu niż jony Cu^{2+} . Powodem tego jest utrudniona stabilizacja jonów niklu w sieci zeolitu. Częściowy ładunek tlenu $O^{\delta-}$ w tlenku niklu jest większy niż $O^{\delta-}$ w tetraedrze AlO_4 , natomiast częściowy ładunek tlenu $O^{\delta-}$ w tlenku miedzi i w tetraedrze AlO_4 jest zbliżony.

Wymiana jonowa w fazie stałej pozwala uniknąć niedogodności, które występują podczas procesu realizowanego w fazie ciekłej; główną korzyścią jest osiągnięcie w jednym etapie dużo większego stopnia wymiany jonowej [101, 102, 135].

W większości przypadków oddziaływania metal–nośnik w zeolitach otrzymanych metodami wymiany jonowej są silne, dzięki czemu można uzyskać dużą dyspersję metalu. Ze względu jednak na pojemność jonowymienną zeolitu metody te stosuje się w preparatyce zeolitów o małej zawartości metali.

Podczas zastosowania impregnacji jako metody wprowadzania metalu do zeolitów oddziaływania metal–nośnik są słabsze. W efekcie otrzymuje się katalizatory zawierające na powierzchni duże krystality metali [135]. Hoang i wsp. [108], preparując katalizatory Ni/H-ZSM-5 metodą impregnacji roztworem azotan(V) niklu(II) stwierdzili, że istotne znaczenie ma pH roztworu. Podczas impregnacji roztworem o pH równym 1,8 zachodzi wymiana jonów Ni^{2+} z centrami kwasowymi Brønsteda usytuowanymi w kanałach zeolitu, zaś przy pH 4,8 nikiel osadza się głównie na powierzchni zewnętrznej zeolitu.

Końcowa lokalizacja metalu w układach metal/zeolit w istotny sposób zależy od warunków kalcynacji i redukcji. Jentys i wsp. [124] stwierdzili, że redukcja Ni-ZSM-5 (wymiana w fazie stałej) w 300 °C prowadzi do powstawania małych klasterów metalu ulokowanych wewnątrz porów zeolitu, podczas gdy redukcja w 500 °C sprzyja tworzeniu się dużych klasterów, które są usytuowane na zewnątrz kanałów zeolitu. Małe klasterki metali sprzyjają przebiegowi reakcji izomeryzacji, duże zaś reakcji kringu.

Zeolity otrzymywane są w postaci proszkowej. Zastosowanie ich w warunkach przemysłowych (reaktory ze złożem stałym, ruchomym czy też fluidalnym) wymaga uformowania w celu nadania im odpowiedniego kształtu, granulacji i wytrzymałości mechanicznej. Aby wyprodukować katalizatory zeolitowe w formie wytlóczek, tabletek lub granulek w procesie formowania stosuje się substancję wiążącą – lepiszcze w ilości od 20 do 90% mas. Nawet w przypadku gdy lepiszcze jest katalitycznie nieaktywne, oddziaływania pomiędzy lepiszczem a zeolitem mogą w znacznym stopniu wpłynąć na strukturę porowatą oraz kwasowość, a w konsekwencji na właściwości katalityczne produktu końcowego. Obecność lepiszcza, na skutek preferencyjnego odkładania się na nim prekursorów koksu, może również zwiększyć stabilność katalizatorów [56]. Aktywność, selektywność i stabilność katalityczna układów

metal/zeolit+lepiszcze w określonej reakcji zależy nie tylko od ilości [28, 129, 298] i typu zastosowanej substancji wiążącej [46, 64, 246], ale również od rodzaju zeolitu [65, 159, 162] i metalu aktywnego [161, 256]. Jako substancje wiążące najczęściej stosuje się tlenki glinu, tlenki krzemu lub naturalne glinokrzemiany.

Wpływ lepiszcza na właściwości fizykochemiczne i aktywność układów zawierających zeolit ZSM-5 badano w wielu pracach [28, 46, 64, 65, 159, 162, 246, 298]. Badania struktury porowatej wykazały [159, 162], że w układach zawierających lepiszcze zwiększa się ilość mezo- i makroporów, których obecność sprzyja szybszej dyfuzji produktów reakcji; w konsekwencji maleje udział niepożądanych reakcji następnych, np. krakingu produktów reakcji izomeryzacji *n*-alkanów. Typ lepiszcza istotnie wpływa na kwasowość zeolitu ZSM-5. Zastosowanie naturalnych glinokrzemianów (o dużej zawartości jonów Na^+) (kaolin [46], montmorylonit [64], bentonit [64, 159, 162]) powoduje zmniejszenie kwasowości zeolitu na skutek wymiany jonowej pomiędzy protonami zeolitu a kationami Na^+ . Do wymiany tej dochodzi podczas kalcynacji układu zeolit/lepiszcze (wymiana jonowa w fazie stałej). Konsekwencją zmiany kwasowości jest zmniejszenie aktywności katalizatorów i zmiana ich selektywności. Takie zależności stwierdzono w badaniach aktywności katalizatorów Pd lub Pt/H-ZSM-5+bentonit (35/65) w reakcji izomeryzacji *n*-butanu [64, 65] oraz *n*-oktanu [159, 162]. Zmianę selektywności katalizatorów autorzy tłumaczą niewielkim, lecz znaczącym zmniejszeniem efektywnej średnicy kanału zeolitu (kation Na^+ jest większy niż H^+), co pociąga za sobą zmniejszenie szybkości dyfuzji cząsteczek o większych średnicach krytycznych. W przypadku stosowania jako lepiszcza naturalnych glinokrzemianów po etapie formowania katalizatora konieczna jest dodatkowa wymiana jonowa (protonowe formy naturalnych glinokrzemianów nie wykazują właściwości wiążących).

W przeciwieństwie do naturalnych glinokrzemianów zastosowanie tlenku glinu jako lepiszcza, w większości przypadków, powoduje zwiększenie kwasowości układu zeolit-lepiszcze. Zjawisko to jest spowodowane migracją glinu z tlenku glinu do zeolitu. Glin w pozycji pozasieciowej (EFAL, *extra framework aluminum*) może być źródłem nowych centrów kwasowych Lewisa [292]. Podczas kalcynacji mogą być również wygenerowane nowe centra kwasowe na skutek podstawienia sieciowego Si^{+4} przez kationy Al^{+3} . Powstałe trójskoordynowane jony Al^{+3} , będące również centrami Lewisa, mogą po przyłączeniu cząsteczki wody stać się centrami Brønsteda. W zależności od metody łączenia zeolitu z tlenkiem glinu centra kwasowe powstają na powierzchni zewnętrznej kryształów zeolitu [46] bądź wewnątrz jego struktury porowatej [265]. Modyfikacja właściwości kwasowych może również być następstwem występowania efektu synergetycznego pomiędzy glinem pozasieciowym (EFAL) a centrami kwasowymi Brønsteda, co w konsekwencji prowadzi do zwiększenia mocy centrów kwasowych [162].

Badania własne autorki dotyczyły zeolitu H-ZSM-5, Ni,H-ZSM-5 oraz układów Ni,H-ZSM-5+ Al_2O_3 zawierających 50% mas. tlenku glinu. Badane próbki zestawiono

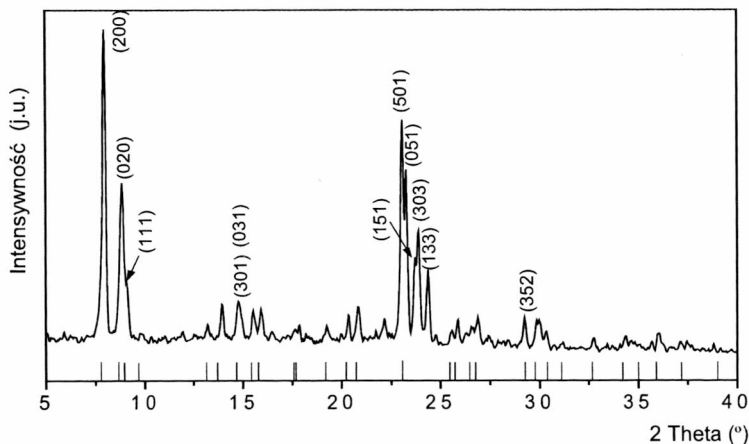
w tabeli 3.1. Zeolit Na-ZSM-5 o stosunku molowym $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 35$ i zawartości 1,75% mas. Na otrzymano z Instytutu Chemii Przemysłowej w Warszawie [54]. Wymianę w zeolicie Na-ZSM-5 na formę wodorową, która w dalszym tekście będzie określana jako H^+ , wykonano dwukrotnie z zastosowaniem 1 M NH_4Cl (HZ_S) lub 0,5 M HCl (HZ_K). Zeolity Ni,H-ZSM-5 (NiZ_S ; NiZ_K) otrzymano przez dwukrotną wymianę H-ZSM-5 z 0,5 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Każdy etap wymiany prowadzono w temperaturze 90 °C przez 2 h.

Tabela 3.1. Zestawienie badanych próbek [179]

Table 3.1. Catalysts under the study [179]

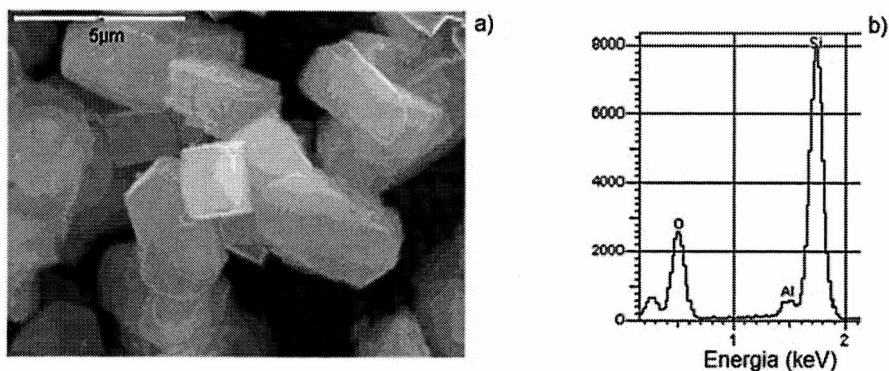
Kod	Skład	Wymiana Na^+ na H^+ w zeolicie z użyciem	Sposób łączenia zeolitu z wodorotlenkiem glinu
NaZ	Na-ZSM-5	–	–
HZ_S	H-ZSM-5	NH_4Cl	–
HZ_K	H-ZSM-5	HCl	–
NiZ_S	Ni,H-ZSM-5	NH_4Cl	–
NiZ_K	Ni,H-ZSM-5	HCl	–
$(\text{NiZ}_\text{S}+\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{E}$	$(\text{Ni,H-ZSM-5}+\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{E}$	NH_4Cl	Łączenie past – E*
$(\text{NiZ}_\text{S}+\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{A}$	$(\text{Ni,H-ZSM-5}+\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{A}$	NH_4Cl	Mieszanie proszków – A**
$(\text{NiZ}_\text{K}+\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{A}$	$(\text{Ni,H-ZSM-5}+\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{A}$	HCl	Mieszanie proszków – A

* Metoda E – mieszanie dwóch oddzielnie przygotowanych past: zeolitu Ni,H-ZSM-5 z 1% HNO_3 oraz peptyzatu wodorotlenku glinu (otrzymanego z użyciem 1% HNO_3). ** Metoda A – proszki wodorotlenku glinu i zeolitu mieszano w roztworze wodnym przez 4 h, następnie suszono i formowano stosując 1% HNO_3 .

Rys. 3.1. Dyfraktogram XRD zeolitu NiZ_S [179]Fig. 3.1. XRD pattern of NiZ_S zeolite [179]

Dyfraktogramy XRD zeolitów ZSM-5 przed i po wymianach jonowych były identyczne. Przykładowy dyfraktogram zeolitu NiZ_5 wraz z dołączonymi liniami dyfrakcji z krystalograficznej bazy danych JCPDF No. 37-0359 (rys. 3.1) pokazuje dobrze wykrystalizowany materiał odpowiadający strukturze zeolitu ZSM-5 [280].

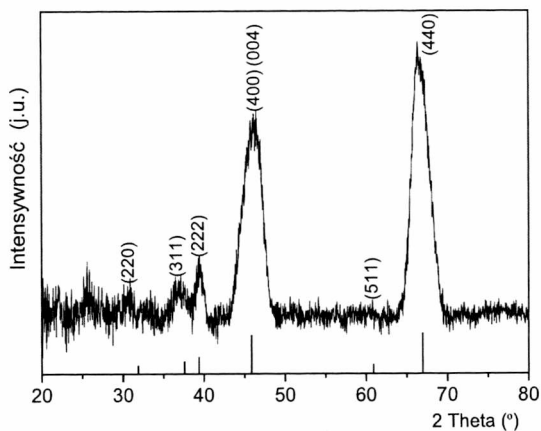
Morfologię zeolitu NiZ_5 (SEM) oraz widma promieniowania rentgenowskiego przedstawiono na rysunku 3.2. Średnie rozmiary dominujących w preparacie ziaren wynosiły ok. $5\mu\text{m}$. Stwierdzono następujący skład: 31,4% at. krzemu, 1,8% at. glinu oraz 66,8% at. tlenu ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 35$).



Rys. 3.2. Zeolit NiZ_5 : obraz SEM ($\times 10000$) (a) oraz widmo promieniowania rentgenowskiego (20 kV)(b) [179]
 Fig. 3.2. NiZ_5 zeolite: SEM micrograph ($\times 10000$) (a) and X-ray spectrum (20 kV)(b) [179]

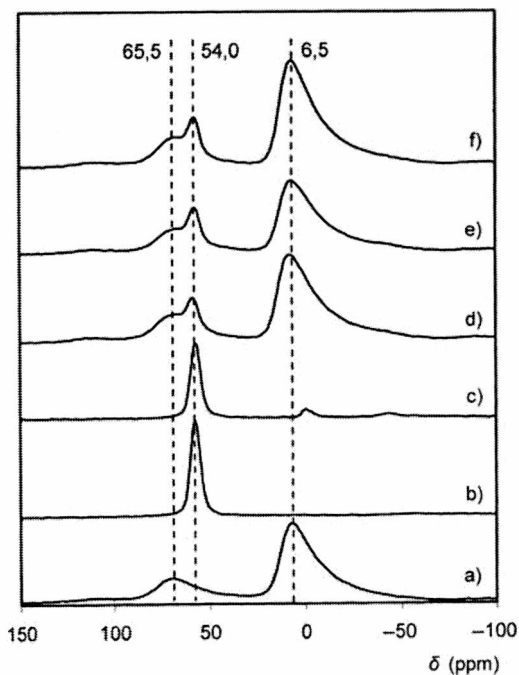
Układy $\text{Ni,H-ZSM-5+Al}_2\text{O}_3$ (1:1), zawierające 50% mas. tlenku glinu otrzymywano metodą „łączenia past” zeolitu z wodorotlenkiem glinu (metoda E) lub „mieszania proszków” (metoda A), a następnie obróbkę termiczną z końcową temperaturą kalcynacji wynoszącą 480°C (3 h).

Hydrożel wodorotlenku glinu preparowano metodą strącania przy $\text{pH} = 9$ (70°C), stosując glinian sodu oraz kwas azotowy. Końcową wartość $\text{pH} = 7$ hydrożelu uzyskano poprzez dodatkowe wprowadzenie kwasu azotowego. Następnie hydrożel odsączano, przemywano do zaniku jonów NO_3^- i suszono. Badania XRD tlenku glinu (rys. 3.3) otrzymanego przez kalcynację tak otrzymanego hydrożelu (temperatura końcowa kalcynacji 480°C ; 3 h) wykazały, że ma on strukturę krystaliczną tlenku glinu typu γ (JCPDF No. 10-0425). Średni rozmiar krystalitów, obliczony na podstawie szerokości refleksu przy 2θ równym 67° , wynosił ok. 2 nm.



Rys. 3.3. Dyfraktogram XRD tlenku glinu

Fig. 3.3. XRD pattern of alumina

Rys. 3.4. Widma rezonansowe ^{27}Al MAS NMR dla: Al_2O_3 (a), NiZ_S (b), NiZ_K (c), $(\text{NiZ}_\text{S}+\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{E}$ (d), $(\text{NiZ}_\text{S}+\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{A}$ (e), $(\text{NiZ}_\text{K}+\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{A}$ (f)Fig. 3.4. ^{27}Al MAS NMR spectra for: Al_2O_3 (a), NiZ_S (b), NiZ_K (c), $(\text{NiZ}_\text{S}+\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{E}$ (d), $(\text{NiZ}_\text{S}+\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{A}$ (e), $(\text{NiZ}_\text{K}+\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{A}$ (f)

Widma ^{27}Al MAS NMR tlenku glinu, zeolitów oraz układów zeolit+ Al_2O_3 przedstawiono na rysunku 3.4. Na widmie tlenku glinu widoczne są dwa sygnały rezonansowe

przy 65,5 i 6,5 ppm odpowiadające glinowi występującemu odpowiednio w strukturze tetra- i oktaedrycznej [145, 297]. Sygnał przy 54 ppm obserwowany na widmach zeolitów jest związany z występowaniem glinu w sieciowej pozycji tetraedrycznej (FAL, *framework aluminium*) [121, 130]. W przeciwieństwie do zeolitu NiZ_S , którego forma wodorowa otrzymana była z użyciem soli NH_4Cl , na widmie zeolitu NiZ_K , wymienianego za pomocą kwasu HCl , stwierdzono obecność niewielkiego sygnału (1,5%) przy 0 ppm, który jest charakterystyczny dla glinu występującego w pozycji pozasieciowej (EFAL) [60, 71].

Widma rezonansowe układów zeolit+ Al_2O_3 charakteryzują się obecnością sygnałów pochodzących od glinu usytuowanego w pozycji oktaedrycznej w tlenku glinu (6,5 ppm) oraz nakładających się sygnałów od glinu występującego w pozycji tetraedrycznej w tlenku glinu (65,5 ppm) i w zeolicie ZSM-5 (54,0 ppm). Udziały glinu przy 54 ppm w mieszanych układach otrzymane przez odjęcie nakładających się sygnałów pochodzących od tlenku glinu przy 65,5 ppm zestawiono w tabeli 3.2. Pole powierzchni sygnału przy 65,5 ppm obliczano na podstawie wielkości sygnału przy 6,5 ppm uwzględniając, że stosunek pola pod sygnałem przy 6,5 ppm ($S_{6,5\text{ppm}}$) do pola przy 65,5 ppm ($S_{65,5\text{ppm}}$) w tlenku glinu wynosił 2,75. Jak wynika z tabeli 3.2, w nośniku otrzymanym przez mieszanie proszków, tj. $(\text{NiZ}_S+\text{Al}_2\text{O}_3)_A$, więcej glinu występuje w pozycjach sieciowych zeolitu (większa $S_{54\text{ppm}}$) niż w nośniku otrzymanym metodą łączenia past, tj. $(\text{NiZ}_S+\text{Al}_2\text{O}_3)_E$. Jest to spowodowane większą migracją glinu z tlenku glinu do sieci zeolitu zachodzącą podczas kalcynacji układu o „lepszym wymieszaniu” składników. Podobny efekt, to jest migrację glinu podczas preparatyki, stwierdzili Fougerit i wsp. [74] dla układów zawierających mordenit, Shen i wsp. [264] podczas postsyntezy aluminacji materiałów mezoporowatych MCM-41 oraz Zang [298] przy otrzymywaniu układów zawierających zeolit ZSM-5. Należy zwrócić uwagę na fakt, że przy zastosowaniu tej samej metody łączenia zeolitu z wodorotlenkiem glinu, w układzie zawierającym zeolit NiZ_K (forma H^+ – wymiana z HCl) ilość glinu „sieciowego” jest mniejsza niż w układzie zawierającym NiZ_S (forma H^+ – wymiana z NH_4Cl), ponieważ już sama obróbka zeolitu z użyciem HCl doprowadziła do wyjścia glinu z sieci (dealuminacji).

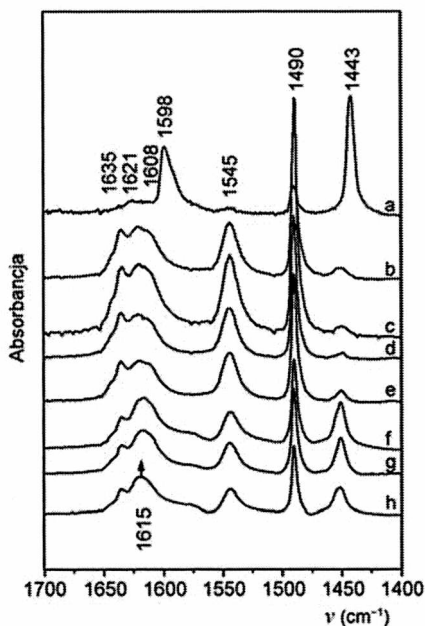
Tabela 3.2. Wpływ metody preparatyki układu zeolit+ Al_2O_3 na pole powierzchni sygnału NMR odpowiadające przesunięciu chemicznemu dla ^{27}Al

Table 3.2. Effect of the preparation method of the zeolit+ Al_2O_3 system on the NMR signal area corresponding to the chemical shift for ^{27}Al

Kod	Pole powierzchni sygnału (j.u.)			$S_{6,5\text{ppm}}/S_{65,5\text{ppm}}$
	6,5 ppm	65,5 ppm	54 ppm	
Al_2O_3	9,89	3,60	–	2,75
$(\text{NiZ}_S+\text{Al}_2\text{O}_3)_E$	11,0	4,00 ^a	0,41 ^b	2,75
$(\text{NiZ}_S+\text{Al}_2\text{O}_3)_A$	9,45	3,43 ^a	0,81 ^b	2,75
$(\text{NiZ}_K+\text{Al}_2\text{O}_3)_A$	11,3	4,12 ^a	0,55 ^b	2,75

^a $S_{65,5\text{ppm}}$ obliczono jako $S_{6,5\text{ppm}}/2,75$, ^b $S_{54\text{ppm}}$ – pole powierzchni sygnału w zakresie przesunięcia chemicznego 100–30 ppm pomniejszone o $S_{65,5\text{ppm}}$.

Kwasowość badanych próbek charakteryzowano metodą adsorpcji pirydyny (IR-Py), która pozwoliła na określenie liczby centrów kwasowych Brønsteda (B) i Lewisa (L), oraz metodą termoprogramowanej desorpcji amoniaku (TPD-NH₃) umożliwiającą określenie rozkładu centrów kwasowych o różnej mocy (B+L). Widma pirydyny przedstawiono na rysunkach 3.5–3.7, zaś przykładowe krzywe desorpcji amoniaku na rysunku 3.8.



Rys. 3.5. Widma IR pirydyny po adsorpcji i desorpcji w 170 °C: NaZ (a), HZ_S (b), HZ_K (c), NiZ_S (d), NiZ_K (e), (NiZ_S+Al₂O₃)_E (f), (NiZ_S+Al₂O₃)_A (g), (NiZ_K+Al₂O₃)_A (h) [184]

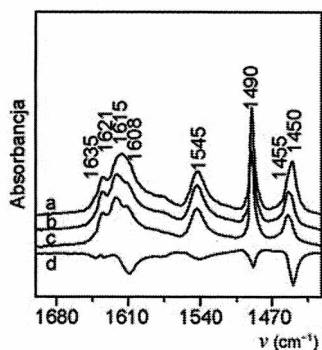
Fig. 3.5. IR spectra of pyridine after adsorption and desorption at 170 °C: NaZ (a), HZ_S (b), HZ_K (c), NiZ_S (d), NiZ_K (e), (NiZ_S+Al₂O₃)_E (f), (NiZ_S+Al₂O₃)_A (g), (NiZ_K+Al₂O₃)_A (h) [184]

Widmo IR-Py otrzymane dla Na-ZSM-5 (rys. 3.5 widmo a) zawiera pasma pochodzące od pirydyny związanej z jonami Na⁺: 1443 i 1598 cm⁻¹ oraz słabe pasma jonu pirydyniowego przy 1545 cm⁻¹ wskazujące na obecność małej liczby centrów kwasowych Brønsteda (B) (powstałe prawdopodobnie w wyniku hydrolizy). Wymiana jonów Na⁺ na H⁺ (widma b, c) powoduje powstanie centrów kwasowych B (pasma jonu pirydyniowego 1545, 1635 cm⁻¹) oraz małej liczby centrów kwasowych L (1455 cm⁻¹ i 1610–1630 cm⁻¹).

Częściowa wymiana jonów H⁺ na Ni²⁺ powoduje zmniejszenie intensywności pasma 1545 cm⁻¹ (spadek kwasowości Brønsteda) (widma d, e), przy czym jest ono większe w przypadku zeolitu, którego formę H⁺ otrzymano stosując HCl. W porównaniu do intensywności pasm odpowiednich zeolitów, w układach Ni,H-ZSM-5+Al₂O₃ (1:1) (widma f, g, h) obserwuje się zmniejszenie intensywności pasm jonu pirydyniowego 1545 cm⁻¹, ponieważ następuje „rozcieńczenie” zeolitu materiałem zawierają-

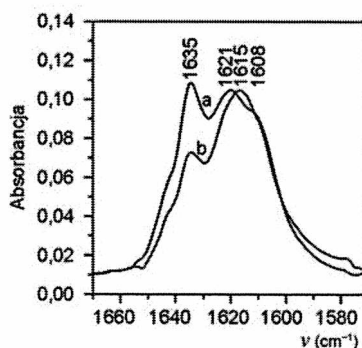
cym głównie centra Lewisa. Efektem tego jest zwiększenie intensywności pasm 1615 cm^{-1} oraz pojawienie się nowych centrów Lewisa przy 1452 cm^{-1} .

Informacji na temat względnej mocy kwasowej centrów Lewisa dostarczyły badania desorpcji pirydyny na układzie $(\text{NiZ}_\text{S}+\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{E}$ w zakresie drgań $1610\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ (rys. 3.6). Widma po desorpcji pirydyny otrzymane w $300\text{ }^\circ\text{C}$ (widmo b) i $400\text{ }^\circ\text{C}$ (widmo c) ukazały, że intensywność pasm maleje w następującej kolejności: $1608 > 1615 > 1621\text{ cm}^{-1}$, co jest wyraźnie widoczne na widmie różnicowym (widmo d). Wskazuje to, że pasmo 1621 cm^{-1} pochodzi od centrów L charakteryzujących się najsilniejszymi właściwościami elektronoakceptorowymi, czyli największą mocą kwasową. Porównanie rozkładu mocy centrów w zakresie $1570\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$ dla NiZ_S oraz $(\text{NiZ}_\text{S}+\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{A}$ przedstawiono na rysunku 3.7. Widmo pirydyny zaadsorbowanej na NiZ_S (widmo a) zawiera maksimum przy 1635 cm^{-1} (jony pirydyniowe), pasmo 1621 cm^{-1} oraz słabo wykształcone pasmo 1608 cm^{-1} pirydyny związanej z odpowiednio mocnymi (pozasieciowe atomy glinu lub centra powstałe w wyniku dehydroksylacji) i słabymi centrami Lewisa (jony Ni^{2+}). Na widmie $(\text{NiZ}_\text{S}+\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{A}$ (widmo b), przy częstotliwości pasma adsorbowanej pirydyny 1615 cm^{-1} , stwierdzono pojawienie się nowych centrów L (o średniej mocy kwasowej) oraz zmniejszenie udziału mocnych centrów L (w wyniku „rozcieńczania” kwasowości zeolitu przez Al_2O_3).



Rys. 3.6. Widma IR pirydyny dla $(\text{NiZ}_\text{S}+\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{E}$ po adsorpcji i desorpcji w $170\text{ }^\circ\text{C}$ (a), po desorpcji w $300\text{ }^\circ\text{C}$ (b) oraz w $400\text{ }^\circ\text{C}$ (c), widmo różnicowe c-a (d) [184]

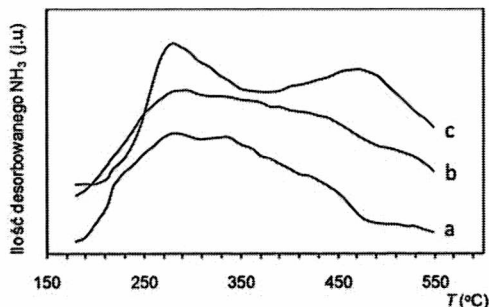
Fig. 3.6. IR spectra of pyridine for $(\text{NiZ}_\text{S}+\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{E}$ after adsorption and desorption at $170\text{ }^\circ\text{C}$ (a), after desorption at $300\text{ }^\circ\text{C}$ (b) and at $400\text{ }^\circ\text{C}$ (c), subtracted spectrum c-a (d) [184]



Rys. 3.7. Widma IR pirydyny po adsorpcji i desorpcji w $170\text{ }^\circ\text{C}$: NiZ_S (a), $(\text{NiZ}_\text{S}+\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{A}$ (b) [184]
Fig. 3.7. IR spectra of pyridine after adsorption and desorption at $170\text{ }^\circ\text{C}$: NiZ_S (a), $(\text{NiZ}_\text{S}+\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{A}$ (b) [184]

Przykładowe krzywe desorpcji TPD- NH_3 otrzymane dla tlenku glinu, układu zeolit+ Al_2O_3 i zeolitu (rys. 3.8) pokazują, że na profilu Al_2O_3 widoczny jest jeden szeroki zakres desorpcji amoniaku, zaś na profilu zeolitu dwa zakresy: niskotemperaturowy z maksimum w temperaturze $279\text{ }^\circ\text{C}$ i wysokotemperaturowy z maksimum w $470\text{ }^\circ\text{C}$

(definiowane często w literaturze jako odpowiednio słabe i silne centra kwasowe). Profile wszystkich układów zeolit+ Al_2O_3 były do siebie podobne i charakteryzowały się występowaniem jednego szerokiego obszaru desorpcji amoniaku, dlatego też dla zróżnicowania mocy centrów kwasowych został on podzielony na trzy zakresy temperatury desorpcji: 180–300 °C, 300–450 °C, 450–550 °C. Ilość amoniaku desorbującego w tych zakresach odpowiada centrom kwasowym, które zdefiniowano, odpowiednio, jako: centra kwasowe słabe (W) o średniej mocy (M) oraz centra kwasowe silne (S).



Rys. 3.8. Profile TPD- NH_3 dla: Al_2O_3 (a), $\text{NiZ}_s+\text{Al}_2\text{O}_3$ (b), NiZ_s (c)

Fig. 3.8. TPD- NH_3 profiles for: Al_2O_3 (a), $\text{NiZ}_s+\text{Al}_2\text{O}_3$ (b), NiZ_s (c)

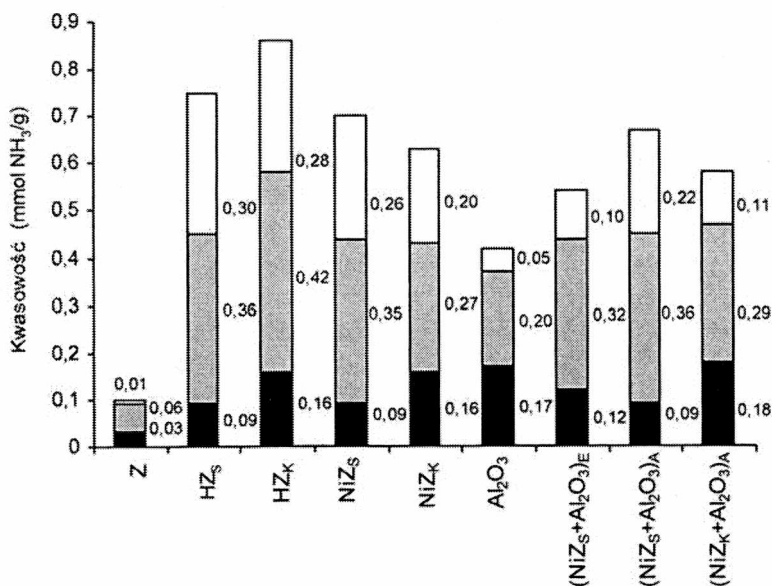
Wyniki badań otrzymane zarówno metodą IR-Py, jak i TPD- NH_3 wskazują, że w przeciwieństwie do wyników opublikowanych przez Inui i wsp. [116], kwasowość całkowita zeolitu HZ_K po wymianie jonowej z HCl jest większa o ok. 0,1 mmol NH_3/g niż zeolitu HZ_S otrzymanego z użyciem azotanu(V) amonu. Większa kwasowość HZ_K jest konsekwencją jego większej kwasowości Brønsteda (tab. 3.3). Jak wynika z rozkładu mocy centrów kwasowych (rys. 3.9) zeolit HZ_K , w porównaniu do HZ_S , charakteryzuje się większą kwasowością centrów definiowanych jako centra słabe (W) oraz średniej mocy (M). Wymiana jonów H^+ na Ni^{2+} powoduje zmniejszenie głównie kwasowości Brønsteda; jest to szczególnie wyraźne w przypadku zeolitu, którego forma wodorowa została otrzymana za pomocą HCl. Rozkład mocy centrów kwasowych wskazuje, że w przypadku NiZ_S zmniejsza się kwasowość centrów definiowanych jako silne (450–550 °C), zaś w przypadku NiZ_K centrów zarówno silnych, jak i średniej mocy (300–550 °C).

W porównaniu do odpowiednich zeolitów, w układach $\text{Ni}, \text{H-ZSM-5}+\text{Al}_2\text{O}_3$ stężenie centrów B maleje o 40–45%, bowiem sam Al_2O_3 nie zawiera centrów B, ma zaś stosunkowo duże stężenie powierzchniowych centrów L. Porównanie próbek $(\text{NiZ}_S+\text{Al}_2\text{O}_3)_A$ oraz $(\text{NiZ}_S+\text{Al}_2\text{O}_3)_E$ wskazuje, że zastosowanie podczas preparatyki metody A, w której wymieszanie zeolitu i tlenku glinu jest bardziej jednorodne, prowadzi do otrzymania nośników o nieco większej kwasowości (w tym kwasowości B) niż metoda łączenia odpowiednich past (E). Układ $(\text{NiZ}_S+\text{Al}_2\text{O}_3)_A$ charakteryzuje się również większym udziałem zarówno centrów kwasowych średniej mocy (M), jak i silnych (S) (tj. uwalniających amoniak powyżej 300 °C – rys. 3.9).

Tabela 3.3. Właściwości kwasowe oraz struktura porowata tlenku glinu, zeolitów
oraz układów zeolit+Al₂O₃ [179, 184]
Table 3.3. Acidity and texture of alumina, zeolites and zeolite+Al₂O₃ systems [179, 184]

Kod	Kwasowość, mmol/g				Powierzchnia właściwa (m ² /g)		Objętość porów (cm ³ /g)			Średnica porów (nm)	
	IR-Py			TPD-NH ₃	S _{BET}	S _t ^a	V _C ^b	V _{MEZ}	V _{MIK} ^a	APD ^c	d _{BJH} ^d
	B	L	Σ								
NaZ	0,034	—	0,034	0,10	322	161	0,20	0,10	0,084	2,2	1,4
HZ _S	0,580	0,100	0,680	0,75	344	155	0,18	0,06	0,080	2,1	1,4
HZ _K	0,680	0,100	0,780	0,86	411	229	0,30	0,22	0,077	3,1	1,4
NiZ _S	0,480	0,070	0,550	0,70	338	171	0,17	0,03	0,074	2,0	7,6
NiZ _K	0,445	0,080	0,525	0,63	359	234	0,33	0,28	0,069	3,6	1,4
Al ₂ O ₃	—	—	—	0,42	252	250	0,61	0,64	0,0	9,6	6,6
(NiZ _S +Al ₂ O ₃) _{obl.} *	—	—	—	0,56	295	210	0,39	0,34	0,037	—	—
(NiZ _S +Al ₂ O ₃) _E	0,275	0,240	0,515	0,54	297	214	0,37	0,30	0,038	4,9	6,5
(NiZ _S +Al ₂ O ₃) _A	0,290	0,250	0,540	0,67	310	252	0,39	0,23	0,036	4,9	4,9
(NiZ _K +Al ₂ O ₃) _{obl.} *	—	—	—	0,53	305	242	0,47	0,46	0,035	—	—
(NiZ _K +Al ₂ O ₃) _A	0,250	0,200	0,450	0,58	291	194	0,31	0,27	0,037	4,4	5,6

* Wielkości teoretyczne obliczone na podstawie udziału komponentów nośnika; ^ametodą *t*-plot, ^bprzy *p/p*₀ = 0,99, ^cśrednia średnica porów, ^dśrednica porów wyznaczona z krzywej desorpcji metodą BJH.



Rys. 3.9. Rozkład mocy centrów kwasowych w zeolitach i układach zeolit+Al₂O₃.

Centra kwasowe uwalniające amoniak w zakresie temperatury
180–300 °C (W) ■, 300–450 °C (M) ■, 450–550 °C (S) □ [179]

Fig. 3.9. Distribution of acid site strength in zeolites and zeolite+Al₂O₃ systems. Acid sites desorbing ammonia at: 180–300 °C (W) ■, 300–450 °C (M) ■, 450–550 °C (S) □ [179]

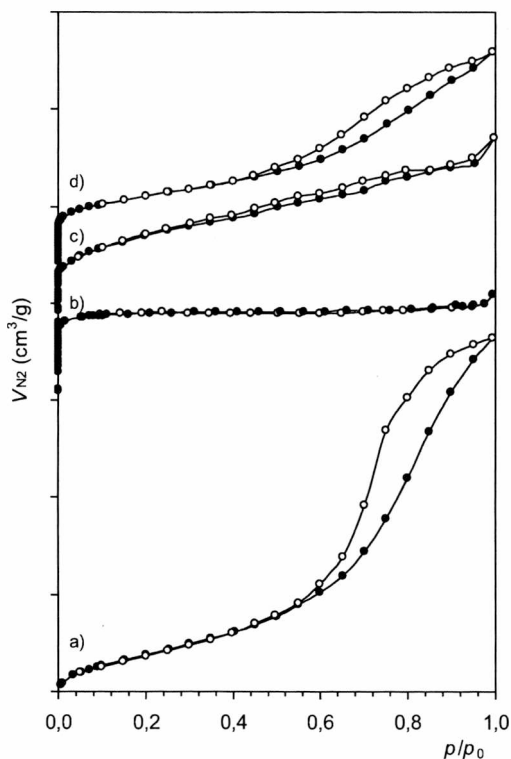
Rezultaty TPD-NH₃ dodatkowo wskazują, że w przeciwieństwie do nośnika otrzymanego metodą łączenia past, tj. (NiZ_S+Al₂O₃)_E, kwasowość (NiZ_S+Al₂O₃)_A jest o 0,11 mmol NH₃/g większa niż kwasowość teoretyczna ((NiZ_S+Al₂O₃)_{obl}) obliczona na podstawie udziału komponentów nośnika. Większa od teoretycznej jest również kwasowość (NiZ_K+Al₂O₃)_A. Wyniki te są zgodne z rezultatami badań ²⁷Al MAS NMR. Podczas kalcynacji układu o „lepszym wymieszaniu” składników zachodzi migracja jonów glinu z tlenku glinu do zeolitu, w wyniku czego powstają dodatkowe centra kwasowe (B+L). Większą kwasowość układu zeolit–tlenek glinu, w porównaniu do teoretycznej, stwierdzili również Choudhary i wsp. [46], którzy badali układy z H-GaMFI (Si/Ga = 39,5), Wu i wsp. [292], którzy zajmowali się układami zawierającymi zeolit ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 5–280) oraz Zang i wsp. [298], którzy analizowali układy z PtSn/Na-ZSM-5 (Si/Al₂O₃ = 120).

Podstawowe parametry strukturalne badanych zeolitów i nośników zestawiono w tabeli 3.3, zaś przykładowe izotermę adsorpcji–desorpcji N₂ na rys. 3.10. Dla NiZ_S uzyskano, wg klasyfikacji IUPAC, izotermę typu I, która jest charakterystyczna dla materiałów mikroporowatych. Przebieg izotermę dla NiZ_K jest inny; obserwuje się zwiększanie ilości adsorbowanego N₂ wraz ze wzrostem p/p_0 oraz obecność niewielkiej pętli histerezy. W przypadku tlenku glinu uzyskano izotermę typu IV, która cechuje się obecnością pętli histerezy związanej z kondensacją kapilarną w mezoporach. Przebieg izoterm otrzymanych dla wszystkich układów NiZ+Al₂O₃ jest podobny; jak pokazano na przykładzie (NiZ_S+Al₂O₃)_A, w zakresie niskich wartości p/p_0 jej przebieg jest charakterystyczny dla układów mikroporowatych, zaś w zakresie wyższych wartości p/p_0 dla tlenku glinu.

Parametry strukturalne zeolitu wyjściowego (NaZ) oraz zeolitu po wymianie jonowej na formę wodorową z zastosowaniem NH₄Cl (HZ_S) są zbliżone (tab. 3.3). Pomimo że zeolit ZSM-5 jest odporny na działanie kwasów, to jednak wymiana jonowa w Na-ZSM-5 z użyciem HCl spowodowała zmiany w strukturze zeolitu (HZ_K). Znacznie większa V_{MEZ} obserwowana w przypadku HZ_K sugeruje, że nastąpiło częściowe zniszczenie ścianek między mikroporami, prowadzące do utworzenia mezoporów. Wyniki badań XRD wskazują, że destrukcja ta jest niewielka, ponieważ intensywności refleksów charakterystyczne dla struktury ZSM-5 w przypadku obu próbek, tj. HZ_S oraz HZ_K, były identyczne. Wymiana jonowa w wodorowych formach zeolitu na jony niklu prowadzi do nieznacznego zmniejszenia V_{MIK} , co może być następstwem blokowania kanałów zeolitu przez metal.

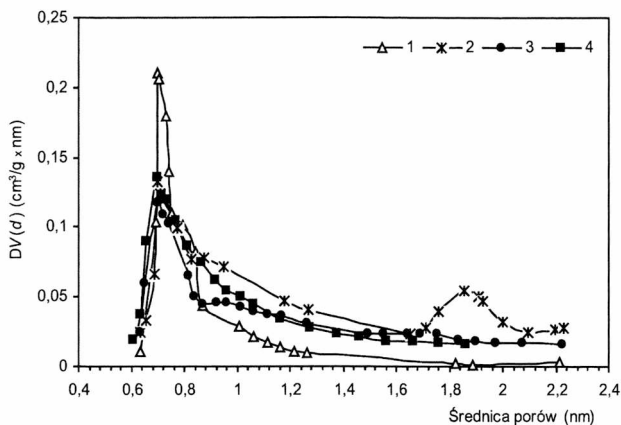
Niezależnie od zastosowanej metody wymiany zeolitu oraz metody łączenia zeolitu z wodorotlenkiem glinu, teoretyczne wartości S_{BET} oraz V_{MIK} (obliczone na podstawie udziału komponentów nośnika) są zbliżone do wartości oznaczonych, co wskazuje, że kanały zeolitu nie są blokowane przez tlenek glinu. Zarówno w strukturze zeolitu, jak i w układach zeolit+Al₂O₃ dominują mikropory o średnicy 0,75 nm (rys. 3.11). Większa, w porównaniu do literaturowej, wartość oznaczonej średnicy mikroporów może wynikać z zastosowania modelu Horvatha–Kawazoe’go, w którym za-

kląda się idealnie cylindryczny kształt porów. Brak efektu blokowania porów zeolitu przez lepszycze stwierdzili w swoich pracach także Lucas i wsp. [159], którzy preparowali układy zawierające 65% bentonitu i 35% ZSM-5 poprzez ich mieszanie w roztworze wodnym oraz Zhang i wsp. [298], którzy łączyli ZSM-5 z tlenkiem glinu (20%) poprzez bezpośrednie tabletkowanie mieszaniny proszków.

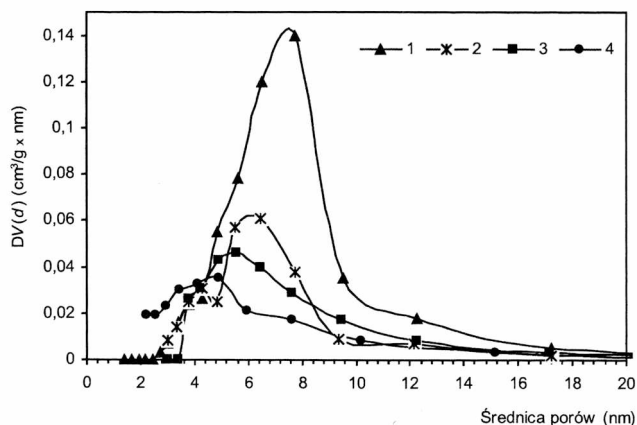


Rys. 3.10. Izotermy adsorpcja-desorpcja N_2 dla: Al_2O_3 (a), NiZ_s (b), NiZ_k (c), $(NiZ_s+Al_2O_3)_A$ (d) [179]
 Fig. 3.10. Nitrogen adsorption-desorption isotherms for: Al_2O_3 (a), NiZ_s (b), NiZ_k (c), $(NiZ_s+Al_2O_3)_A$ (d) [179]

Sposób łączenia zeolitu z wodorotlenkiem glinu wpływa na objętość (tab. 3.3) i rozkład mezoporów (rys. 3.12). Układ $(NiZ_s+Al_2O_3)_E$ otrzymany metodą łączenia past charakteryzuje się V_{MEZ} zbliżoną do obliczonej na podstawie udziału odpowiednich składników. Wartości V_{MEZ} otrzymane dla próbek $(NiZ_s+Al_2O_3)_A$ oraz $(NiZ_k+Al_2O_3)_A$, które preparowane były metodą mieszania proszków zeolitu i wodorotlenku glinu, są mniejsze od wartości V_{MEZ} dla $(NiZ_s+Al_2O_3)_E$ odpowiednio o ok. 23 i 10%. W porównaniu do tlenku glinu, w mieszanych nośnikach dominują mezopory o mniejszej średnicy (o ok. 2 nm). Zmniejszenie V_{MEZ} poniżej wartości obliczonej sugeruje, że zastosowanie metody A łączenia zeolitu z wodorotlenkiem glinu sprzyja lokowaniu się zeolitu wewnątrz mezoporów tlenku glinu.



Rys. 3.11. Rozkład mikroporów wg modelu Horvatha-Kawazoe'go:
 NiZ_S (1), $(\text{NiZ}_S+\text{Al}_2\text{O}_3)_E$ (2), $(\text{NiZ}_K+\text{Al}_2\text{O}_3)_A$ (3), $(\text{NiZ}_S+\text{Al}_2\text{O}_3)_A$ (4)
 Fig. 3.11. Micropore size distribution according to the Horvath-Kawazoe model:
 NiZ_S (1), $(\text{NiZ}_S+\text{Al}_2\text{O}_3)_E$ (2), $(\text{NiZ}_K+\text{Al}_2\text{O}_3)_A$ (3), $(\text{NiZ}_S+\text{Al}_2\text{O}_3)_A$ (4)



Rys. 3.12. Rozkład mezoporów:
 Al_2O_3 (1), $(\text{NiZ}_S+\text{Al}_2\text{O}_3)_E$ (2), $(\text{NiZ}_K+\text{Al}_2\text{O}_3)_A$ (3), $(\text{NiZ}_S+\text{Al}_2\text{O}_3)_A$ (4) [179]
 Fig. 3.12. Mesopore size distribution:
 Al_2O_3 (1), $(\text{NiZ}_S+\text{Al}_2\text{O}_3)_E$ (2), $(\text{NiZ}_K+\text{Al}_2\text{O}_3)_A$ (3), $(\text{NiZ}_S+\text{Al}_2\text{O}_3)_A$ (4) [179]

3.2. Właściwości katalityczne zeolitów H-ZSM-5, Ni,H-ZSM-5 oraz układów Ni,H-ZSM-5+ Al_2O_3

Interpretacja wyników badań własnych aktywności katalizatorów prezentowanych w tym i kolejnych rozdziałach wymaga znajomości stanu wiedzy dotyczącej mechani-

zmów reakcji. Dlatego też bazując na doniesieniach literaturowych, rozdział ten poprzedzono opisem mechanizmów reakcji izomeryzacji, krakingu i hydrokrakingu.

Konwersja normalnych węglowodorów parafinowych może być prowadzona na katalizatorach monofunkcyjnych charakteryzujących się obecnością centrów kwasowych (kraking katalityczny) lub dwufunkcyjnych zawierających zarówno centra kwasowe, jak i metaliczne (hydroizomeryzacja, hydrokraking, odparafinowanie). W obu przypadkach w reakcji biorą udział karbokationy, które ulegają reakcji izomeryzacji i/lub krakingu.

W klasycznej katalizie przyjmuje się, że reakcja izomeryzacji może przebiegać wg dwóch mechanizmów (A i B) [75, 120, 289]. W mechanizmie A zakłada się przesunięcie grupy metylowej, które nie prowadzi do zwiększenia stopnia rozgałęzienia karbokationów, a w mechanizmie B izomeryzacja zachodzi przez kompleks przejściowy o charakterze protonowej pochodnej cyklopropanu. Rozerwanie wiązania C–C (reakcja krakingu) karbokationów zachodzi zgodnie z regułą rozszczepienia β (rozpad w położeniu β w stosunku do atomu węgla, na którym zlokalizowany jest ładunek dodatni) i w zależności od rzędowości karbokationu ulegającego krakingowi oraz rzędowości nowo powstającego karbokationu wyróżnia się 5 typów rozszczepienia β : typ A dotyczy układu kationów trzeciorzędowy–trzeciorzędowy, typ B₁ drugorzędowy–trzeciorzędowy, typ B₂ trzeciorzędowy–drugorzędowy, typ C drugorzędowy–drugorzędowy, oraz typ D drugorzędowy–pierwszorzędowy. Minimalna liczba atomów węgla, którą musi posiadać kation, wynosi 8 (typ A), 7 (typ B₁, B₂), 6 (typ C) oraz 5 (typ D) [170, 171, 172, 289].

W literaturze proponowane są trzy różne mechanizmy opisujące kraking alkanów na monofunkcyjnych kwasowych katalizatorach (katalizatory o charakterze stałych kwasów): monomolekularny, bimolekularny i oligomeryczny [126, 290]. W krakingu zachodzącym wg mechanizmu monomolekularnego zwanego inaczej protolitycznym (*protolytic cracking mechanism*) reakcja zachodzi przez etap pięcio-skoordynowanego jonu karboniowego („nieklasycznego”) powstałego w wyniku ataku protonu na wiązanie C–C lub C–H. Niezależnie od rodzaju reagującego węglowodoru, charakterystycznymi produktami są wodór, metan i etan.

Mechanizm bimolekularny jest klasyczną reakcją łańcuchową, w której zachodzi przesunięcie jonu wodorkowego (*H-transfer*) między reagującym alkanem a mniejszym jonem karbeniowym powstałym na skutek adsorpcji alkeny na centrum kwasowym Brønsteda. Podstawowymi produktami są – mniejsza cząsteczka alkanu oraz jon karbeniowy zawierający taką samą liczbę atomów węgla jak substrat. Jon karbeniowy ulega izomeryzacji i rozszczepieniu β ; w wyniku tych reakcji powstaje alken i inny jon karbeniowy, który zapoczątkowuje nowy ciąg reakcji. W przypadku krakingu węglowodorów C₆ głównymi produktami będą węglowodory C₃. Kraking zachodzący wg mechanizmu bimolekularnego nie powoduje dezaktywacji katalizatora.

W mechanizmie oligomerycznym zakłada się zasadniczo takie same etapy jak w mechanizmie bimolekularnym, przy czym uwzględnia się dodatkowo reakcję alki-

lacji pomiędzy alkenem zaadsorbowanym na centrum Brønsteda a inną cząsteczką alkenu. W produktach reakcji pojawiają się izobutan, izopentan oraz węglowodory o większej niż surowiec liczbie atomów węgla w cząsteczce; na powierzchni katalizatorów powstają depozyty węglowe.

W praktyce kraking węglowodorów zachodzi równocześnie wg tych trzech mechanizmów, a ich udział w całkowitej przemianie surowca zależy od warunków prowadzenia reakcji. Badając kraking *n*-heksanu na zeolitach przy niskich konwersjach stwierdzono, że przy niskim ciśnieniu parcyjnym *n*-heksanu ($<0,3$ kPa) oraz w wysokiej temperaturze reakcji (>500 °C) kraking zachodzi głównie wg mechanizmu monomolekularnego, natomiast niska temperatura i wysokie ciśnienie parcyjne sprzyjają przebiegowi reakcji krakingu wg mechanizmu bimolekularnego lub oligomerycznego [290].

Izomeryzację/hydrokraking w obecności dwufunkcyjnych katalizatorów opisują dwa mechanizmy: mechanizm monomolekularny (klasyczny) lub bimolekularny (dimeryzacja–kraking). W klasycznym mechanizmie zakłada się odwodornienie alkanu na centrach metalicznych do alkenu. Powstały alken adsorbuje się na centrum kwasowym z utworzeniem przejściowego jonu karbeniowego, następnie zachodzi izomeryzacja (typ A – przeniesienie grupy alkilowej, typ B – przez kompleks przejściowy o charakterze protonowej pochodnej cyklopentanu) i ewentualnie kraking (rozszczenie β). W etapie końcowym na centrum metalicznym zachodzi uwodornienie zdesorbowanego węglowodoru olefinowego. W mechanizmie bimolekularnym (dimeryzacja–kraking) zakłada się reakcję alkenu z zaadsorbowanym trzeciorzędowym jonem karbeniowym (dimeryzacja), a następnie jego izomeryzację i kraking (rozszczenie β) [31].

W całkowitej przemianie surowca udział reakcji zachodzących wg mechanizmu monomolekularnego i bimolekularnego zależy od długości łańcucha alkenu i stopnia zrównoważenia funkcji metalicznej i kwasowej katalizatora. Abbot i wsp. stwierdzili [1], że w obecności zeolitu ZSM-5, w temperaturze 400 °C, udział reakcji zachodzących wg mechanizmu dimeryzacja–kraking maleje wraz ze zwiększeniem długości łańcucha i wynosi dla 1-pentenu, 1-heksenu, 1-heptenu, oraz 1-oktenu odpowiednio 100, 81, 13, i 0%. W obecności dwufunkcyjnych katalizatorów zeolitowych udział reakcji bimolekularnych zwiększa się wtedy, gdy ich funkcja kwasowa (silne centra kwasowe Brønsteda) jest niewystarczająco zrównoważona przez funkcję metaliczną.

Selektywność katalizatorów do produktów izomeryzacji lub krakingu zależy od średniego czasu życia przejściowych jonów karbeniowych na centrach kwasowych katalizatora. Krótki czas życia sprzyja reakcji izomeryzacji i ogranicza rozerwanie wiązania C–C. Czas życia jonów karbeniowych może być skrócony przez zmniejszenie udziału silnych centrów kwasowych, skrócenie drogi pomiędzy centrami metalicznymi a kwasowymi oraz zwiększenie ilości migrującego wodoru (*spill-over hydrogen*), który ułatwia desorpcję alkenów. Charakter centrów metalicznych (rodzaj, ilość,

dyspersja metalu) i kwasowych (typ, gęstość i moc kwasowa) katalizatora oraz stosunek funkcji uwodorniającej do kwasowej decydują nie tylko o selektywności katalizatora, ale także o jego aktywności. W obecności katalizatorów o małej zawartości metali, parametrem limitującym szybkość reakcji będzie funkcja metaliczna, ponieważ liczba atomów metalu będzie decydowała o stężeniu alkenów, a przeto i o aktywności katalizatora. Jeśli aktywność uwodorniająco-odwodorniająca jest wystarczająca do zrównoważenia kwasowości katalizatora, to etapem limitującym przebieg reakcji będzie przegrupowanie jonów karbeniowych (*alkoxy groups/carbenium ions*). Podstawą otrzymania „idealnego” katalizatora hydrokrakingu jest właśnie właściwe zrównoważenie funkcji uwodorniająco-odwodorniającej i funkcji kwasowej. Produkty otrzymane na takim katalizatorze charakteryzują się wysoką zawartością izomerów i węglowodorów powstałych w wyniku krakingu pierwotnego. Na aktywność „idealnego” katalizatora hydrokrakingu istotny wpływ wywierają również warunki prowadzenia procesu [278].

Aktywność i selektywność dwufunkcyjnych katalizatorów zależy od charakteru funkcji metalicznej i kwasowej oraz ich wzajemnego zrównoważenia tylko wtedy, kiedy nie występują ograniczenia dyfuzyjne [125]. W przypadku katalizatorów zawierających zeolity (lub materiały zeolitopodobne) ich właściwości katalityczne wiążą się z występowaniem zjawiska kształtoselektywności, które decyduje o dostępie cząsteczek reagującego surowca do miejsc aktywnych katalizatora i w istocie zależy od geometrii porów i typu kanałów. W klasycznym ujęciu katalizy kształtoselektywnej brane są pod uwagę względnie małe cząsteczki, które dyfundują do lub z kanałów zeolitu i reagują na centrach aktywnych katalizatora usytuowanych wewnątrz jego porów. Kształtoselektywne działanie zeolitów polega na ograniczeniu dostępu substratów do wnętrza zeolitów (*reactant shape selectivity* – RRS), ograniczeniu wyjścia produktów z wnętrza zeolitu (*product shape selectivity* – PSS) lub ograniczaniu powstawania kompleksu przejściowego (*transition state selectivity* – TSS) [288]. Oprócz tych trzech podstawowych typów kształtoselektywności w literaturze [98] spotyka się również pojęcia takie, jak:

- odwrotna kształtoselektywność (*inverse shape selectivity* – ISS) występująca w wąskim zakresie izoterm adsorpcji (gęste upakowanie cząsteczek w pewnych odcińkach porów) i polegająca na uprzywilejowanej adsorpcji rozbudowanych przestrzennie cząsteczek,

- kontrola ruchu cząsteczek (*molecular traffic control* – MTC) – specyficzna dla sit cząsteczkowych, w których występuje układ porów o różnej średnicy. Reagent może wejść przez pory o małej średnicy, przekształcić się w cząsteczkę o większym rozmiarze i wyjść przez pory o większej średnicy,

- kształtoselektywność typu *pore-mouth* i *key-lock* (PMKLS) [115] – w przypadku *pore-mouth* długołańcuchowe węglowodory *n*-parafinowe adsorbowane są częściowo wewnątrz porów. W miejscu, w którym znajduje się wejście do poru, w łańcuchu *n*-parafinowym tworzy się metylowe rozgałęzienie. Selektowność typu *pore-mouth*

proceedzi do wybiórczego powstawania 2-metyloalkenów. Ograniczenia przestrzenne wykluczają powstawanie trzeciorzędowego jonu karbeniowego, jonu z podstawnikiem etylowym lub podstawnikami geminalnymi oraz przesunięcie grupy alkilowej. W mechanizmie *key-lock* zakłada się, że cząsteczka *n*-alkanu o długim łańcuchu adsorbuje się skrajnymi atomami w sąsiadujących porach, tworząc nad nimi mostek. Przemiana fragmentu niezaadsorbowanego (tworzącego mostek) cząsteczki zachodzi na „zewnątrznych” centrach kwasowych przez trzeciorzędowy jon alkilokarbeniowy; rozgałęzienie powstaje w miejscu centralnego atomu cząsteczki,

– „efekt okna” (*window effect* – WE) – współczynnik dyfuzji cząsteczki *n*-alkanu osiąga minimum przy liczbie atomów węgla wynoszącej 8; poniżej oraz powyżej tej liczby współczynnik dyfuzji jest większy,

– „efekt gniazda” (*nest effect* – NE) – kształtoselektywność spowodowana obecnością centrów kwasowych znajdujących się przy wejściu do wnętrza poru.

W reakcjach i procesach prowadzonych w obecności wodoru (hydrokraking, hydroodparafinowanie, hydroizomeryzacja) wodór niezbędny dla usuwania przejściowych jonów karbeniowych nie pochodzi z cząsteczki węglowodoru obecnego w surowcu (jak w krakingu katalitycznym), lecz od cząsteczki gazowego H_2 . Cząsteczka H_2 ulega homolitycznej dysocjacji na metalu i atomy wodoru, które migrują do centrów zeolitu, mogą być przekształcone w proton (H^+) lub jon wodorokowy (H^-). Proton bierze udział w przegrupowaniach jonów karbeniowych, zaś jon wodorokowy stabilizuje jony karbeniowe [66]. Obecność wodoru wpływa także na równowagę reakcji uwodornienia/odwodornienia, która decyduje o stężeniu alkenów powstających na centrach metalicznych.

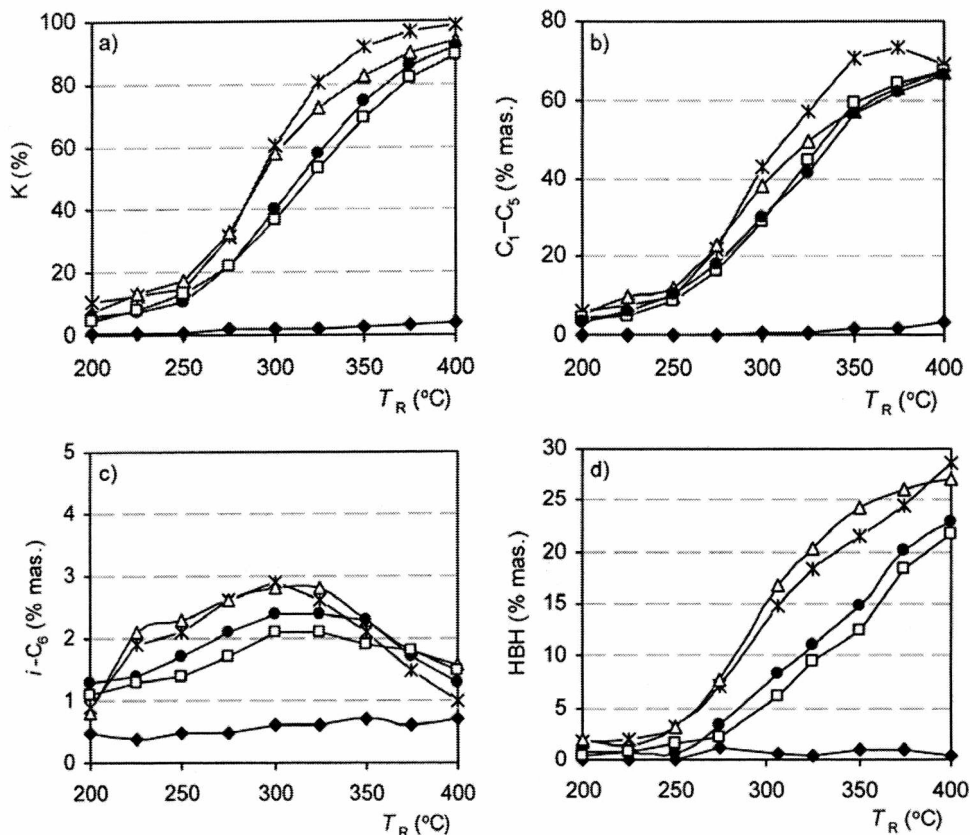
Na dwufunkcyjnych katalizatorach mogą zachodzić również reakcje uboczne. I tak, na centrach kwasowych Brønsteda, w dwucząsteczkowych reakcjach przenoszenia wodoru, powstające ugrupowania przejściowe o charakterze nienasyconym mogą reagować między sobą lub z cząsteczkami innych węglowodorów, prowadząc do powstawania koksu. Na centrach metalicznych katalizatora dwufunkcyjnego mogą przebiegać niepożądane reakcje hydrogenolizy. Należy jednak zauważyć, że centra metaliczne biorą udział w uwodornieniu prekursorów koksu, przez co mogą zmniejszać dezaktywację katalizatorów.

Wpływ wymiany jonowej w zeolicie Na-ZSM-5 na formę wodorową i niklową oraz wpływ sposobu łączenia zeolitu z wodorotlenkiem glinu na właściwości katalityczne autorka rozprawy badała w przemianie *n*-heksanu (*n*- C_6). Węglowodór ten został wytypowany jako cząsteczka modelowa, ponieważ (i) jego średnica kinetyczna pozwala na penetrację kanałów zeolitu ZSM-5 bez ograniczeń sterycznych, (ii) zawiera minimalną liczbę atomów węgla, która pozwala na określenie aktywności i selektywności katalizatorów zarówno w reakcji krakingu, izomeryzacji, jak i dehydrocyklizacji oraz aromatyzacji, (iii) stopień przemiany *n*- C_6 pozwala na wstępne oszacowanie przydatności tego typu katalizatorów w procesie katalitycznego odparafinowania frakcji ropy naftowej.

W badanych układach zastosowano zeolit, którego formę wodorową otrzymano na drodze wymiany jonowej roztworem chlorku amonu. Jak wskazują wyniki tych badań (rys. 3.13, tab. 3.4), po wymianie jonów Na^+ na H^+ , w temperaturze reakcji powyżej 350°C uzyskano konwersję *n*-heksanu powyżej 90% (rys. 3.13a). Głównymi produktami były węglowodory $\text{C}_1\text{--C}_5$ (produkty krakingu) (rys. 3.13b) oraz węglowodory o temperaturze wrzenia powyżej temperatury wrzenia *n*- C_6 (HBH), głównie benzen, toluen i ksyleny (rys. 3.13d). Obecność w produktach reakcji węglowodorów zawierających większą liczbę atomów węgla niż surowiec świadczy o przebiegu przemiany *n*- C_6 , szczególnie w wyższych T_R , wg mechanizmu oligomerycznego, który zakłada reakcję alkilacji pomiędzy cząsteczkami powstających alkenów [290].

Przemianę *n*-heksanu na $\text{Ni}_2\text{H-ZSM-5}$ (NiZ_S) można rozpatrywać w oparciu o klasyczny dwufunkcyjny mechanizm (centra metaliczne, centra kwasowe), zgodnie z którym odwodornienie alkanu do alkenu i uwodornienie alkenu do alkanu przebiega na centrach metalicznych, natomiast na centrach kwasowych powstają jony karbeniowe (przez protonację alkenu), które ulegają izomeryzacji lub krakingowi (rozpad β). Ponieważ ilość metalu w NiZ_S jest stosunkowo mała (1,4% mas. Ni), odwodornienie/uwodornienie będzie etapem limitującym przebieg reakcji. Dlatego nie można wykluczyć równoległej przemiany *n*- C_6 wg mechanizmu dimeryzacja–kraking proponowanego dla katalizatorów dwufunkcyjnych o nieznacznej funkcji metalicznej i kwasowej, czy też wg mechanizmu oligomerycznego proponowanego dla kwaśnych monofunkcyjnych katalizatorów.

Katalityczne właściwości NiZ_S nieznacznie różnią się od HZ_S . Powyżej temperatury reakcji (T_R) wynoszącej 300°C , na NiZ_S stwierdzono niższą konwersję *n*- C_6 (o ok. 2 do 10%) oraz niższą wydajność produktów krakingu (rys. 3.13b), co może być spowodowane jego niższą, w porównaniu do HZ_S , kwasowością Brønsteda. W temperaturze reakcji powyżej 300°C obserwuje się jednak nieznacznie wyższą wydajność HBH (rys. 3.13d). Podczas wymiany jonów H^+ na Ni^{2+} jony niklu lokują się zarówno w miejscach jonowymiennych (jony trudnoredukowalne), jak i w pozycjach pozasieciowych. Wyższa wydajność HBH jest związana z jednej strony z obecnością jonów Ni, które nie uległy redukcji i działają jak centra kwasowe Lewisa aktywne w reakcji odwodornienia, z drugiej strony obecnością atomów Ni (powstałych podczas redukcji jonów Ni niebędących w miejscach jonowymiennych), które promują bezpośrednią dehydrocyklizację. Wyższą wydajność HBH na $\text{Ni}_2\text{H-ZSM-5}$ niż na H-ZSM-5 stwierdzono również w pracy [108]. Zarówno w obecności HZ_S , jak i NiZ_S wydajność produktów izomeryzacji jest bardzo niska (rys. 3.13c). Z powodu małego rozmiaru porów ZSM-5 głównym produktem reakcji izomeryzacji jest 2-metylopentan. Podobny rozkład produktów izomeryzacji *n*-heksanu na zeolicie ZSM-5 zawierającym Pt stwierdził Yashima i wsp. [294].



Rys. 3.13. Aktywność katalizatorów. Konwersja *n*-heksanu (a) wydajność węglowodorów: C_1-C_5 (b), $i-C_6$ (c) oraz HBH (d). Katalizatory: NaZ (♦), HZS (*), NiZs (Δ), $(NiZs+Al_2O_3)_A$ (●), $(NiZs+Al_2O_3)_E$ (□) [184]

Fig. 3.13. Catalyst activity. Conversion of *n*-hexane (a), yield of hydrocarbons: C_1-C_5 (b), $i-C_6$ (c) and HBH (d). Catalysts: NaZ (♦), HZS (*), NiZs (Δ), $(NiZs+Al_2O_3)_A$ (●), $(NiZs+Al_2O_3)_E$ (□) [184]

W zakresie temperatury reakcji 275–350 °C na układach zawierających zeolit oraz tlenek glinu porównywalny poziom konwersji *n*-heksanu do otrzymanego na samym zeolicie, tj. NiZs, uzyskuje się w temperaturze o ok. 25 °C wyższej (rys. 3.13a). Jest to spowodowane głównie obniżeniem wydajności produktów HBH (rys. 3.13d). W porównaniu do zeolitu, zmiany w aktywności i selektywności układu dwuskładnikowego (tab. 3.4) mogą być wynikiem zmniejszenia o połowę kwasowości Brønsteda, oraz liczby atomów Ni. Należy zwrócić uwagę na fakt, że nieco wyższa kwasowość układu $(NiZs+Al_2O_3)_A$ w porównaniu do $(NiZs+Al_2O_3)_E$ nie znajduje istotnego odzwierciedlenia w aktywności i selektywności tych układów.

Tabela 3.4. Selektowność katalizatorów [184]
Table 3.4. Selectivity of catalysts [184]

Węglowodory	T_R (°C)	HZ _S	NiZ _S	(NiZ _S +Al ₂ O ₃) _E	(NiZ _S +Al ₂ O ₃) _A
C ₁ –C ₅ (%)	250	64,9	72,3	78,5	79,5
	300	70,8	69,6	81,2	81,5
	350	74,2	72,1	81,8	78,9
	400	69,9	71,1	74,0	74,0
<i>i</i> -C ₆ (%)	250	14,2	13,3	10,1	10,6
	300	4,8	4,8	6,2	5,7
	350	2,3	2,8	2,7	3,0
	400	1,0	2,7	1,2	1,7
HBH (%)	250	20,9	14,5	11,4	9,8
	300	24,4	25,6	12,6	12,8
	350	23,5	25,2	15,5	18,1
	400	29,0	26,2	24,7	23,0

3.3. Podsumowanie

Badania właściwości fizykochemicznych i katalitycznych zeolitów H-ZSM-5, Ni,H-ZSM-5 oraz układów Ni,H-ZSM-5+Al₂O₃ (1:1) wykazały, że:

1. Podczas otrzymywania formy wodorowej zeolitu ZSM-5 z użyciem HCl zachodzi częściowe zniszczenie struktury mikroporowatej. Na fakt ten wskazują: (i) obecność na widmie rezonansowym ²⁷Al MAS NMR sygnału przy 0 ppm, który jest charakterystyczny dla glinu występującego w pozycjach pozasieciowych zeolitu, (ii) istotne zmiany w teksturze zeolitu, tj. zmniejszenie objętości mikroporów przy jednoczesnym zwiększeniu objętości mezoporów. Zjawiska takiego nie obserwuje się po wymianie jonowej w zeolicie Na-ZSM-5 prowadzonej przy zastosowaniu NH₄Cl.

Kwasowość wodorowej formy zeolitu ZSM-5 otrzymanej po wymianie jonowej z HCl jest większa od kwasowości zeolitu otrzymanego po wymianie z NH₄Cl.

2. W wyniku wymiany jonowej w wodorowych formach zeolitu na jony niklu stwierdzono nieznaczne zmniejszenie V_{MIK} , co może być spowodowane blokowaniem kanałów zeolitu przez metal.

3. Nie stwierdzono blokowania kanałów zeolitu przez tlenek glinu podczas otrzymywania układów dwuskładnikowych Ni,H-ZSM-5+Al₂O₃ (1:1). Metoda łączenia składników nośnika wpływa na jego teksturę, tj. na rozkład mezoporów. W przeciwieństwie do nośnika otrzymanego metodą łączenia odpowiednich past, nośnik spreparowany metodą mieszania proszków charakteryzuje się mniejszą objętością mezoporów, co wskazuje na usytuowanie zeolitu wewnątrz mezoporów tlenu glinu.

4. Podczas łączenia zeolitu z wodorotlenkiem glinu metodą mieszania proszków zachodzi migracja glinu z wodorotlenku/tlenku glinu do zeolitu, co zostało potwierdzone wynikami badań kwasowości oraz ²⁷Al MAS NMR. W tym nośniku więcej

glinu występuje w pozycjach sieciowych zeolitu niż w nośniku otrzymanym metodą łączenia past.

5. Kwasowość Brønsteda układów Ni,H-ZSM-5+Al₂O₃ (1:1) jest niższa o 40–45% natomiast kwasowość Lewisa jest znacznie wyższa (ok. 3 razy) w porównaniu do odpowiednich zeolitów. Badania IR wykazały, że wprowadzenie Al₂O₃ zwiększa udział centrów kwasowych Lewisa o średniej mocy (IR, 1615 cm⁻¹).

6. Testy katalityczne z zastosowaniem *n*-heksanu dowiodły, że:

– w temperaturze reakcji powyżej 300 °C, wydajność produktów krakingu na Ni,H-ZSM-5 jest mniejsza, a wydajność węglowodorów o temperaturze wrzenia powyżej temperatury wrzenia *n*-heksanu jest większa niż na H-ZSM-5. Różnice te mogą być przypisane, w pierwszym przypadku mniejszej kwasowości Brønsteda, natomiast w drugim, jonom Ni²⁺, które są aktywne w reakcji odwodornienia,

– na układach dwuskładnikowych Ni,H-ZSM-5+Al₂O₃, w zakresie temperatury reakcji 275–350 °C, konwersję *n*-heksanu porównywalną do uzyskanej na zeolicie Ni,H-ZSM-5, otrzymuje się w temperaturze reakcji wyższej o ok. 25 °C. Powodem tego jest głównie mniejsza selektywność układu zeolit+Al₂O₃ do produktów dehydrocyklizacji i aromatyzacji. Zmiany w aktywności i selektywności układu dwuskładnikowego, w porównaniu do zeolitu, mogą być następstwem zmniejszenia kwasowości Brønsteda (o ok. 45%), jak również zmniejszenia o połowę liczby atomów niklu.

4. Właściwości fizykochemiczne katalizatorów niklowych i rutenowo-niklowych oraz ich aktywność w reakcji hydrokrakingu/selektywnego hydrokrakingu węglowodorów *n*-parafinowych

Wpływ składu chemicznego katalizatorów (ilość zeolitu, stopień jego wymiany jonowej, ilość metalu) oraz metody preparatyki katalizatorów zawierających 8% mas. NiO na ich właściwości fizykochemiczne i katalityczne są tematem niniejszego rozdziału.

Badania wpływu metody preparatyki katalizatorów na ich właściwości fizykochemiczne i katalityczne są przedmiotem wielu prac. Nawet nieznaczne różnice w każdym z etapów preparatyki (suszenie, kalcynacja, redukcja czy też aktywacja), znajdują swoje odzwierciedlenie we właściwościach katalizatorów [61, 81, 83, 84, 109, 210–213, 222, 282, 293].

Jednym z ważniejszych etapów preparatyki jest wprowadzanie metalu aktywnego. Zastosowana metoda wpływa pośrednio lub bezpośrednio na właściwości fizykochemiczne katalizatora, takie jak dyspersja, lokalizacja i wielkość krystalitów, oddziaływanie metal–nośnik czy też kwasowość.

Metal do nośnika może być wprowadzany m.in. metodą impregnacji („mokrej” lub „zwilżeniowej”), wymiany jonowej, współstrącania, osadzania przez strącanie czy też próżniowego naparowywania.

W preparatyce katalizatorów zawierających powyżej 10–20% mas. metalu preferowane są metody strącania składnika aktywnego [222]. W preparatyce katalizatorów o mniejszej zawartości składnika aktywnego stosowana jest zwykle metoda impregnacji. Podczas impregnacji zachodzi adsorpcja prekursora metalu, dlatego ważna jest m.in. znajomość wartości pH, przy której powierzchnia nośnika jest obojętna (PZC – *point of zero charge*). W roztworach o pH wyższym od PZC nośnika jego powierzchnia ma ładunek ujemny i dlatego może adsorbować kationy, przy pH poniżej PZC nośnika powierzchnia jest dodatnio naładowana i adsorbuje aniony [146, 227, 239, 259].

Metal aktywny może być wprowadzany do nośnika/składników nośnika podczas jego formowania lub po jego uformowaniu [83].

Gdy metal aktywny wprowadzany jest przed formowaniem katalizatora, składniki nośnika (zeolit, tlenek glinu, krzemionka) najczęściej są w postaci proszku o bardzo małym uziarnieniu. Oddziaływanie między nośnikiem i prekursorem metalu jest wtedy silne i w większości przypadków można otrzymać katalizatory o dużej zawartości metali oraz dobrej dyspersji. Silne oddziaływanie metal–nośnik sprzyja wzajemnej modyfikacji centrów metalicznych i kwasowych [198]. W niektórych przypadkach silne oddziaływanie może prowadzić do niepożądanych efektów, takich jak powstawanie związków, które trudno ulegają redukcji [245, 282].

Podczas wprowadzania metalu do uformowanych nośników znaczącą rolę odgrywają ograniczenia dyfuzyjne, co w większym czy mniejszym stopniu prowadzi do nierównomiernego rozmieszczenia metalu [14]. Dystrybucję składnika aktywnego wyznaczają względne szybkości transportu roztworu w ziarnie nośnika i procesu adsorpcji. Szybki transport lub słaba adsorpcja sprzyja względnie jednorodnemu rozmieszczeniu, podczas gdy wolny transport i silna adsorpcja powoduje dystrybucję typu „skorupki jajka” [81].

Właściwości katalizatorów zależą również od rodzaju prekursora metalu aktywnego. Romero i wsp. [249] preparując katalizatory niklowe (1% mas. Ni) na nośniku Na-ZSM-5/montmorylonit (35:65) stwierdzili, że wymiana jonowa z użyciem roztworu acetyloacetonianu niklu(II) prowadzi do otrzymania katalizatora o większej dyspersji i mniejszej kwasowości niż wymiana z zastosowaniem azotanu(V) niklu (II). Nie stwierdzili oni wpływu rodzaju prekursora podczas wprowadzania metalu metodą impregnacji. Natomiast Galperin i wsp. [80] stosując w preparatyce katalizatorów zawierających 0,8% mas. Pt technikę impregnacji wyłóczek MAPSO-31+Al₂O₃ (80:20) zaobserwowali, że użycie H₂PtCl₆ prowadzi do wybiórczego osadzania się platyny na tlenku glinu (6–10 Å), użycie zaś Pt(NH₃)₄Cl₂ powoduje osadzanie się platyny zarówno na sicie molekularnym (10–20%; 50–400 Å), jak i na tlenku glinu (6–10 Å). Canizares i wsp. [34] badali wpływ metody wprowadzania metalu (wymiana jonowa, impregnacja) na dyspersję w katalizatorach niklowych (0,2–2,1% mas. Ni) i palladowych (0,2–1,3% mas. Pd) na nośniku H-mordenit/montmorylonit (35:65) po ich redukcji (460 °C, 4 h). Bez względu na zastosowaną metodę, w przypadku katalizatorów Ni stwierdzili oni obecność dużych krystalitów metalu na kryształach zeolitu. Inną zależność zaobserwowali dla katalizatorów Pd; małe klasterki metalu – po wymianie jonowej, duże zaś – po zastosowaniu impregnacji. Według autorów różnice te mogą być związane z migracją Ni na powierzchnię katalizatora podczas jego redukcji.

Literaturowe doniesienia wskazują, że nanosząc metale metodą próżniowego naporowywania (MVM – *metal vapour method*), można otrzymać katalizatory o dużej dyspersji i unikalnych właściwościach katalitycznych [6–9]. Akhmedov i wsp. [6] badając przemianę *n*-heptanu stwierdzili, że katalizator niklowy na nośniku H-ZSM-5/γ-Al₂O₃ (75:25) otrzymany tą metodą wykazuje wysoką selektywność w krakingu centralnego wiązania C–C, jak również w reakcji izomeryzacji.

4.1. Wpływ składu chemicznego

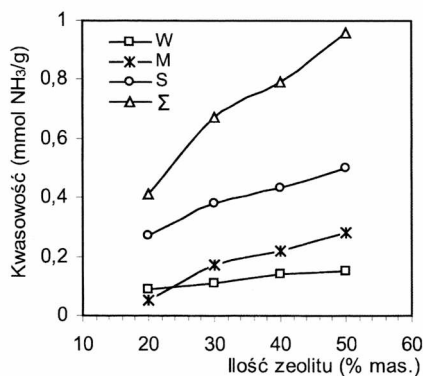
4.1.1. Wpływ ilości zeolitu

Wpływ ilości zeolitu w zakresie 20–50% mas. na właściwości fizykochemiczne katalizatorów niklowych przebadano na serii katalizatorów zawierających 4% mas. NiO. W preparatyce tych katalizatorów zeolit z wodorotlenkiem glinu łączono metodą E, zaś NiO wprowadzano metodą impregnacji.

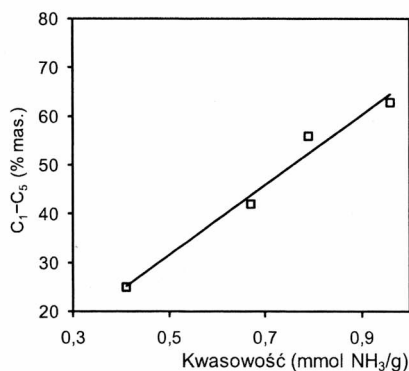
Tabela 4.1.1.1. Wpływ ilości zeolitu na właściwości fizykochemiczne katalizatorów niklowych [175]
Table 4.1.1.1. Effect of zeolite amount on the physicochemical properties of nickel catalysts [175]

Kod	Zeolit (% mas.)	NiO (% mas.)	Kwasowość TPD-NH ₃ (mmol/g)					Powierzchnia właściwa (m ² /g)		Objętość porów (cm ³ /g)			APD ^c (nm)
			W	M	S	Σ	S ⁺	S _{BET}	S _t ^a	V _C ^b	V _{MEZ}	V _{MIK} ^a	
20-E/4	20	4	0,09	0,27	0,05	0,41	1	255	242	0,55	0,52	0,003	8,5
30-E/4	30	4	0,11	0,38	0,17	0,66	6	262	228	0,44	0,40	0,020	8,1
40-E/4	40	4	0,14	0,43	0,22	0,79	9	268	195	0,36	0,31	0,025	5,1
50-E/4	50	4	0,15	0,50	0,28	0,93	12	289	190	0,31	0,26	0,032	4,2
30-E/8	30	8	0,12	0,44	0,21	0,77	—	232	170	0,40	0,38	0,020	7,1
50-E/8	50	8	0,16	0,46	0,24	0,86	—	258	192	0,35	0,30	0,032	5,5

W, M, S – ilość amoniaku uwalnianego odpowiednio w zakresie temperatury: 180–300, 300–450, 450–550 °C; S⁺ – miara ilości amoniaku uwalnianego powyżej 550 °C (stosunek wysokości sygnałów NH₃ w 550 °C katalizator/nośnik). ^aMetoda *t*-plot, ^bprzy $p/p_0 = 0,99$, ^cśrednia średnica porów.

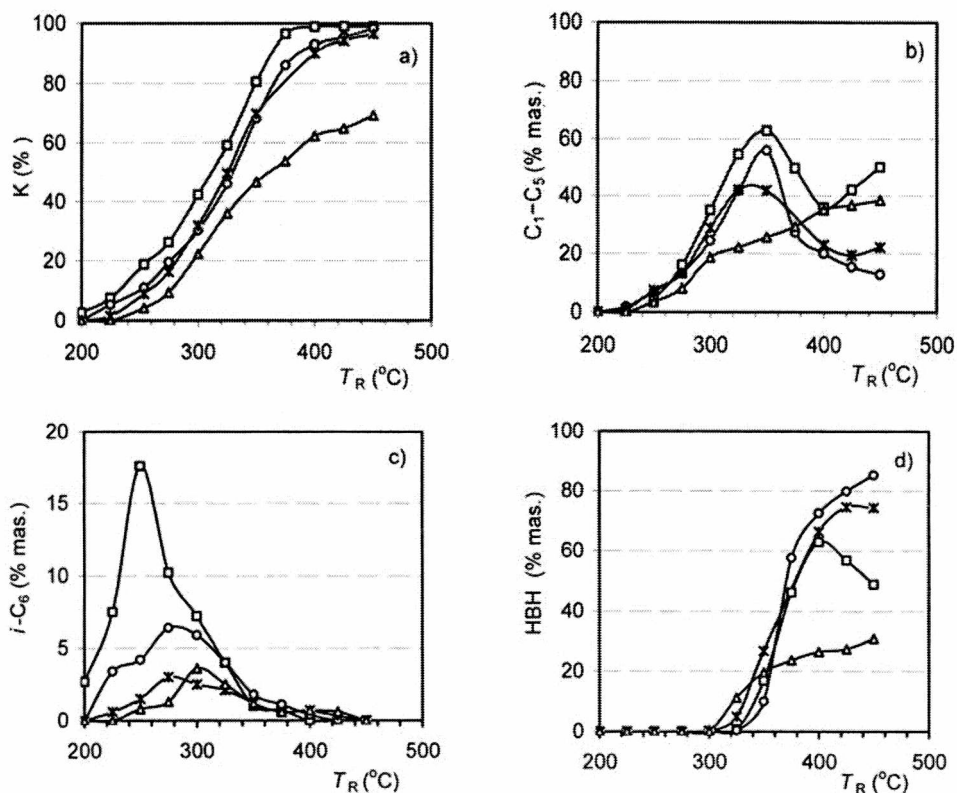


Rys. 4.1.1.1. Wpływ ilości zeolitu na rozkład mocy centrów kwasowych [175]
Fig. 4.1.1.1. Effect of zeolite amount on acid site strength distribution [175]



Rys. 4.1.1.2. Wpływ kwasowości całkowitej katalizatorów na wydajność produktów krakingu *n*-heksanu (w 350 °C) [175]
Fig. 4.1.1.2. Effect of total acidity on the yield of cracking products of *n*-hexane (at 350 °C) [175]

Badania wykazały, że zwiększenie ilości zeolitu w układzie Ni,H-ZSM-5+Al₂O₃ z 20 do 50% mas. spowodowało zwiększenie kwasowości katalizatorów z 0,41 do 0,93 mmol NH₃/g. Jak wynika z tabeli 4.1.1.1 oraz rysunku 4.1.1.1 jest to spowodowane głównie zwiększeniem kwasowości w zakresie centrów silnych (S) oraz średniej mocy (M); przy czym największe zmiany są obserwowane przy zwiększeniu zawartości zeolitu z 20 do 30%. Tekstura katalizatorów jest rezultatem ich składu chemicznego; zwiększenie ilości zeolitu powoduje zwiększenie S_{BET} oraz V_{MIK} przy równoczesnym zmniejszeniu powierzchni i objętości mezoporów (S_t , V_{MEZ}) oraz średniego rozmiaru porów (APD). Mała objętość mikroporów w katalizatorze 20-E/4 może być skutkiem blokowania porów zeolitu przez tlenek glinu (podczas łączenia składników nośnika) i /lub przez klaster nikiel (podczas impregnacji).



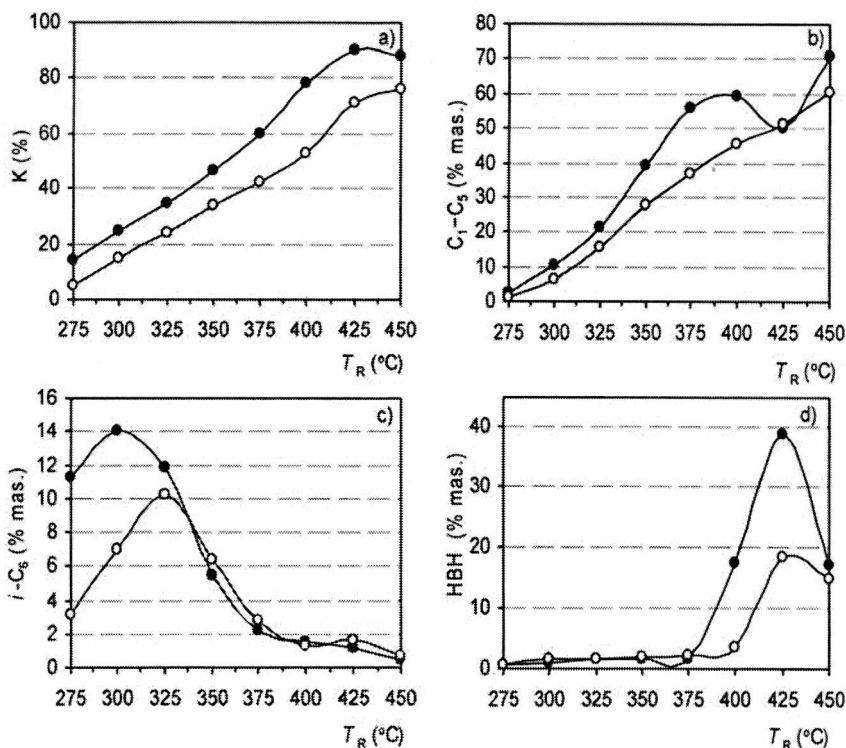
Rys. 4.1.1.3. Wpływ ilości zeolitu Ni,H-ZSM-5 na aktywność katalizatorów zawierających 4% mas. NiO. Konwersja *n*-heksanu (a) wydajność węglowodorów: C_1-C_5 (b), *i*-C₆ (c) oraz HBH (d). Katalizatory: 20-E/4 (Δ), 30-E/4 (×), 40-E/4 (○), 50-E/4 (□) [175]

Fig. 4.1.1.3. Effect of Ni,H-ZSM-5 zeolite amount on the activity of 4 wt.% NiO catalysts.

Conversion of *n*-hexane (a), yield of hydrocarbons: C_1-C_5 (b), *i*-C₆ (c) and HBH (d).

Catalysts: 20-E/4 (Δ), 30-E/4 (×), 40-E/4 (○), 50-E/4 (□) [175]

Na podstawie badań aktywności katalizatorów zawierających 4% mas. NiO (rys. 4.1.1.3) w przemianie *n*-heksanu (*n*-C₆) stwierdzono, że na katalizatorze 20-E/4, w końcowej temperaturze reakcji wynoszącej 450 °C, uzyskana konwersja jest o ok. 35% niższa niż na pozostałych katalizatorach, co jest niewątpliwie związane z jego małą kwasowością. Konwersja *n*-C₆ na katalizatorze 30-E/4 i 40-E/4 jest zbliżona, a porównywalny poziom, z uzyskiwanym na katalizatorze 50-E/4, otrzymuje się w temperaturze o 15 °C niższej. Ilość zeolitu w katalizatorach wpływa na ich selektywność; wydajność *i*-heksanu (*i*-C₆) na katalizatorze 50-E/4 jest większa o ok. 10–15% niż uzyskana w obecności pozostałych katalizatorów; większa jest również wydajność produktów krakingu (C₁–C₅).



Rys. 4.1.1.4. Wpływ ilości zeolitu Ni,H-ZSM-5 na aktywność katalizatorów zawierających 8% mas. NiO. Konwersja *n*-heksanu (a) wydajność węglowodorów: C₁–C₅ (b), *i*-C₆ (c) oraz HBH (d). Katalizatory: 30-E/8 (○), 50-E/8 (●) [90]

Fig. 4.1.1.4. Effect of Ni,H-ZSM-5 zeolite amount on the activity of 8 wt.% NiO catalysts.

Conversion of *n*-hexane (a), yield of hydrocarbons: C₁–C₅ (b), *i*-C₆ (c) and HBH (d).

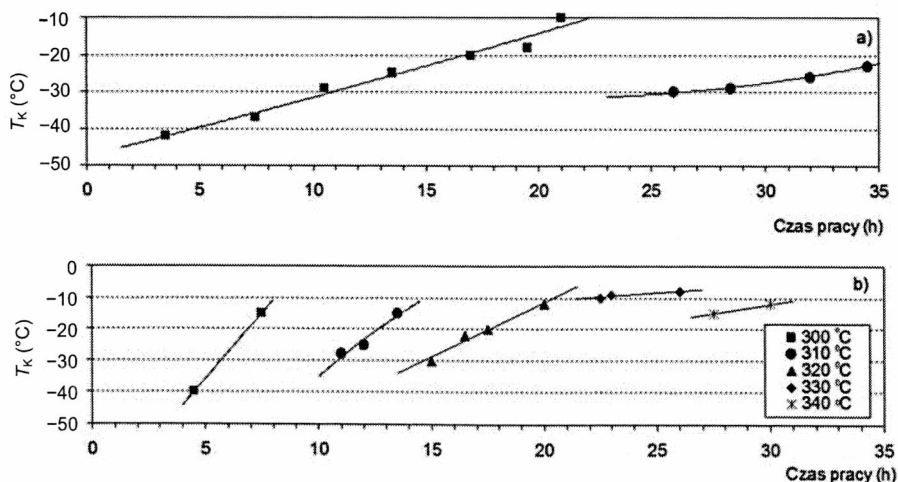
Catalysts: 30-E/8 (○), 50-E/8 (●) [90]

Stwierdzono prostoliniową zależność między kwasowością całkowitą katalizatorów a wydajnością C₁–C₅ w temperaturze odpowiadającej maksymalnej aktywności hydrokra-

kującej (350 °C) (rys. 4.1.1.2). Zależność taka jednak nie występuje pomiędzy kwasowością centrów definiowanych jako centra średniej mocy (M) i silne (S). I tak, zwiększeniu kwasowości M oraz S (przy zmianie zawartości zeolitu z 30 do 40% mas.) o 0,05 mmol NH_3/g towarzyszy wzrost wydajności $\text{C}_1\text{--C}_5$ o 14% mas., natomiast zmiana M oraz S o odpowiednio 0,07 i 0,06 mmol NH_3/g (przy zwiększeniu ilości zeolitu z 40 do 50% mas.) powoduje mniejszy przyrost ilości produktów krakingu (8% mas.).

Przemianę $n\text{-C}_6$ na katalizatorach różniących się zawartością zeolitu (30 i 50% mas.) i zawierających 8% mas. NiO przedstawiono na rysunku 4.1.1.4. Wyniki aktywności potwierdzają zależności obserwowane dla katalizatorów 4% mas. NiO, przy czym stwierdzono mniejsze różnice w wydajnościach $i\text{-C}_6$ (spowodowane zmianą ilości zeolitu). Na uwagę zasługuje fakt, że wzrost zawartości NiO z 4 do 8% mas. powoduje zmniejszenie wydajności produktów dehydrocyklizacji i aromatyzacji (rys. 4.1.1.3d i 4.1.1.4d).

W badaniach przemiany surowca rzeczywistego (HON: zawartość S = 0,13% mas., $d_{20} = 0,8657 \text{ g/cm}^3$) za miarę aktywności i stabilności katalizatorów przyjęto temperaturę krzepnięcia (T_K) produktów. Porównanie T_K produktów otrzymanych w obecności katalizatorów 30-E/8 oraz 50-E/8 wskazuje, że ilość zeolitu w istotny sposób wpływa na stabilność katalizatorów (rys. 4.1.1.5) [181]. Po 13 h pracy, aby otrzymać na katalizatorze 30-E/8 produkty o założonej temperaturze krzepnięcia niższej od -20°C , konieczne jest podniesienie temperatury reakcji (T_R) do 320°C . Po 20 h pracy katalizator 30-E/8 nie wykazywał zadowalającej aktywności pomimo podwyższenia T_R do 340°C .



Rys. 4.1.1.5. Stabilność katalizatorów w procesie odparafinowania hydrotreatowanego oleju napędowego ($T_K = +2^\circ\text{C}$, $d_{20} = 0,8657 \text{ g/cm}^3$, IBP = 216°C , S = 0,13% mas.; $p = 3,5 \text{ MPa}$, LHSV = 3 h^{-1} , $\text{H}_2:\text{CH} = 500 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$). Katalizatory: 50-E/8 (a) oraz 30-E/8 (b)

Fig. 4.1.1.5. Stability of catalysts in dewaxing of diesel oil hydrotreated fraction ($T_K = +2^\circ\text{C}$, $d_{20} = 0,8657 \text{ g/cm}^3$, IBP = 216°C , S = 0.13 wt.%; $p = 3.5 \text{ MPa}$, LHSV = 3 h^{-1} , $\text{H}_2:\text{CH} = 500 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$). Catalysts: 50-E/8 (a) and 30-E/8 (b)

4.1.2. Wpływ stopnia wymiany jonowej w zeolicie

W rozdziale tym przedstawiono badania wpływu stopnia wymiany jonowej w zeolicie na właściwości fizykochemiczne i aktywność katalizatorów w przemianie *n*-heksanu oraz krakingu węglowodorów *n*-parafinowych zawartych we frakcji oleju parafinowego. Katalizatory zawierały 8 i 12% mas. NiO (metoda F+I). Nośnikiem był układ zeolit+Al₂O₃ (1:1), którego składniki łączono metodą E. W preparatyce katalizatorów zastosowano zeolit Na-ZSM-5 (seria „0”), zeolit po jednokrotnej wymianie jonowej (1 M NH₄Cl, 90 °C, 2 h następnie 0,5 M Ni(NO₃)₂, 90 °C, 2 h) (seria „I”) oraz zeolit ZSM-5 po dwukrotnej wymianie jonowej (dwukrotna wymiana z 1 M NH₄Cl, 90 °C, 2 h, a następnie dwukrotna wymiana 0,5 M Ni(NO₃)₂, 90 °C, 2 h) (seria „II”).

Otrzymane katalizatory charakteryzowały się zbliżoną strukturą porowatą (tab. 4.1.2.1). S_{BET} mieściła się z zakresie od 210–240 m²/g. Objętość mikroporów do 1,5 nm wynosiła 0,01–0,04 cm³/g, porów od 1,5 do 100 nm zmieniała się w zakresie 0,28–0,33 cm³/g. Średni promień porów w zakresie od 1,5 do 100 nm wynosił 3,8–4,0 nm. Jak wykazały pomiary chemisorpcji H₂, dyspersja metalu we wszystkich katalizatorach była mała; nie przekraczała ona 5% (oznaczenia po redukcji w 500 °C).

Tabela 4.1.2.1. Charakterystyka katalizatorów [183]

Table 4.1.2.1. Characteristics of catalysts [183]

Kod	Zeolit			Katalizator		Tekstura katalizatorów				D ^d (%)
	Krotność wymiany jonowej	Ilość metali (% mas.)		NiO (% mas.)		S _{BET} (m ² /g)	V ^b _{<1,5 nm} (cm ³ /g)	V ^b _{1,5–100 nm} (cm ³ /g)	r ^c _{1,5–100 nm} (nm)	
		Na	Ni	Zał.	Rzecz. ^a					
0-8/0	0	1,75	0	8	8,5	225	0,012	0,298	3,9	3,4
I-8/0	1	0,61	0,8	8	—	232	0,020	0,329	3,9	—
II-8/0	2	0,01	1,4	8	8,3	241	0,037	0,319	4,0	2,6
0-12/0	0	1,75	0	12	11,8	218	0,009	0,282	3,8	4,1
I-12/0	1	0,61	0,8	12	11,7	214	0,018	0,330	3,9	3,9
II-12/0	2	0,01	1,4	12	11,5	238	0,025	0,299	3,9	3,4

^a Metoda ICP, ^b objętość porów, ^c średni promień porów, ^d dyspersja.

Wyniki oznaczeń kwasowości katalizatorów metodą TPD-NH₃ (tab. 4.1.2.2) wykazały, że niezależnie od zawartości niklu, katalizatory zawierające zeolit po dwukrotnej wymianie jonowej (II-12/0 oraz II-8/0) charakteryzują się większą o 0,16–0,23 mmol NH₃/g kwasowością całkowitą niż katalizatory zawierające zeolit w formie sodowej (0-12/0 oraz 0-8/0). Zwiększenie kwasowości obserwowane jest w całym zakresie mocy kwasowej, tj. centrów z których amoniak desorbuje się do temperatury 300 °C (W), w zakresie od 300 do 450 °C (M), oraz od 450 do 550 °C (S). Pomiary chemisorpcji pirydyny (IR-Py) dowiodły, że w porównaniu do katalizatorów zawierających zeolit Na-ZSM-5 (0-8/0 oraz 0-12/0), niezależnie od ilości NiO, zastosowanie w preparatyce katalizato-

rów zeolitu po dwukrotnej wymianie jonowej (II-8/0 oraz II-12/0) spowodowało około 3-krotne zwiększenie liczby centrów kwasowych Brønsteda i 2,5-krotne zwiększenie liczby centrów Lewisa. Stwierdzono również zwiększenie mocy centrów kwasowych (E/E_0) – zarówno Brønsteda, jak i Lewisa (o 15–20%). Względnie wysokie stężenie centrów Lewisa jest związane z obecnością zarówno $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, jak i jonów Ni^{2+} , które wykazują charakter elektrofilowy.

Tabela 4.1.2.2. Kwasowość katalizatorów [183]

Table 4.1.2.2. Acidity of catalysts [183]

Kod	TPD-NH ₃ (mmol/g)				IR-Py (10^{-19}g^{-1})			
	180–300 °C	300–450 °C	450–550 °C	Σ	n_B	n_L	E/E_0 (%)*	
							B_{360}	L_{360}
0-8/0	0,07	0,37	0,20	0,64	3,0	13,1	72	70
I-8/0	0,16	0,37	0,25	0,78	–	–	–	–
II-8/0	0,15	0,46	0,26	0,87	8,6	32,8	85	80
0-12/0	0,12	0,44	0,22	0,78	2,8	14,8	70	60
I-12/0	0,16	0,46	0,25	0,87	5,8	16,6	77	68
II-12/0	0,20	0,48	0,26	0,94	8,4	34,0	80	72

n_B – liczba centrów kwasowych Brønsteda; n_L – liczba centrów kwasowych Lewisa; *moc centrów kwasowych: gdzie E_0 – ekstynkcja po chemisorpcji pirydyny w temperaturze 45 °C, E – ekstynkcja po parcjalej desorpcji pirydyny w temperaturze 360 °C.

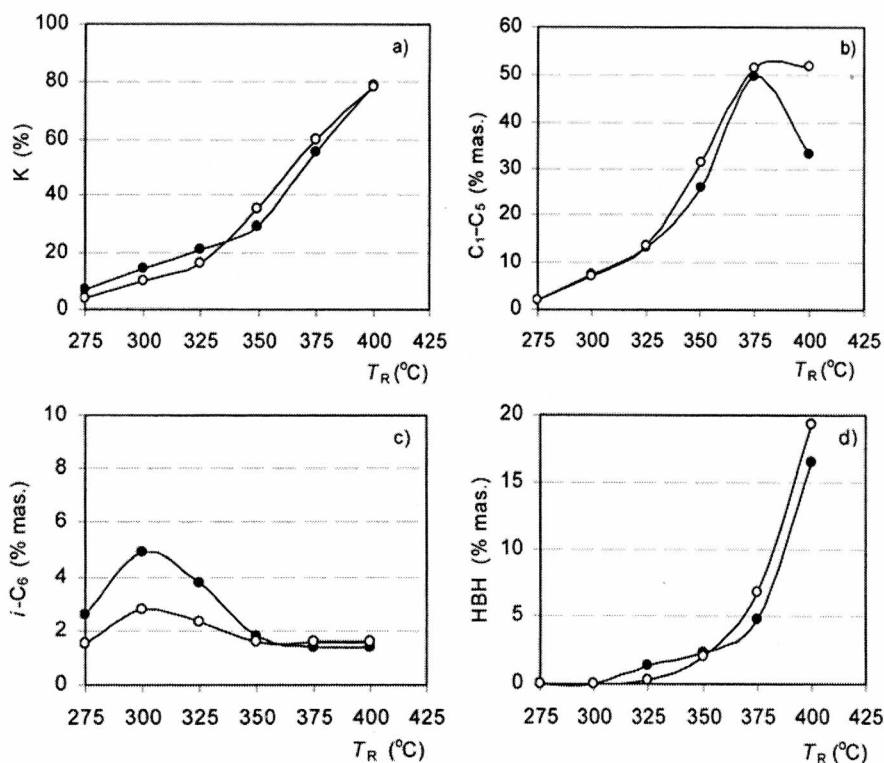
Tabela 4.1.2.3. Parametry strukturalne średniej hipotetycznej cząsteczki produktu otrzymanego podczas krakingu oleju parafinowego ($p = 7\text{ MPa}$, $\text{H}_2:\text{CH} = 500\text{ Nm}^3/\text{m}^3$, $\text{LHSV} = 2\text{ h}^{-1}$) [181]Table 4.1.2.3. Structural parameters of an average hypothetical hydrocarbon molecule obtained in paraffin oil cracking ($p = 7\text{ MPa}$, $\text{H}_2:\text{CH} = 500\text{ Nm}^3/\text{m}^3$, $\text{LHSV} = 2\text{ h}^{-1}$) [181]

Kod	T_R (°C)	LBH (% mas.)	C_A (%)	C_P (%)	Zawartość grup metylenowych w łańcuchach (%)				
					$\text{CH}_2^{n \geq 6}$	$\text{CH}_2^{n=4+5}$	$\text{CH}_2^{n=3}$	$\text{CH}_2^{n=2}$	$\text{CH}_2^{n=1}$
I-8/0	340	9,3	3,9	51,6	15,8	0,0	13,1	2,8	5,4
	360	12,3	4,9	51,1	12,9	0,0	16,0	3,8	5,4
	380	21,2	13,4	48,3	10,6	1,4	10,3	5,5	5,6
II-8/0	340	7,8	3,5	55,7	16,7	4,8	4,5	2,8	3,3
	360	15,2	5,1	54,8	13,2	6,1	5,1	3,4	4,6
	380	17,5	10,3	52,3	12,12	1,5	10,7	5,7	6,0
Surowiec	–	–	0,1	70,3	35,3	2,0	1,4	0,0	2,7

C_A , C_P – zawartość węgla odpowiednio w strukturach aromatycznych oraz parafinowych, LBH – wydajność frakcji o końcowej temperaturze wrzenia poniżej początkowej temperatury wrzenia surowca.

Wpływ stopnia wymiany jonowej w zeolicie na aktywność katalizatorów przebadano w reakcji krakingu oleju parafinowego. Eksperymenty prowadzono w zakresie temperatury 340–380 °C w następujących warunkach: $\text{H}_2:\text{CH} = 500\text{ Nm}^3/\text{m}^3$, $p = 7\text{ MPa}$,

LHSV = 2 h⁻¹. Przed oznaczeniem aktywności katalizatory aktywowano w przepływie wodoru (7 MPa, 340 °C, 4h). Zawartość węgla w strukturach aromatycznych (C_A) i parafinowych (C_P) oznaczano metodą IR na podstawie absorpcji promieniowania, odpowiednio przy 1610 cm⁻¹ oraz 720 cm⁻¹ [143]. Za miarę aktywności krakującej katalizatorów przyjęto zmiany zawartości grup $-(CH_2)_n-$ w strukturach parafinowych typu R-(CH₂)_n-CH₃ (650–850 cm⁻¹) oraz wydajność frakcji LBH, tj. frakcji o końcowej temperaturze wrzenia, niższej od początkowej temperatury wrzenia surowca. Wyniki oznaczeń aktywności wskazują (tab. 4.1.2.3), że pomimo mniejszej kwasowości katalizatora I-8/0 wydajność produktów krakingu (LBH, zawartość grup $-CH_2$) jest nieco wyższa niż uzyskana na katalizatorze II-8/0. Oba katalizatory wykazują zdolność katalizowania reakcji dehydrocyklizacji, wskazuje na to rosnąca wraz z temperaturą reakcji zawartość węgla w strukturach aromatycznych (C_A).



Rys. 4.1.2.1. Wpływ stopnia wymiany jonowej w zeolicie na aktywność katalizatorów.

Konwersja *n*-heksanu (a), wydajność węglowodorów: C_1-C_5 (b), $i-C_6$ (c) oraz HBH (d). Katalizatory: I-8/0 (○), II-8/0 (●) [181]

Fig. 4.1.2.1. Effect of zeolite ion exchange extent on catalyst activity. Conversion of *n*-hexane (a), yield of hydrocarbons: C_1-C_5 (b), $i-C_6$ (c) and HBH (d). Catalysts: I-8/0 (○) and II-8/0 (●) [181]

Porównanie aktywności katalizatorów w przemianie *n*-heksanu potwierdza małe różnice aktywności katalizatorów zawierających zeolit po jednokrotnej i dwukrotnej wymianie jonowej (rys. 4.1.2.1).

4.1.3. Wpływ ilości metalu

Wpływ ilości i rodzaju metalu (Ni, Ru) na właściwości fizykochemiczne i aktywność katalizatorów badano w przemianie *n*-heksanu (nośnik otrzymany metodą A) oraz w hydrokrakingu frakcji oleju parafinowego (nośnik preparowany metodą E).

Tabela 4.1.3.1. Wpływ zawartości metalu na właściwości fizykochemiczne katalizatorów [192]
Table 4.1.3.1. Effect of metal content on the physicochemical properties of the catalysts [192]

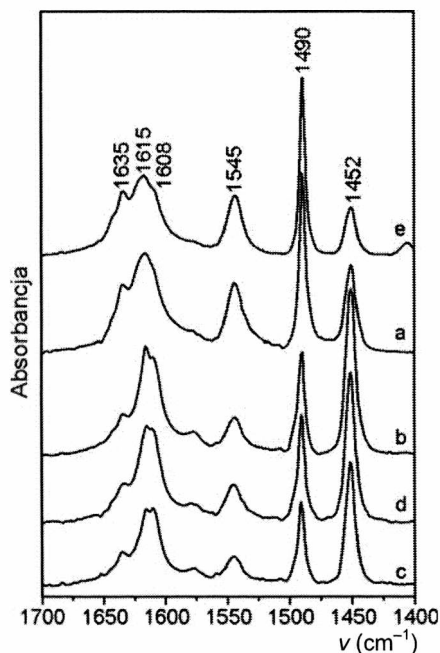
Kod	NiO (% mas.)	RuO ₂ (% mas.)	$V_{H_2}^a$ (cm ³ /g)	Powierzchnia właściwa (m ² /g)		Objętość porów (cm ³ /g)		Kwasowość (mmol/g)		
				S_{BET}	S_t^b	V_C^c	V_{MIK}^b	TPD-NH ₃	IR-Py	
									B	L
A	0,9	—	—	310	252	0,39	0,036	0,67	0,335	0,350
A(0/0,2)	0,8	0,21	—	295	230	0,38	0,033	—	0,320	0,250
A(8/0)	8,3	—	0,404	269	233	0,35	0,039	0,82	0,170	0,620
A(8/0,2)	8,2	0,19	0,587	244	219	0,34	0,031	0,81	0,180	0,580
A(12/0)	11,5	—	0,730	215	127	0,31	0,037	0,84	0,110	0,580

^a Objętość zaadsorbowanego H₂, ^b obliczona metodą *t*-plot, ^c przy $p/p_0 = 0,99$.

Jak wynika z tabeli 4.1.3.1, wprowadzenie metali do nośnika A (układ Ni,H-ZSM-5 + Al₂O₃) powoduje zmniejszenie powierzchni właściwej katalizatorów oraz objętości porów. Obserwowane zmniejszenie V_{MIK} sugeruje, że pory te mogą być zajmowane lub blokowane przez metal. Nie stwierdzono wpływu ilości metali na skład fazowy katalizatorów. Na dyfraktogramach XRD (nie zamieszczono w pracy) widoczny jest tylko sygnał przy kącie ugięcia 2θ równym 23,10°, który jest charakterystyczny dla Ni,H-ZSM-5; nie stwierdzono obecności żadnych sygnałów pochodzących od związków Ni czy Ru (Ni⁰, NiO, NiAl₂O₄, Ru⁰, RuO₂).

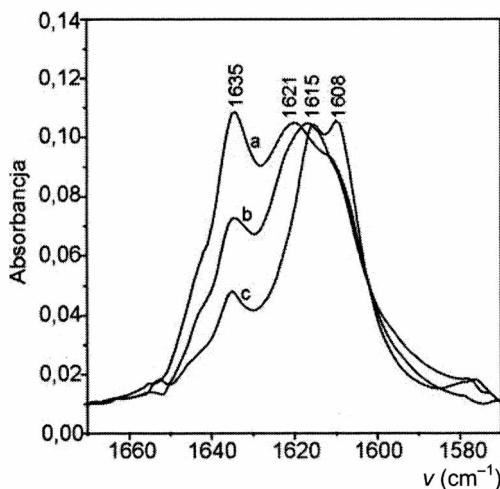
Pomiary chemisorpcji amoniaku (TPD-NH₃) wykazały, że po wprowadzeniu metali kwasowość katalizatorów zwiększyła się o 0,14–0,17 mmol NH₃/g. Inny efekt stwierdzono w badaniach metodą IR-Py. Wprawdzie wprowadzenie 8% mas. NiO powoduje zwiększenie sumarycznej kwasowości (o ok. 0,1 mmol Py/g), ale dalszy wzrost zawartości o 4% mas. zmniejsza kwasowość katalizatora. Kwasowość zmniejsza się również po dotowaniu katalizatorów rutenem. Różnice w wynikach kwasowości otrzymanych metodą TPD-NH₃ oraz IR-Py spowodowane są zapewne wielkością cząsteczek stosowanych zasad. Widma IR przy paśmie 1545 cm⁻¹ (rys. 4.1.3.1) oraz dane w tabeli 4.1.3.1 wskazują, że wprowadzenie NiO powoduje zmniejszenie stężenia centrów kwasowych Brønsteda (B). Efekt ten jest tym silniejszy im więcej NiO zawiera katalizator (porównanie widm a, b, c); może to być związane z „przykrywa-

niem” centrów B przez NiO. Równocześnie obserwuje się wzrost stężenia centrów Lewisa (L) (1452 cm^{-1}) bowiem jony niklowe mające charakter elektrofilowy są źródłem nowych centrów L.



Rys. 4.1.3.1. Wpływ wprowadzenia metali na widma IR pirydyny po adsorpcji i desorpcji w $170\text{ }^{\circ}\text{C}$: A (a), A(8/0) (b), A(12/0) (c), A(8/0,2) (d), A(0/0,2) (e)

Fig. 4.1.3.1. Effect of metal incorporation on IR spectra of pyridine after adsorption and desorption at $170\text{ }^{\circ}\text{C}$: A (a), A(8/0) (b), A(12/0) (c), A(8/0,2) (d), A(0/0,2) (e)

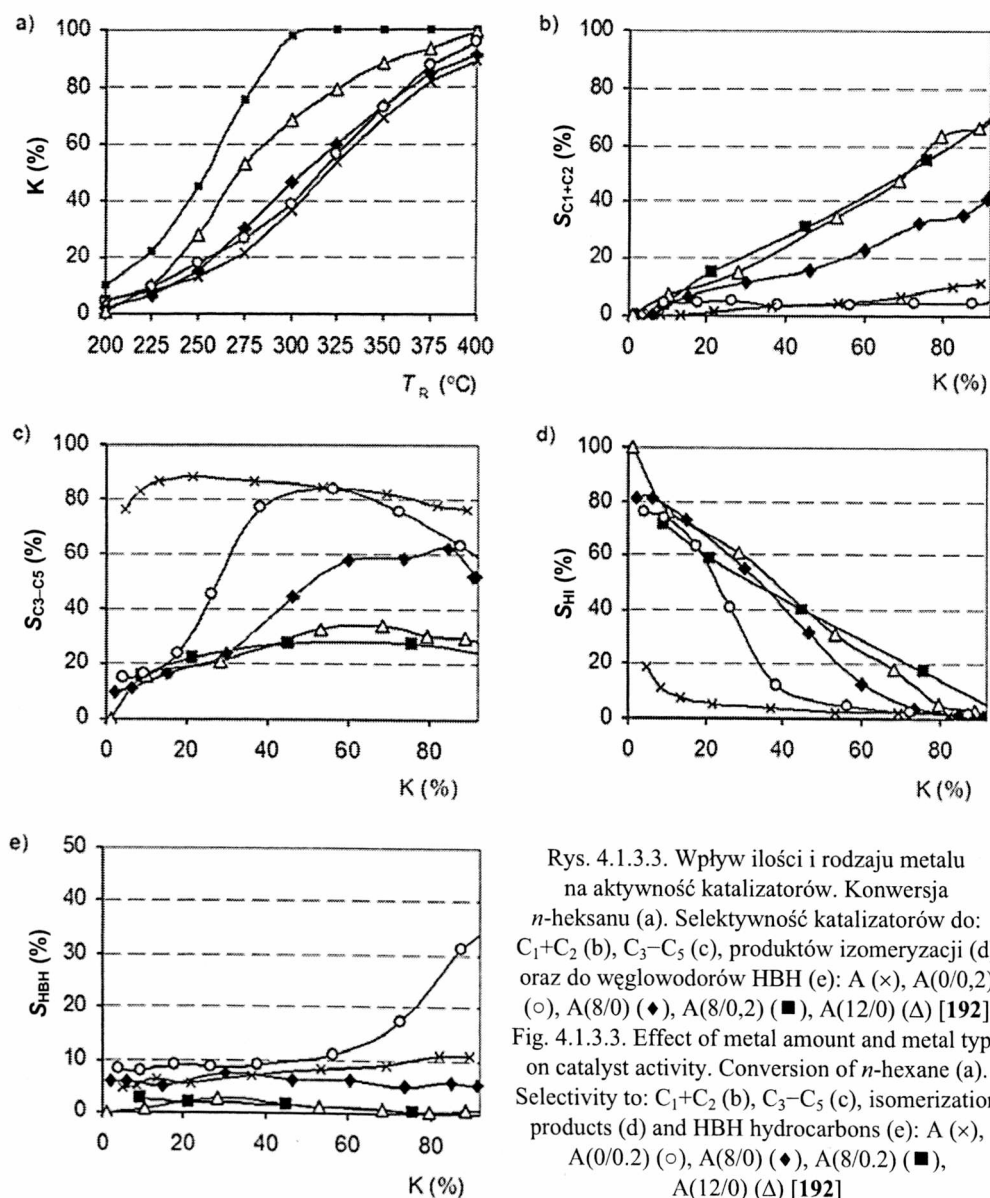


Rys. 4.1.3.2. Wpływ wprowadzenia niklu na moc centrów kwasowych Lewisa. Widma IR pirydyny po adsorpcji i desorpcji w $170\text{ }^{\circ}\text{C}$: zeolit (a), zeolit+ Al_2O_3 (próbka A) (b), A(8/0) (c) [184]

Fig. 4.1.3.2. Effect of metal incorporation on the strength of Lewis acid sites. IR spectra of pyridine after adsorption and desorption at $170\text{ }^{\circ}\text{C}$: zeolite (a), zeolite+ Al_2O_3 (sample A) (b), A(8/0) (c) [184]

Na podstawie widm zamieszczonych na rysunku 4.1.3.2 można stwierdzić, że wprowadzenie NiO do nośnika (porównanie widm b i c) powoduje zwiększenie udziału centrów L słabych i średniej mocy, którymi są jony Ni (pasma 1608 oraz 1615 cm^{-1}), natomiast zmniejszenie udziału centrów mocnych. Może to być wynikiem „przykrywania” mocnych centrów L przez NiO (1621 cm^{-1}). W wyniku zwiększenia ilości NiO z 8% do 12% mas. stwierdzono obniżenie stężenia centrów L (tab. 4.1.3.1, rys. 4.1.3.1); jest to zapewne wywołane tworzeniem się aglomeratów NiO, w których niektóre jony niklowe są niedostępne dla cząsteczek Py. Dotowanie katalizatorów rutenem powoduje niewielkie obniżenie stężenia centrów L (tab. 4.1.3.1, rys. 4.1.3.1). Dotyczy to zarówno katalizatorów nie zawierających (porównanie widm a i e), jak i zawierających 8% mas. NiO (porównanie widm b i d).

Aktywność katalizatorów oraz rozkład produktów konwersji $n\text{-C}_6$ przedstawiono na rysunkach 4.1.3.3 i 4.1.3.4 oraz w tabeli 4.1.3.2. Produkty reakcji podzielono na cztery grupy: (i) węglowodory C_1+C_2 , (ii) węglowodory $\text{C}_3\text{--C}_5$, (iii) węglowodory $i\text{-C}_6$ (produkty izomeryzacji) oraz (iv) węglowodory o temperaturze wrzenia powyżej $T_w n\text{-C}_6$ (HBH), które powstają w wyniku reakcji dehydrocyklizacji oraz aromatyzacji, jak również w reakcji przejściowych ugrupowań olefinowych z produktami krakingu.



Rys. 4.1.3.3. Wpływ ilości i rodzaju metalu na aktywność katalizatorów. Konwersja $n\text{-heksanu}$ (a). Selektyność katalizatorów do: C_1+C_2 (b), $\text{C}_3\text{--C}_5$ (c), produktów izomeryzacji (d) oraz do węglowodorów HBH (e): A (×), A(0/0,2) (○), A(8/0) (♦), A(8/0,2) (■), A(12/0) (Δ) [192]

Fig. 4.1.3.3. Effect of metal amount and metal type on catalyst activity. Conversion of $n\text{-hexane}$ (a). Selectivity to: C_1+C_2 (b), $\text{C}_3\text{--C}_5$ (c), isomerization products (d) and HBH hydrocarbons (e): A (×), A(0/0.2) (○), A(8/0) (♦), A(8/0.2) (■), A(12/0) (Δ) [192]

Produkty krakingu podzielono na C_1+C_2 oraz C_3-C_5 , ponieważ mechanizm powstawania tych węglowodorów jest różny. Tworzenia się C_1 i C_2 na dwufunkcyjnym katalizatorze nie można wyjaśnić w oparciu o klasyczny monomolekularny mechanizm. Zakładałby on bowiem formowanie bardzo niestabilnych, pierwszorzędowych karbokationów. Dlatego też (podobnie jak w pracach [41, 120, 163, 174]) przyjęto, że C_1+C_2 są wynikiem reakcji krakingu $n-C_6$ na centrach metalicznych katalizatora (hydrogenoliza). To założenie potwierdza fakt, że stosunek h/c (liczba moli $n-C_6$, które przereagowały do C_1+C_2 do liczby moli $n-C_6$, które przereagowały do C_3-C_5) rośnie zarówno ze zwiększeniem zawartości metali, jak i temperatury reakcji (T_R) (tab. 4.1.3.2). Należy pamiętać, że C_1+C_2 (jak również H_2) mogą powstawać zarówno na kwaśnych monofunkcyjnych, jak i na dwufunkcyjnych katalizatorach (charakteryzujących się słabą funkcją uwodorniającą) wtedy, kiedy konwersja alkanów zachodzi wg monomolekularnego mechanizmu przez nieklasyczny, pięcio-skoordynowany jon karboniowy. Mechanizm ten, w przeciwieństwie do mechanizmu bimolekularnego i oligomerycznego, jest preferowany przy niskich konwersjach surowca i w wysokich T_R .

Jak wynika z rysunku 4.1.3.3, na katalizatorach A, A(0/0,2) oraz A(8/0), w całym stosowanym zakresie T_R , uzyskuje się porównywalną konwersję n -heksanu. Katalizatory te różnią się jednak znacznie selektywnością. I tak, w obecności katalizatora A głównymi produktami są C_3-C_5 i niezależnie od konwersji (5–95%), selektywność katalizatora do tych produktów ($S_{C_3-C_5}$) przekracza 70% (rys. 4.1.3.3c). Selektywność do produktów izomeryzacji (S_{HI}) jest mała i wynosi 10–20% przy konwersjach niższych niż 10% (rys. 4.1.3.3d), zaś selektywność do HBH (S_{HBH}) nieznacznie wzrasta i osiąga wartość 10% przy konwersji wynoszącej 90% (rys. 4.1.3.3e). Modyfikacja funkcji uwodorniającej nośnika $Ni,H-ZSM-5+Al_2O_3$ (A) poprzez wprowadzenie 0,2% mas. RuO_2 (katalizator A(0/0,2)) lub 8% mas. NiO (katalizator A(8/0)) zauważalnie zwiększa S_{HI} , która jest termodynamicznie uprzywilejowana w niskich T_R . Można założyć, że przy większej liczbie atomów metalu jony karbeniowe, które uległy już izomeryzacji, mogą być uwodornione i mogą opuścić powierzchnię katalizatora zanim ulegną krakingowi (rozszczipienie β). Prawie porównywalna S_{HI} katalizatorów A(0/0,2) oraz A(8/0), które znacznie różnią się składem, może wynikać z jednej strony z większej aktywności uwodorniającej Ru niż Ni , a z drugiej z ograniczonego efektywnego wykorzystania niklu (z powodu powstawania nieredukowalnych, katalitycznie nieaktywnych spineli tlenków $Ni-Al$; rozdz. 4.2.1). Selektywność katalizatorów A(8/0) oraz A(0/0,2), szczególnie $S_{C_1+C_2}$, $S_{C_3-C_5}$ oraz S_{HBH} , w istotny sposób zależy od wielkości konwersji. $S_{C_1+C_2}$ oraz $S_{C_3-C_5}$ na A(8/0) rośnie wraz ze wzrostem konwersji, podczas gdy $S_{C_1+C_2}$ na A(0/0,2) jest mała, zaś $S_{C_3-C_5}$ przechodzi przez maksimum (rys. 4.1.3.3b oraz 4.1.3.3c). Należy zauważyć również, że S_{HBH} katalizatora A(0/0,2) jest większa niż pozostałych katalizatorów (przy konwersjach wyższych niż 60%) (rys. 4.1.3.3e).

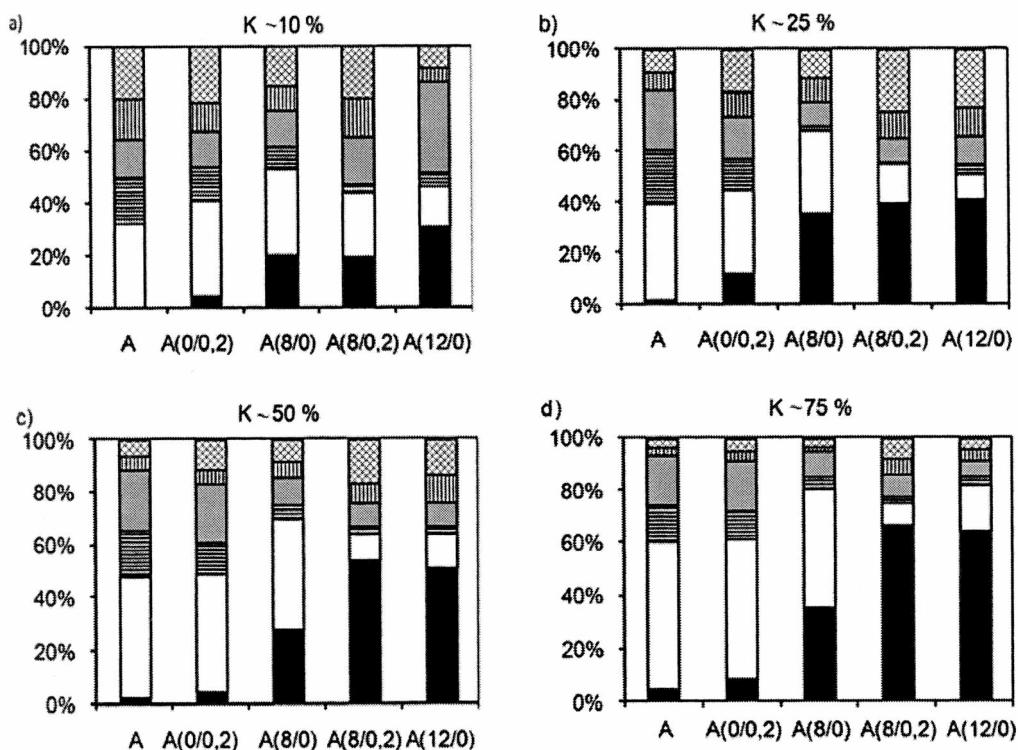
Tabela 4.1.3.2. Selektywność katalizatorów do produktów HI (S_{HI}), HBH (S_{HBH}) przy porównywalnym stopniu przemiany *n*-heksanu oraz charakterystyka produktów hydrokrakingu (HK) [192]
 Table 4.1.3.2. Catalyst selectivity to HI (S_{HI}) and HBH (S_{HBH}) products at comparable *n*-hexane conversion, and characteristics of hydrocracking products (HK) [192]

Kod	Konwersja (%)	S_{HI} (%)			HK			S_{HBH} (%)		
		DMC ₄	2MC ₅	3MC ₅	<i>h/c</i>	ζ	<i>i/n</i> (C ₄ +C ₅)	McyC ₅	BTX	C ₈ ⁺
A	10,2	–	6,0	3,8	<0,1	1,3	0,9	2,9	2,6	–
	25,1	0,3	2,9	1,8		1,4	0,8	1,7	3,6	0,5
	50,4	0,3	1,7	1,0		1,4	0,7	1,5	5,1	1,4
	74,3	0,2	0,8	0,5		1,5	0,8	0,9	7,8	1,1
A(0/0,2)	9,5	–	45,1	28,7	<0,1	1,8	0,5	3,1	1,5	3,4
	25,3	0,1	27,7	16,9		1,7	0,6	2,0	3,6	3,0
	50,9	0,1	3,4	2,7		1,8	0,5	1,9	5,9	2,9
	73,8	0,1	1,1	0,8		1,8	0,6	2,1	12,6	4,9
A(8/0)	10,5	–	50,2	29,1	<0,1	–	0,4	5,0	0,5	0,5
	26,3	–	37,4	23,3		2,0	0,5	2,8	2,8	0,8
	49,7	–	17,1	9,0	0,2	1,9	0,6	4,3	1,3	0,4
	73,6	0,1	2,1	1,3	0,3	2,2	0,5	3,3	1,2	1,1
A(8/0,2)	9,2	–	45,8	25,4	<0,1	1,5	0,3	1,5	–	1,3
	23,9	–	39,1	19,6	0,2	1,9	0,3	1,4	–	0,5
	50,0	–	23,5	12,9	0,4	2,1	0,4	1,0	–	0,4
	75,8	0,1	10,8	6,3	0,7	2,5	0,5	0,3	–	0,2
A(12/0)	10,2	–	47,3	28,9	0,2	1,9	0,2	0,9	–	–
	26,0	–	39,9	23,5	0,3	1,9	0,4	2,6	–	–
	49,5	–	22,5	13,4	0,4	2,1	0,6	0,9	–	–
	75,1	–	6,5	4,0	0,9	2,8	0,7	0,2	0,3	0,1

DMC₄ – dimetylobutan, 2MC₅, 3MC₅ – metylopentany, McyC₅ – alkilocyklopentany, BTX – benzen, toluen, ksyleny, C₈⁺ – węglowodory alkiloaromatyczne powyżej ośmiu atomów węgla, stosunek *h/c* – liczba moli *n*-C₆, które przereagowały do C₁+C₂ do liczby moli *n*-C₆, które przereagowały do C₃–C₅, ζ – współczynnik fragmentacji będący liczbą moli węglowodorów powstałych w wyniku krakingu jednego mola *n*-C₆ ($\zeta = \Sigma C_i / \Sigma i C_i / 6$), stosunek *i/n* – liczba moli węglowodorów rozgałęzionych do liniowych we frakcji C₄+C₅.

Dotowanie A(8/0) rutenem w ilości 0,2% RuO₂ istotnie zwiększa aktywność katalizatora w niskiej temperaturze reakcji (rys. 4.1.3.3a). W przedziale T_R 250–300 °C stwierdzono występowanie efektu synergetycznego pomiędzy tymi dwoma metalami: konwersja *n*-C₆ na A(8/0,2) była wyższa niż suma konwersji na A(8/0) oraz A(0/0,2). Należy zauważyć również, że A(8/0,2) jest bardziej aktywny w niższej temperaturze niż A(12/0). W obecności A(8/0,2) oraz A(12/0) stosunek *h/c* jest większy niż na innych katalizatorach, co świadczy o ich większej aktywności w reakcji hydrogenolizy (tab. 4.1.3.2). Stwierdzono również, że w całym zakresie konwersji wysoka funkcja uwodorniająca omawianych katalizatorów jest powodem ich zmniejszonej selektywności do HBH.

Rozkład produktów we frakcjach C_1 – C_5 , i - C_6 oraz HBH przy konwersji ok. 10, 25, 50 oraz 75% przedstawiono w tabeli 4.1.3.2 i na rysunku 4.1.3.4. W obecności wszystkich katalizatorów głównymi produktami reakcji izomeryzacji były metylopentany. Brak dimetylobutanów jest konsekwencją występowania kształtoselektywności typu PSS (ograniczenia w wyjściu produktów). Dwupodstawione izomery ze względu na kształt cząsteczki nie są w stanie szybko dyfundować przez pory katalizatora, dlatego ulegają krakingowi. Spośród metylopentanów powstawanie 2-metylopentanu było bardziej uprzywilejowane niż 3-metylopentanu. Podobny rozkład produktów izomeryzacji stwierdzili Yashima i wsp. [294] na Pt/H-ZSM-5. Według Jacobsa i wsp. [120] preferencyjne powstawanie 2-metylo- w porównaniu do 3-metyloalkanów świadczy o występowaniu kształtoselektywności typu TSS (ograniczenia w powstawaniu kompleksu przejściowego).



Rys. 4.1.3.4. Rozkład węglowodorów we frakcji C_1 – C_5 przy konwersji n -heksanu wynoszącej ok. 10% (a), 20% (b), 50% (c), 75% (d). C_1+C_2 ■, C_3 □, i - C_4 ▨, n - C_4 ▩, i - C_5 ▮, n - C_5 ▯ [192]

Fig. 4.1.3.4. Distribution within C_1 – C_5 fraction at n -hexane conversion amounting to about 10% (a), 20% (b), 50% (c), 75% (d). C_1+C_2 ■, C_3 □, i - C_4 ▨, n - C_4 ▩, i - C_5 ▮, n - C_5 ▯ [192]

Rozkład produktów krakingu przedstawiono jako procentowy udział węglowodorów od C_1 do C_5 we frakcji C_1 – C_5 (rys. 4.1.3.4) oraz scharakteryzowano za pomocą:

(i) stosunku h/c obliczanego jako liczba moli $n\text{-C}_6$, które przereagowały do C_1+C_2 (głównie hydrogenoliza) do liczby moli $n\text{-C}_6$, które przereagowały do $\text{C}_3\text{--}\text{C}_5$ (kraking na centrach kwasowych), (ii) współczynnika fragmentacji (ζ) będącego liczbą moli węglowodorów powstałych w wyniku krakingu jednego mola $n\text{-C}_6$ ($\zeta = \Sigma C_i / \Sigma i C_i / 6$), oraz (iii) stosunku i/n określającego liczbę moli węglowodorów rozgałęzionych do liniowych we frakcji C_4+C_5 (tab. 4.1.3.2).

Gdyby kraking n -heksanu zachodził zgodnie z klasycznym monomolekularnym mechanizmem proponowanym dla dwufunkcyjnych katalizatorów, jedynym produktem powinien być propan, ponieważ rozszczepienie β jonu karbeniowego, który zawiera tylko 6 atomów, może zachodzić tylko wg typu C (tj. krakingowi może ulec tylko drugorzędowy jon 2-metylopentylo-4-karbeniowy) [120]. Obecność węglowodorów C_4 oraz C_5 świadczy o tym, że kraking $n\text{-C}_6$ musi przebiegać również zgodnie z mechanizmem dimeryzacja–kraking, który zakłada rozszczepienie β jonów karbeniowych C_{12} powstałych w wyniku dimeryzacji $n\text{-C}_6$. Na przebieg reakcji wg tego mechanizmu wskazuje również wartość współczynnika fragmentacji ζ , która jest mniejsza niż 2.

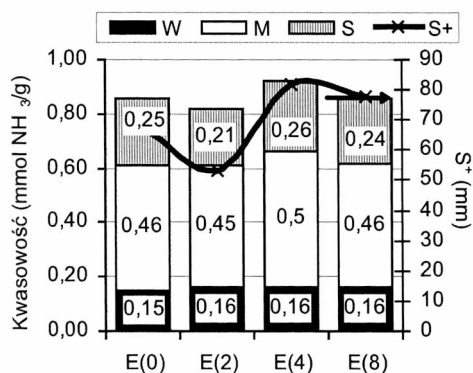
Rozkład produktów we frakcji $\text{C}_1\text{--}\text{C}_5$ dokumentuje, że na katalizatorach A, A(0,02) oraz A(8/0) procentowy udział propanu jest większy niż na A(12/0) oraz A(8/0,2) (rys. 4.1.3.4). Większy udział C_1+C_2 obserwowany w przypadku A(8/0) jest spowodowany nie tylko pierwotną hydrogenolizą $n\text{-C}_6$, ale również hydrogenolizą węglowodorów C_4 i C_5 , czego dowodzi mniejszy udział C_4+C_5 we frakcji $\text{C}_1\text{--}\text{C}_5$ otrzymanej na A(8/0) (w porównaniu do A oraz A(0/02)). Zwiększenie zawartości metali w katalizatorach (A(8/0,2) oraz A(12/0)) powoduje również hydrogenolizę C_3 . Należy jednak pamiętać o tym, że zmniejszenie udziału $\text{C}_3\text{--}\text{C}_5$ może być skutkiem ich udziału w reakcjach ubocznych innych niż hydrogenoliza.

Jak wynika z tabeli 4.1.3.2, produkty krakingu $\text{C}_4\text{--}\text{C}_5$ charakteryzują się niskim stosunkiem i/n . Podobne rezultaty otrzymał Lugstein i wsp., badając przemiany węglowodorów C_8 na Ni/ZSM-5 [163]. Niski stopień rozgałęzienia produktów krakingu jest spowodowany ograniczeniami sterycznymi. W zeolitach, w których wejście do kanałów ograniczają dziesięciocząłkowe pierścienie tlenowe, nie mogą się tworzyć jony α , γ , γ -trialkilokarbeniowe, w związku z tym rozszczepienie β typu A nie będzie zachodziło; produkty krakingu będą powstawać przez rozszczepienie β mniej rozgałęzionych karbokationów (rozszczepienie β typu B oraz typu C) [120]. Według Soualaha i wsp. [273] stosunek i/n w produktach krakingu niższy od 1 sugeruje, że powstają one z izomerów monopodstawionych. W przypadku wszystkich badanych katalizatorów podwyższenie T_R powodujące zwiększenie konwersji nie wpływa istotnie na zmianę stosunku i/n , natomiast stosunek ten przyjmuje mniejsze wartości na katalizatorach o wyższej funkcji uwodorniającej. I tak stosunek i/n jest najwyższy na katalizatorze A (od 0,7 do 0,9), który zawiera tylko 0,7% mas. Ni (nikiel wprowadzono do ZSM-5 metodą wymiany jonowej przed połączeniem z wodorotlenkiem glinu), natomiast na katalizatorach A(12/0) oraz A(8/0,2) charakteryzujących się najwyższą funkcją uwo-

dorniającą wynosił od 0,2 do 0,7. Generalnie, wyklucza się izomeryzację produktów krakingu, ponieważ bardziej uprzywilejowana jest izomeryzacja dłuższych węglowodorów, które obecne są w surowcu. Jednak w przypadku konwersji n -C₆ (gdzie różnica w liczbie atomów węgla między n -C₆ a C₄–C₅ jest niewielka) jest prawdopodobne, że przejściowe węglowodory nienasycone powstałe w reakcji krakingu przed uwodornieniem mogą ulec izomeryzacji na katalizatorach zawierających małą liczbę atomów metalu.

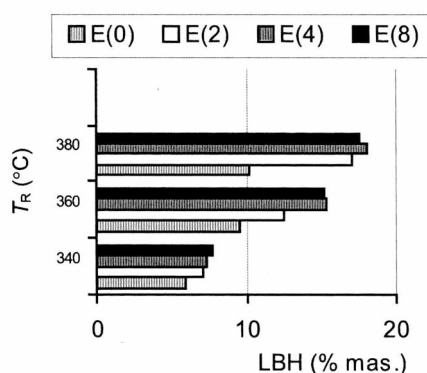
Rozkład produktów reakcji we frakcji HBH (tab. 4.1.3.2) wskazuje, że zawiera ona węglowodory BTX (benzen, toluen, głównie ksyleny), węglowodory alkiłoaromatyczne C₈⁺ oraz alkiłocyklopentany (McyC₅), co jest szczególnie widoczne na A(0/0,2) przy wyższych konwersjach surowca.

Wpływ wprowadzenia NiO w ilości do 8% mas. na właściwości katalityczne określono w przemianie węglowodorów n -parafinowych zawartych we frakcji oleju parafinowego (340–380 °C, $p = 7$ MPa, LHSV = 2 h⁻¹, H₂:CH = 500 Nm³/m³).



Rys. 4.1.3.5. Wpływ ilości NiO na rozkład mocy centrów kwasowych (TPD-NH₃) [182]

Fig. 4.1.3.5. Effect of NiO amount on acid site strength distribution (NH₃-TPD) [182]



Rys. 4.1.3.6. Wpływ temperatury reakcji na wydajność frakcji lekkiej (LBH) podczas konwersji oleju parafinowego [182]

Fig. 4.1.3.6. Effect of reaction temperature on the yield of low boiling hydrocarbons (LBH) during hydroconversion of paraffin oil [182]

Wyniki oznaczeń tekstury katalizatorów (metodą sorpcji benzenu) wykazały, że V_{MIK} mieści się w zakresie od 0,02 do 0,04 cm³/g, zaś V_{MEZ} od 0,32 do 0,38 cm³/g (tab. 4.1.3.3). Średni promień mezoporów w katalizatorach E(4) oraz E(8) jest większy od oznaczonych dla katalizatorów E(0) oraz E(2) i wynosi odpowiednio 4,3 i 4,0 nm. Całkowita kwasowość katalizatorów mieści się w zakresie od 0,82 do 0,92 mmol NH₃/g (rys. 4.1.3.5). Na powierzchni wszystkich katalizatorów dominują centra kwasowe o średniej mocy (M) tj. uwalniające amoniak w zakresie temperatury 300–350 °C. Udział centrów definiowanych jako S⁺ (amoniak związany z centrami kwasowymi powyżej końcowej temperatury desorpcji, 550 °C) jest nieco większy w E(4). Katalizator

E(8), w zakresie centrów M i S (tj. uwalniających amoniak powyżej temperatury 300 °C), charakteryzuje się mniejszą kwasowością od katalizatora E(4).

Tabela 4.1.3.3. Wpływ ilości NiO na teksturę katalizatorów (sorpcja benzenu) [182]
Table 4.1.3.3. Effect of NiO amount on catalyst texture (sorption of benzene) [182]

Kod	E(0)	E(2)	E(4)	E(8)
NiO (% mas.)	0,9	2,0	4,0	8,0
Sposób wprowadzenia metalu	–	I	I	F+I
Objętość porów (cm ³ /g)				
$V_{\text{MIK}} (>1,5 \text{ nm})$	0,026	0,036	0,016	0,037
$V_{\text{MEZ}} (1,5\text{--}100 \text{ nm})$	0,351	0,375	0,344	0,318
$r_{\text{MEZ}} (\text{nm})$	3,5	3,7	4,3	4,0

W badanym zakresie temperatury reakcji udział frakcji lekkiej LBH w produktach reakcji otrzymanych na katalizatorze E(0) jest najmniejszy i wynosi od 6–10% mas. (rys. 4.1.3.6). Zwiększenie ilości NiO do 4% mas. powoduje zwiększenie właściwości hydrokrakujących, natomiast dalszy wzrost ilości NiO do 8% mas. zmniejsza je nieznacznie (360 i 380 °C). Potwierdzają to wyniki oznaczeń zawartości grup metylenowych w łańcuchach parafinowych (tab. 4.1.3.4).

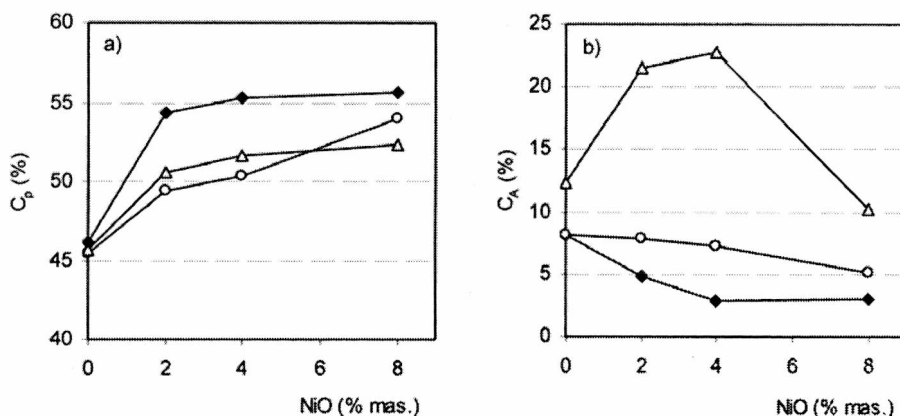
Tabela 4.1.3.4. Parametry strukturalne średniej hipotetycznej cząsteczki produktu [182]
Table 4.1.3.4. Structural parameters of an average hypothetical molecule of the product [182]

Kod	T_R (°C)	C_A (%)	C_P (%)	Zawartość grup metylenowych w łańcuchach (%)				
				$\text{CH}_2^{n \geq 6}$	$\text{CH}_2^{n=4+5}$	$\text{CH}_2^{n=3}$	$\text{CH}_2^{n=2}$	$\text{CH}_2^{n=1}$
E(4)	340	2,8	55,3	15,7	4,9	4,1	2,6	3,0
	360	7,2	50,3	12,2	4,1	5,8	3,3	3,6
	380	22,7	51,7	12,1	1,4	9,7	7,7	4,0
E(8)	340	3,5	55,7	16,7	4,8	4,5	2,8	3,3
	360	5,1	54,8	13,2	6,1	5,1	3,4	4,6
	380	10,3	52,3	12,2	1,5	10,7	5,7	6,0
Surowiec*	–	0,1	70,3	35,3	2,0	1,4	0,0	2,7

* Olej parafinowy, C_A , C_P – zawartość węgla odpowiednio w strukturach aromatycznych oraz parafinowych.

Zawartość węgla związanego w strukturach parafinowych (C_P) oraz w strukturach aromatycznych (C_A) w produktach przemiany frakcji oleju parafinowego przedstawiono na rys. 4.1.3.7. Na katalizatorze E(0) udział C_P jest mniejszy o ok. 25%, w porównaniu do surowca (70,3%), podczas gdy udział C_A jest większy i wynosi 8% oraz 12,5% odpowiednio w T_R 340–360 °C i 380 °C. Produkty otrzymane na E(2) charakteryzują się większą o ok. 5–10% zawartością C_P niż produkty uzyskane na E(0). Zwiększenie ilości metalu aktywnego z 2 do 8% mas., niezależnie od T_R , w mniej-

szym stopniu zmienia udział struktur parafinowych w produktach (rys. 4.1.3.7a). Udział C_A w istotny sposób zależy od T_R (rys. 4.1.3.7b). W T_R 340 oraz 360 °C, udział C_A w produktach jest stosunkowo mały i wynosi od 8% dla E(0) do 5% dla E(8). W 380 °C, udział C_A na E(2) jest większy o ok. 10% w porównaniu do E(0), i wynosi 21,6%. Aby zmniejszyć zawartość C_A , konieczne jest zwiększenie zawartości NiO w katalizatorze do ilości większych niż 4% mas.



Rys. 4.1.3.7. Zawartość węgla związanego w strukturach parafinowych (C_P) i aromatycznych (C_A) w produktach reakcji otrzymanych w temperaturze: 340 °C (◆), 360 °C (○) oraz 380 °C (Δ) [182]

Fig. 4.1.3.7. Carbon content in paraffin (C_P) and aromatic structures (C_A) in products obtained at: 340 °C (◆), 360 °C (○), 380 °C (Δ) [182]

4.1.4. Podsumowanie

Badania nad wpływem składu chemicznego katalizatorów niklowych zawierających jako nośnik układ Ni,H-ZSM-5+Al₂O₃ (ilość zeolitu, stopień wymiany jonowej w zeolicie oraz ilość i rodzaj metali) na właściwości fizykochemiczne i katalityczne pozwoliły na wyprowadzenie następujących wniosków:

1. Zwiększenie ilości zeolitu w katalizatorach zawierających 4% mas. NiO z 20 do 50% mas. spowodowało zwiększenie kwasowości katalizatorów z 0,41 do 0,93 mmol NH₃/g (głównie w zakresie centrów uwalniających amoniak w temperaturze powyżej 300 °C). Stopień przereagowania *n*-heksanu na katalizatorach zawierających 30 i 40% mas. zeolitu jest zbliżony, a przereagowanie porównywalne z uzyskiwanym na katalizatorze zawierającym 50% mas. zeolitu otrzymuje się w temperaturze o 15 °C niższych. Na katalizatorze zawierającym 50% mas. zeolitu uzyskuje się o ok. 10–15% mas. więcej produktów izomeryzacji niż na pozostałych katalizatorach; wyższa jest również wydajność produktów krakingu. W badaniach konwersji surowca rzeczywistego (HON: zawartość S = 0,13% mas., $d_{20} = 0,8657$ g/cm³) stwierdzono, że po 20 godzinach pracy katalizator zawierający 30%

mas. zeolitu nie wykazywał zadowalającej aktywności, pomimo podwyższenia temperatury reakcji do 340 °C, podczas gdy na katalizatorze zawierającym 50% mas., przy porównywalnym czasie pracy, otrzymano w temperaturze 300 °C produkty o założonej temperaturze krzepnięcia poniżej -20 °C.

2. Katalizatory zawierające zeolit po dwukrotnej wymianie jonów Na^+ na H^+ (0,01% mas. Na) charakteryzują się większą o 0,16–0,23 mmol NH_3/g kwasowością całkowitą, trzykrotnie większą liczbą centrów Brønsteda oraz dwu i półkrotnie większą liczbą centrów Lewisa w porównaniu do katalizatorów zawierających zeolit w formie sodowej (1,75% mas. Na). Obserwuje się również zwiększenie mocy centrów kwasowych (E/E_0) – zarówno Brønsteda, jak i Lewisa (o 15–20%). Stwierdzenie to jest słuszne dla katalizatorów zawierających 8 i 12% mas. NiO.

Pomimo że kwasowość katalizatora zawierającego 8% mas. NiO oraz zeolit po jednokrotnej wymianie jonowej (0,61% mas. Na) jest o 0,09 mmol NH_3/g mniejsza niż kwasowość katalizatora z zeolitem po dwukrotnej wymianie jonowej, testy katalityczne z zastosowaniem oleju parafinowego ($\text{H}_2:\text{CH} = 500 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$, $p = 7 \text{ MPa}$, $\text{LHSV} = 2 \text{ h}^{-1}$) oraz *n*-heksanu pozwoliły ustalić, że wydajność produktów krakingu na obu katalizatorach jest zbliżona.

3. Po wprowadzeniu metali (8% i 12% mas. NiO, 0,2% mas. RuO_2) do układu Ni,H-ZSM-5+ Al_2O_3 stwierdzono zmniejszenie powierzchni właściwej katalizatorów oraz objętości porów (w tym objętości mikroporów); odnotowano również zmniejszenie kwasowości Brønsteda i zwiększenie kwasowości Lewisa.

Testy katalityczne z zastosowaniem *n*-heksanu pozwoliły ustalić, że:

- w obecności wszystkich badanych katalizatorów głównymi produktami reakcji izomeryzacji były metylopentany, przy czym ilość 2-metylopentanu była większa niż 3-metylopentanu,

- modyfikacja funkcji uwodorniającej układu Ni,H-ZSM-5+ Al_2O_3 przez wprowadzenie 8% NiO lub 0,2% RuO_2 w istotny sposób wpływa na selektywność katalizatorów. Przy stopniu przereagowania *n*-heksanu do 30% stwierdzono zmniejszenie selektywności tych katalizatorów do produktów reakcji hydrokrakingu ($\text{C}_3\text{--}\text{C}_5$) i zwiększenie selektywności do produktów reakcji izomeryzacji. Dużą selektywność do produktów dehydrocyklizacji i aromatyzacji (HBH) stwierdzono jedynie na katalizatorze dotowanym tylko 0,2% RuO_2 przy konwersji *n*-heksanu powyżej 60%,

- dalsza modyfikacja funkcji uwodorniającej katalizatora zawierającego 8% mas. NiO, poprzez dodatkowe wprowadzenie 4% NiO lub 0,2% mas. RuO_2 , powoduje zwiększenie stopnia przereagowania *n*-heksanu w niskiej temperaturze reakcji. Katalizatory te wykazały dużą selektywność do produktów hydrogenolizy ($\text{C}_1\text{--}\text{C}_2$), natomiast małą selektywność do węglowodorów $\text{C}_3\text{--}\text{C}_5$ oraz HBH,

- węglowodory $\text{C}_4\text{--}\text{C}_5$ będące produktami krakingu *n*-heksanu (zachodzącego głównie wg mechanizmu dimeryzacja–kraking) charakteryzują się niskim stopniem rozgałęzienia, co oznacza, że powstają głównie w wyniku rozszczepienia β jonów alkilokarbeniowych C_{12} zachodzącego wg typu B i/lub C.

4. Badania aktywności katalizatorów w przemianie węglowodorów parafinowych zawartych we frakcji oleju parafinowego pokazały, że katalizatory zawierające 2% i 4% mas. NiO katalizują reakcję dehydrocyklizacji i aromatyzacji. Aby zmniejszyć w produktach reakcji zawartość węglowodorów aromatycznych, należy zwiększyć ilość NiO do powyżej 4% mas.

4.2. Wpływ metody preparatyki katalizatorów

W niniejszym rozdziale omówiono wyniki badań nad wpływem sposobu preparatyki katalizatorów niklowych zawierających 8% mas. NiO oraz jako nośnik układ $\text{Ni}_2\text{H-ZSM-5}(\text{NiZs})+\text{Al}_2\text{O}_3$ (1:1) na ich właściwości fizykochemiczne (rozdz. 4.2.1) oraz katalityczne (rozdz. 4.2.2). Wcześniej opublikowane w pracach [89, 93, 180, 182] wyniki zostały uzupełnione o charakterystykę właściwości fizykochemicznych z zastosowaniem metod XPS, TPR, chemisorpcji H_2 , SEM, TEM oraz IR-Py.

4.2.1. Wpływ metody preparatyki katalizatorów na ich właściwości fizykochemiczne

W tej części pracy przedstawiono wyniki badań katalizatorów, które różniły się sposobem łączenia/mieszania zeolitu z wodorotlenkiem glinu oraz sposobem wprowadzenia metalu aktywnego (tab. 4.2.1.1).

W metodzie łączenia zeolitu z wodorotlenkiem glinu oznaczonej jako A odpowiednie proszki mieszano w roztworze wodnym przez 4 h, następnie suszono i formowano za pomocą 1% HNO_3 . W metodzie A_S mieszaninę suchych proszków zeolitu i wodorotlenku glinu poddano peptyzacji (1% HNO_3), a następnie formowaniu. Metoda oznaczona jako E polegała na mieszanii dwóch oddzielnie przygotowanych past: zeolitu $\text{Ni}_2\text{H-ZSM-5}$ z 1% HNO_3 oraz peptyzatu wodorotlenku glinu (otrzymanego za pomocą 1% HNO_3). W metodzie E_P zeolit w postaci proszku dosypywano do peptyzatu wodorotlenku glinu.

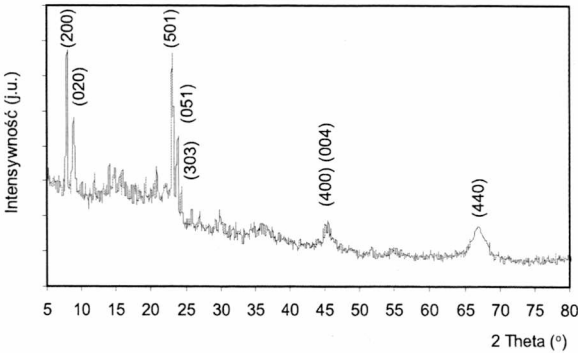
Nikiel wprowadzano w formie roztworu azotanu(V) niklu(II) przed etapem formowania nośnika (metoda F), poprzez impregnację uformowanego i wykalcynowanego nośnika (metoda I) oraz metodą F+I, w której połowę założonej ilości wprowadzano przed formowaniem katalizatora, drugą zaś połowę przez impregnację (po kalcynacji). W przypadku wprowadzania składnika aktywnego przed formowaniem katalizatora, w metodzie E łączenia zeolitu z wodorotlenkiem glinu, prekursor niklu był dodawany podczas peptyzacji wodorotlenku glinu (taka procedura miała na celu przeciwdziałanie osadzaniu się metalu na centrach aktywnych zeolitu oraz blokowaniu jego kanałów), natomiast w metodzie A łączenia zeolitu z wodorotlenkiem glinu, prekursor niklu był dodawany do mieszaniny proszków zeolitu i wodorotlenku glinu. Wytlóczki katalizatorów były suszone przez 18 h w 110°C , a następnie kalcynowane przez 3 h w 480°C .

Dyfraktogramy XRD wszystkich katalizatorów nie różniły się między sobą. Widoczne były na nich sygnały charakterystyczne dla niklowej formy zeolitu ZSM-5 (rozszczerpienie najsilniejszego sygnału przy kącie 2θ wynoszącym 23,10°) oraz szeroki sygnał pochodzący od γ-Al₂O₃. Nie stwierdzono obecności linii dyfrakcyjnych charakterystycznych dla związków stechiometrycznych NiO, oraz NiAl₂O₄, ani też sygnałów przy kątach 2θ wynoszących 32,2; 37,4; 45,5; 57,5; 60,6; 66,5°, które na podstawie bazy danych JCPDS (20-776, 20-777, 37-1292, 10-339) mogłyby pochodzić od niestechiometrycznych spineli tlenków Ni–Al o ogólnym wzorze Ni_xAl_(8/3–2/3x)O₄ gdzie 0 < x < 1. Przykładowy dyfraktogram katalizatora A/F+I przedstawiono na rys. 4.2.1.1.

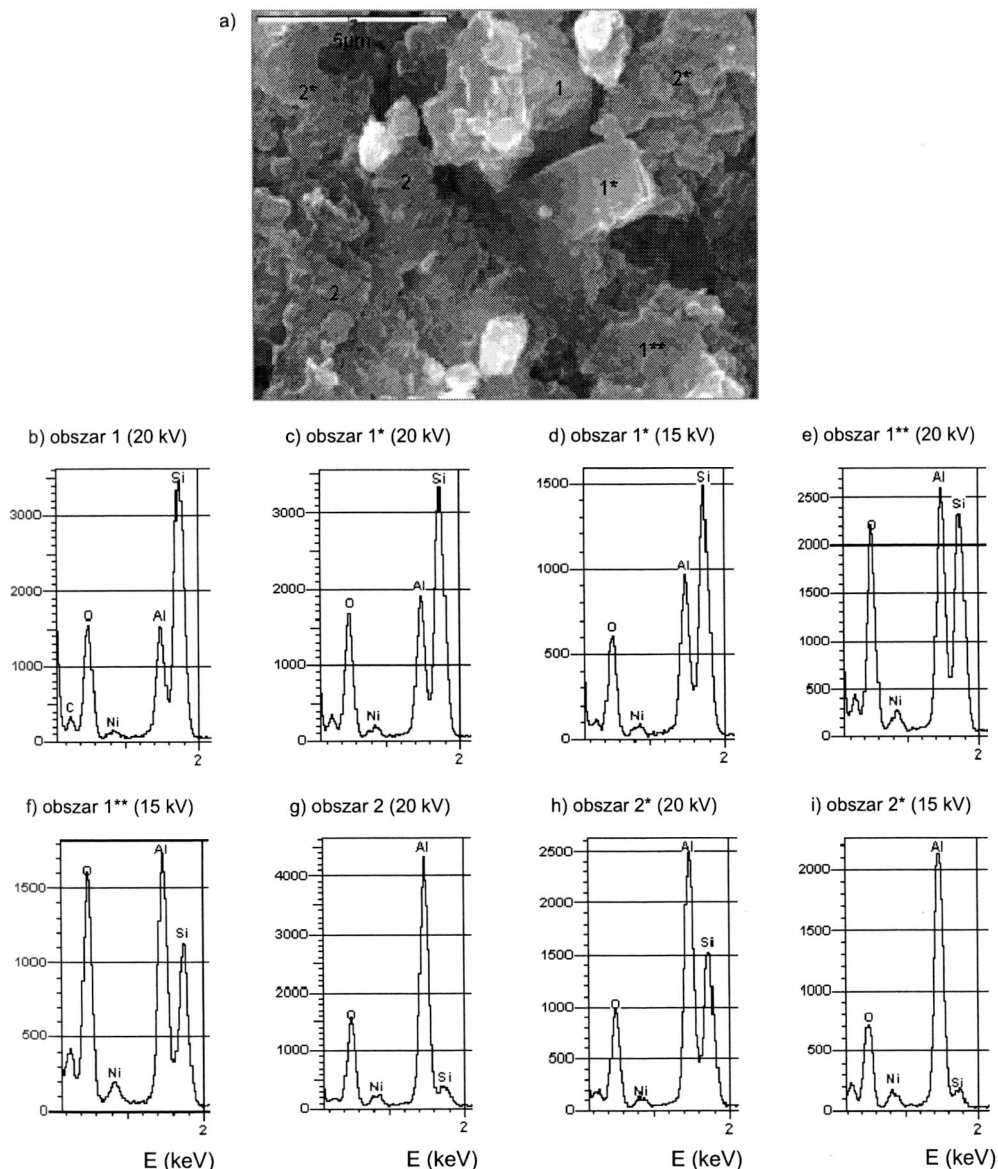
Tabela 4.2.1.1. Zestawienie badanych katalizatorów (8%NiO/Ni,H-ZSM-5+Al₂O₃).
Metoda preparatyki oraz charakterystyka funkcji metalicznej
Table 4.2.1.1. Catalysts under study (8%NiO/Ni,H-ZSM-5+Al₂O₃).
Preparation method and characteristics of metal function

Kod	Metoda preparatyki		Właściwości fizykochemiczne				$n_{Ni_a}/n \times 10^2$
	Łączenie zeolitu z wodorotlenkiem glinu	Wprowadzanie metalu	$V_{H_2}^a$ (cm ³ /g)	S_M^b (m ² /gNi)	D^c (%)	Podatność na redukcję ^d (j.u.)	
A/F+I	A	F+I	0,404	22,3	3,7	163	4,8
A/F	A	F	0,103	5,70	0,9	71	1,2
E/I	E	I	0,267	14,81	2,2	173	2,7
E/F+I	E	F+I	0,310	17,09	2,6	129	3,2
E/F	E	F	0,181	10,03	1,5	115	1,8
E _p /F	E _p	F	0,151	8,53	1,3	83	1,7
A _s /F	A _s	F	0,241	13,36	2,0	122	2,5

A – mieszanie proszków w roztworze wodnym, A_s – mieszanie suchych proszków, E – łączenie odpowiednich past, E_p – dodatek proszku zeolitu do peptyzatu, F – przed etapem formowania nośnika, I – impregnacja uformowanego nośnika, ^aobjętość zaadsorbowanego wodoru, ^bpowierzchnia metalu, ^cdyspersja, ^dzużycie wodoru do 500 °C (TPR), n_{Ni_a} – liczba dostępnych atomów niklu po uwzględnieniu dyspersji (500 °C), n – liczba centrów kwasowych (TPD-NH₃).



Rys. 4.2.1.1. Dyfraktogram XRD katalizatora 8%NiO/Ni,H-ZSM-5+Al₂O₃ (A/F+I)
Fig. 4.2.1.1. XRD pattern of 8%NiO/Ni,H-ZSM-5+Al₂O₃ catalyst (A/F+I)

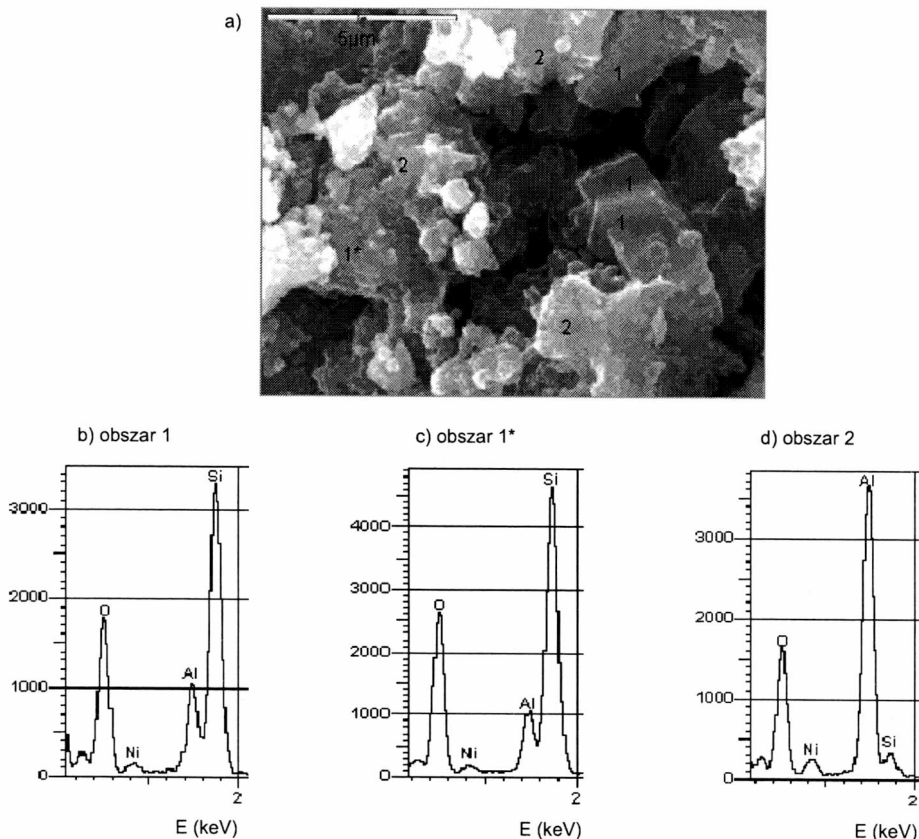


Rys. 4.2.1.2. Katalizator A/F+I: obraz SEM z zaznaczonymi obszarami analizy (a) oraz widma promieniowania rentgenowskiego (b–i)

Fig. 4.2.1.2. SEM micrograph of A/F+I catalyst with marked areas of analysis (a), and X-ray spectra (b–i)

W badaniach morfologii powierzchni katalizatorów i składu chemicznego ich warstw powierzchniowych zastosowano skaningową mikroskopię elektronową (SEM). Stwierdzono, że katalizatory serii A oraz E znacznie różnią się stopniem segregacji zeolitu i tlenku glinu. Na rysunkach 4.2.1.2 oraz 4.2.1.3 przedstawiono przykładowe

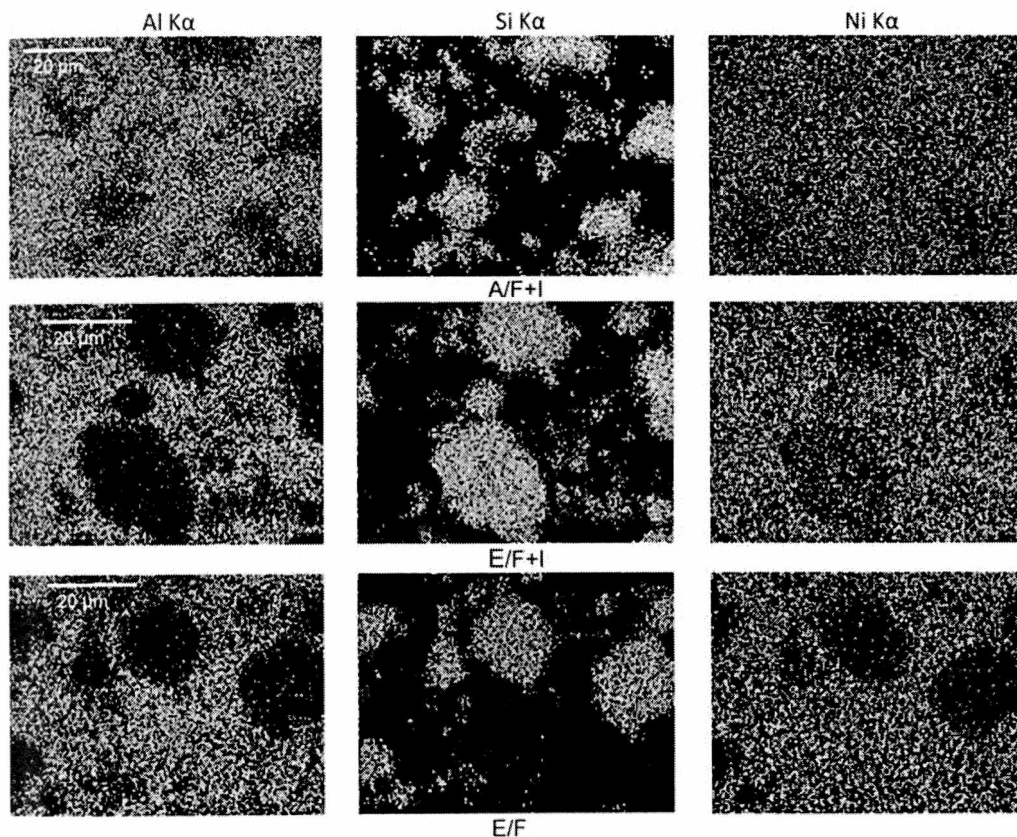
obrazy SEM katalizatorów A/F+I oraz E/F+I (z zaznaczonymi obszarami mikroanalizy) oraz widma promieniowania rentgenowskiego z wybranych obszarów.



Rys. 4.2.1.3. Katalizator E/F+I: obraz SEM z zaznaczonymi obszarami analizy (a) oraz widma promieniowania rentgenowskiego (20 kV) (b–d)

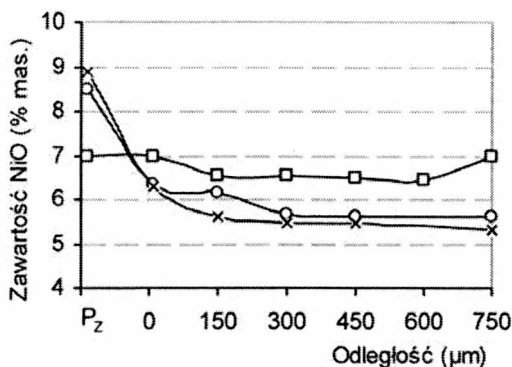
Fig. 4.2.1.3. SEM micrograph of E/F+I catalyst with marked areas of analysis (a), and X-ray spectra (20 kV) (b–d)

Kryształy zeolitu Ni,H-ZSM-5 występujące w A/F+I pokryte są grubszą warstwą Al_2O_3 niż kryształy zeolitów obecne w E/F+I. Wskazuje na to porównanie widm otrzymanych (20 kV) na kryształach zeolitów A/F+I (rys. 4.2.1.2b, c, e) oraz (rys. 4.2.1.3b, c). O pokryciu zeolitu warstwą Al_2O_3 świadczą wyniki pomiarów wykonanych w tych samych punktach, odpowiednio przy napięciu przyspieszającym 20 kV i 15 kV. Stosunek zliczeń liczby atomów Si/Al na widmach otrzymanych przy 15 kV (mniejsza głębokość, z której emitowane jest promieniowanie rentgenowskie) jest niższy niż przy 20 kV (rys. 4.2.1.2 porównanie widm c–d; e–f oraz h–i).



Rys. 4.2.1.4. Mapy rozmieszczenia glinu, krzemu oraz niklu na powierzchni katalizatorów (SEM)
 Fig. 4.2.1.4. SEM micrographs of the catalysts: distribution of aluminium, silica and nickel
 on catalyst surfaces

Mapy rozmieszczenia powierzchniowego Al oraz Si potwierdzają, że zastosowanie metody A łączenia zeolitu z wodorotlenkiem glinu prowadzi do lepszego wymieszania składników niż użycie metody E (rys. 4.2.1.4). W katalizatorach E/F+I oraz E/F krzem ulokowany jest w miejscach wolnych na obrazie glinu. Takie zjawisko jest słabiej widoczne w katalizatorze A/F+I. Mapy dystrybucji Ni pokazują, że metal ten w niewielkim stopniu pokrywa ziarna zeolitu katalizatora E/F; nie następuje więc zmiana jego lokalizacji podczas intensywnego mieszania past zeolitu i wodorotlenku glinu, jak również podczas obróbki termicznej. Stopień pokrycia kryształów zeolitu E/F+I niklem jest większy, ponieważ w preparatyce tego katalizatora tylko połowę założonej ilości wprowadzano na etapie łączenia past, pozostałą część metodą impregnacji. Należy zauważyć, że stosując roztwór azotan(V) niklu(II) o pH równym 4,8 można było się spodziewać nieco lepszej adsorpcji na zeolicie (PZC ok. 4) niż na tlenku glinu (PZC ok. 7–8) [239].



Rys. 4.2.1.5. Rozmieszczenie niklu wzdłuż przekroju poprzecznego wytłoczki.
Powierzchnia zewnętrzna (P_z), wewnętrzny brzeg wytłoczki (0 μm), środek wytłoczki (750 μm).
Katalizatory: A/F+I (x), E/F+I (o), E/F (□)

Fig. 4.2.1.5. Nickel distribution along the cross-section of the extrudates. External surface (P_z), internal edge of the extrudates (0 μm), centre of the extrudates (750 μm).

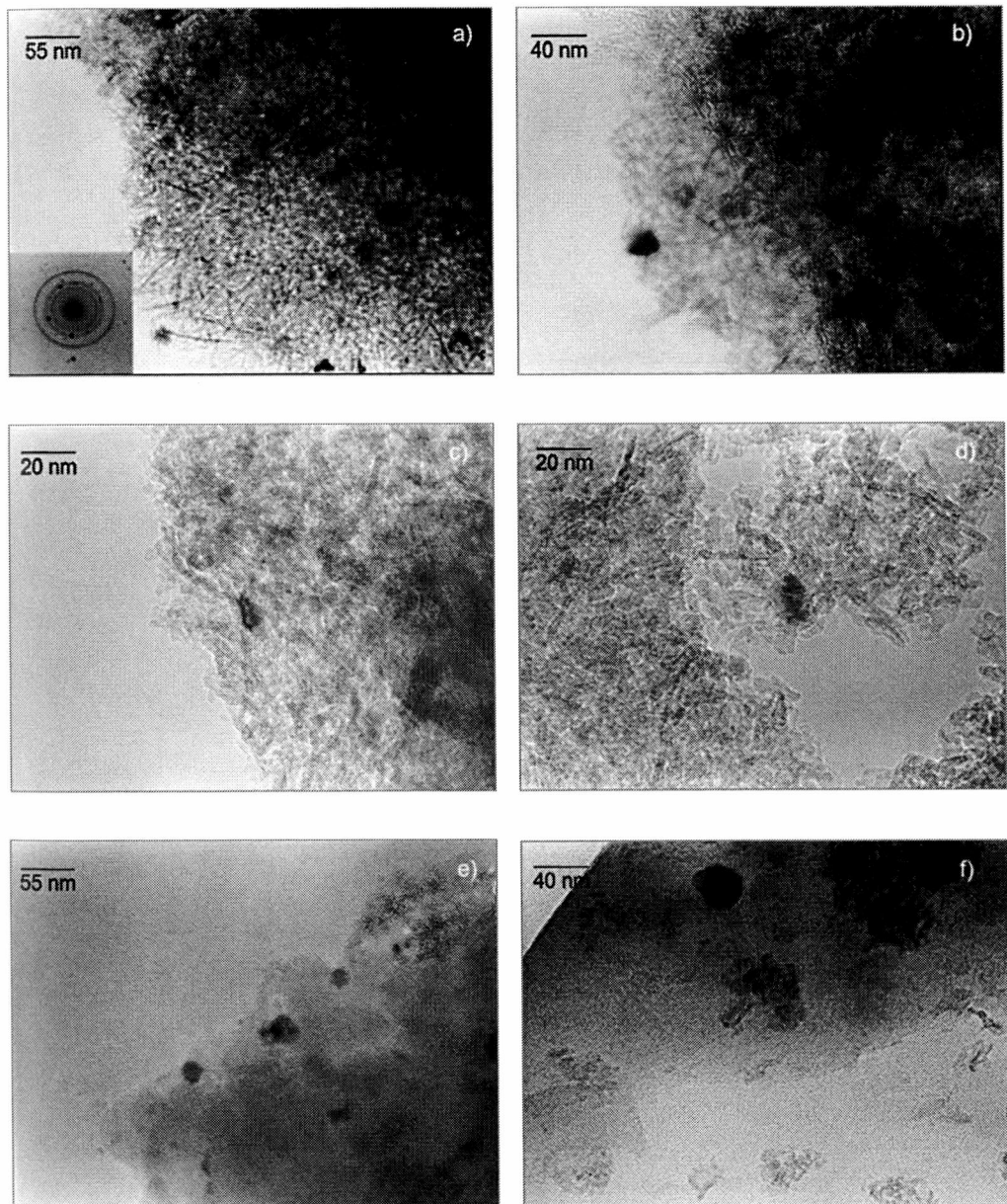
Catalysts: A/F+I (x), E/F+I (o), E/F (□)

Sposób preparatyki wpływa nie tylko na rozmieszczenie Ni na powierzchni katalizatorów, ale również na jego dystrybucję wzdłuż średnicy wytłoczki. Oznaczone za pomocą sondy rentgenowskiej miejscowe stężenia Ni (co 150 μm) przedstawiono na rysunku 4.2.1.5. Najmniejsze różnice są obserwowane dla E/F, gdy całą założoną ilość niklu wprowadzono przed etapem formowania. Wprowadzanie niklu według metody dwuetapowej (A/F+I, E/F+I) powoduje zwiększenie jego ilości na powierzchni zewnętrznej wytłoczki i równocześnie zmniejszenie jego ilości w kolejnych warstwach tym większe, im mniejszy jest średni rozmiar porów katalizatora (A/F+I) (tab. 4.2.1.2).

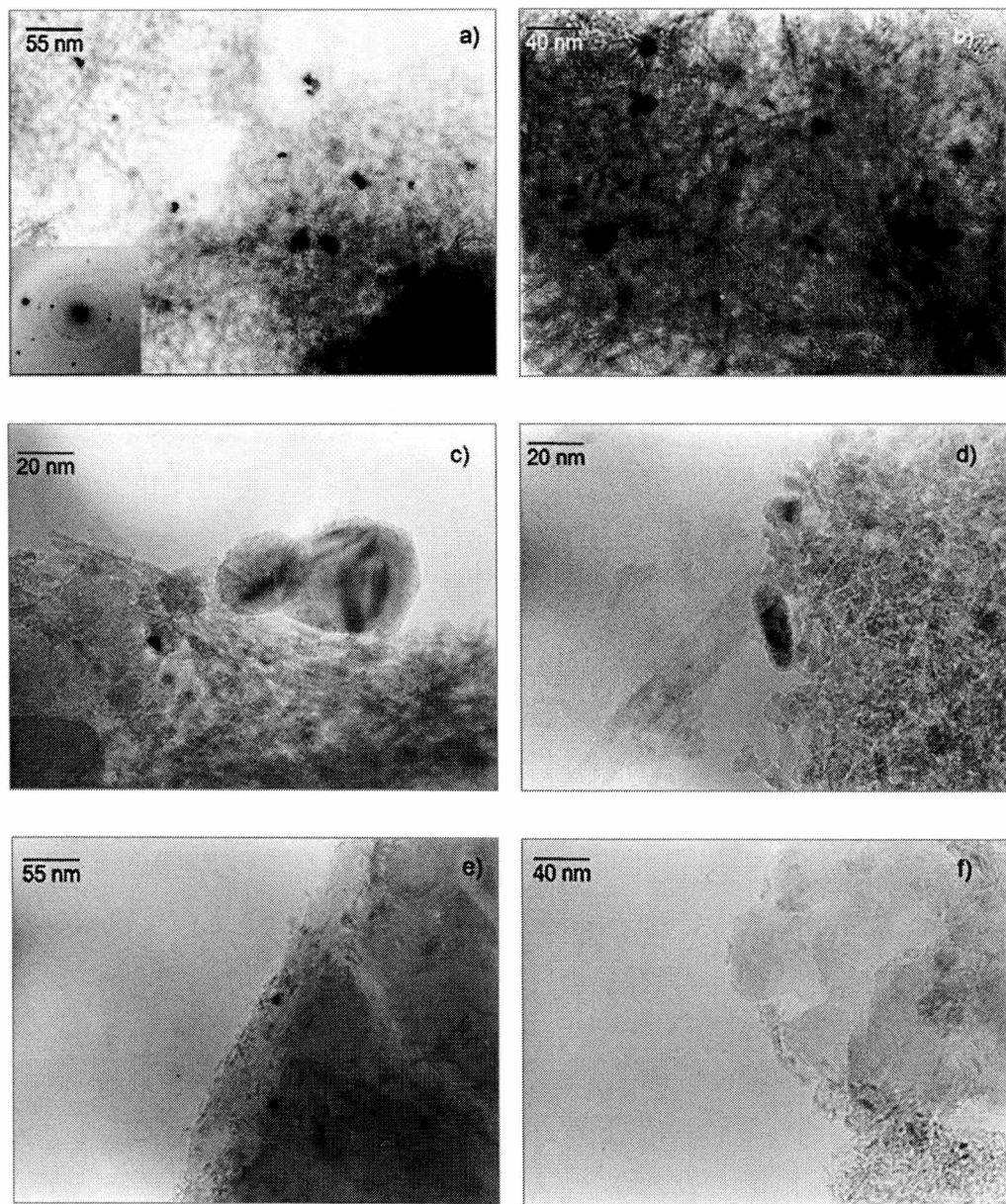
Obrazy TEM otrzymane dla wybranego katalizatora serii A (katalizator A/F+I) oraz E (katalizator E/F) przedstawiono na rysunkach 4.2.1.6 oraz 4.2.1.7.

Na obrazach dyfrakcji elektronowej obu katalizatorów widoczne są pierścienie typowe dla γ -Al₂O₃ (przy 2,37; 1,97 oraz 1,39 Å) oraz refleksy charakterystyczne dla niklu (przy 2,03; 1,76; 1,24 oraz 1,05 Å) (rys. 4.2.1.6a oraz 4.2.1.7a).

Mikrostruktura tlenku glinu w A/F+I (połowa założonej ilości niklu wprowadzona do wodorotlenku glinu, natomiast druga połowa metodą impregnacji katalizatora 4% NiO/zeolit+Al₂O₃) wskazuje na obecność krystalitów niklu o rozmiarach od 7–19 nm (rys. 4.2.1.6a–d). Wielkość krystalitów niklu osadzonych na tlenku glinu w E/F (cała założona ilość niklu wprowadzona do wodorotlenku glinu) jest bardziej zróżnicowana. Obok dominujących krystalitów niklu o rozmiarach 5,5–18 nm (rys. 4.2.1.7a, b) zauważyć można również większe krystality o rozmiarach 20–35 nm (rys. 4.2.1.7c, d) z dobrze widocznymi prążkami sieciowymi 0,20 nm pochodzącymi od Ni (111).



Rys. 4.2.1.6. Obrazy TEM katalizatora A/F+I:
 ziarna tlenku glinu (a–d) oraz kryształy zeolitu (e, f)
 Fig. 4.2.1.6. TEM micrographs of A/F+I catalyst:
 alumina grains (a–d) and zeolite crystals (e, f)



Rys. 4.2.1.7. Obrazy TEM katalizatora E/F: ziarna tlenku glinu (a–d) oraz kryształy zeolitu (e, f)

Fig. 4.2.1.7. TEM micrographs of E/F catalyst: alumina grains (a–d) and zeolite crystals (e, f)

Różna dystrybucja niklu na kryształach zeolitów w obu katalizatorach (rys. 4.2.1.6e, f oraz rys. 4.2.1.7e, f) jest konsekwencją zastosowanej metody wprowadzania metalu pod-

czas preparatyki katalizatora. Na kryształach zeolitu w katalizatorze E/F czasami obecne są niewielkie krystality niklu, natomiast na kryształach zeolitu katalizatora A/F+I występują krystality niklu od 13 do 28 nm.

Porównanie obrazów TEM obu katalizatorów potwierdza dobrze widoczny również na obrazach SEM większy stopień separacji tlenku glinu i zeolitu w katalizatorze E/F niż w katalizatorze A/F+I. Na obrazie TEM katalizatora E/F można zobaczyć sąsiadujące ze sobą ziarna cząstek tlenku glinu i kryształy zeolitu z wyraźnymi prążkami sieciowymi (1,07 nm) (rys. 4.2.1.7f), podczas gdy kryształ zeolitu w katalizatorze A(F+I) jest w dużym stopniu pokryty cząstkami tlenku glinu (rys. 4.2.1.6f).

Badania tekstury katalizatorów metodą sorpcji N_2 wykazały, że powierzchnia S_{BET} wszystkich katalizatorów mieści się w zakresie 258–298 m^2/g , objętość porów wynosi 0,28–0,36 cm^3/g , a średni promień porów 4,5–5,5 nm. Najmniejszą objętość mikroporów stwierdzono w katalizatorze, w którego preparatyce całą ilość niklu (8% w przeliczeniu na NiO) wprowadzono metodą impregnacji uformowanego nośnika (E/I) oraz w katalizatorach, w których preparatyce całą ilość niklu dodawano do mieszaniny proszków zeolitu i wodorotlenku przed etapem formowania (A/F, A_S/F). Objętość mikroporów pozostałych katalizatorów mieściła się w zakresie 0,032–0,041 cm^3/g .

Na podstawie pomiarów chemisorpcji amoniaku ustalono, że różnice w kwasowości nośników (zeolit+ Al_2O_3) wynikające z różnych metod łączenia składników nośnika (tab. 3.3, rozdz. 3.1) nie znalazły odzwierciedlenia w kwasowości katalizatorów (tab. 4.2.1.3). Powodem tego jest inna lokalizacja metalu, którego jony mogą być centrami kwasowymi Lewisa (L). Wyniki kwasowości otrzymane metodą IR-Py świadczą o tym, że we wszystkich katalizatorach dominują centra Lewisa; stosunek kwasowości B/L jest podobny i wynosi 0,24–0,28. Największą kwasowością Brønsteda (B) charakteryzują się katalizatory E/F oraz A/F+I.

Tabela 4.2.1.2. Struktura porowata katalizatorów niklowych
Table 4.2.1.2. Porous structure of nickel catalysts

Kod	Powierzchnia właściwa (m^2/g)		Objętość porów (cm^3/g)			Średnica porów (nm)	
	S_{BET}	S_t^a	V_C^b	V_{MEZ}	V_{MIK}^a	APD ^c	d_{BJH}^d
A/F+I	269	233	0,35	0,29	0,039	5,2	5,6
A/F	298	234	0,36	0,33	0,028	5,0	4,9
E/I	283	231	0,35	0,31	0,029	5,0	5,6
E/F+I	258	192	0,35	0,30	0,032	5,5	5,6
E/F	269	176	0,33	0,27	0,041	4,9	5,1
E_p/F	284	197	0,30	0,26	0,033	4,7	4,4
A_S/F	281	176	0,28	0,27	0,024	4,5	4,0

^a Metoda t -plot, ^b przy $p/p_0 = 0,99$, ^c średnia średnica porów, ^d średnica porów wyznaczona z krzywej desorpcji metodą BJH.

Kwasowość całkowita katalizatorów oznaczona metodą TPD-NH₃ mieści się w przedziale od 0,82 mmol NH₃/g (A/F+I) do 0,89 mmol NH₃/g (E/F). Z rozkładu mocy centrów kwasowych wynika, że w przypadku wszystkich katalizatorów ok. 50% kwasowości przypada na centra, z których amoniak jest desorbowany w zakresie temperatury 300–450 °C (M). Udział centrów definiowanych jako S⁺, tj. uwalniających amoniak w temperaturze wyższej od 550 °C, jest największy dla katalizatorów E/I oraz A/F.

Tabela 4.2.1.3. Właściwości kwasowe katalizatorów niklowych [93, 180, 182]

Table 4.2.1.3. Acidity of nickel catalysts [93, 180, 182]

Kod	TPD-NH ₃ (mmol/g)					IR-Py (mmol/g)		
	W	M	S	S ⁺	Σ	B	L	Σ
A/F+I	0,11	0,46	0,24	72	0,82	0,170	0,620	0,720
A/F	0,14	0,46	0,23	97	0,83	—	—	—
E/I	0,13	0,49	0,26	95	0,88	—	—	—
E/F+I	0,16	0,46	0,24	78	0,86	0,143	0,545	0,688
E/F	0,15	0,50	0,24	73	0,89	0,176	0,626	0,802
E _p /F	0,11	0,47	0,23	70	0,82	0,150	0,546	0,696
A _s /F	0,10	0,51	0,25	76	0,86	0,140	0,581	0,721

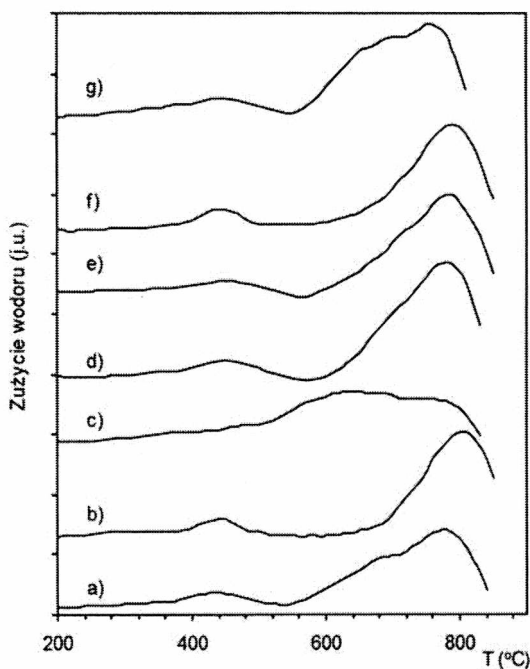
W, M, S – centra kwasowe uwalniające amoniak odpowiednio w 180–300, 300–450, 450–550 °C; S⁺ – wysokość sygnału w temperaturze 550 °C [mm].

W celu scharakteryzowania funkcji metalicznej katalizatorów niklowych wykonano pomiary podatności na redukcję (TPR) oraz pomiary chemisorpcji wodoru (powierzchnia metalu, S_M; objętość zaadsorbowanego wodoru, V_{H₂}; dyspersja, D). Oznaczenia zawartości niklu metodą ICP dowiodły, że jego ilość jest zbliżona do założonej i wynosi od 7,9 do 8,3% mas. NiO.

Podatność katalizatorów na redukcję jest miarą oddziaływań metal–nośnik [136, 147]. W badanych katalizatorach oddziaływanie między niklem a zeolitem, w porównaniu do oddziaływania z tlenkiem glinu, jest słabe. Oczywiście w warunkach obróbki hydrotermalnej lub kwasowej (która prowadzi do dealuminacji), na skutek reakcji Ni²⁺ z glinem pozasieciowym będą tworzyć się spinele Ni–Al [156, 220]. W niniejszej monografii oddziaływanie między niklem a nośnikiem są rozpatrywane jako oddziaływanie między niklem a tlenkiem glinu.

Na profilach TPR katalizatorów (z wyjątkiem E/I) widoczny jest główny zakres redukcji z maksimum w temperaturze 780–800 °C oraz mały zakres redukcji w 450 °C (rys. 4.2.1.8). Główny obszar redukcji E/I leży w zakresie temperatury 550–800 °C. Według Rynkowskiego i wsp. [252] występowanie „różnych” tlenków niklu, które w znacznym stopniu różnią się podatnością na redukcję, wynika z obecności w katalizatorze spineli tlenków Ni–Al oraz amorficznej warstwy tlenku niklu, która nie jest chemicznie związana, lecz z różną siłą oddziałuje z tlenkiem glinu. Redukcja struktur

spinelowych zachodzi powyżej 700 °C, podczas gdy Ni^{2+} w fazie amorficznej w zakresie temperatury 380–690 °C. Na podstawie kształtu profili stwierdzono, że podczas preparatyki katalizatorów występuje silne oddziaływanie między azotanem(V) niklu(II) a wodorotlenkiem glinu, prowadzące do powstania trudno redukowalnych struktur. Silne oddziaływanie między NiO i tlenkiem glinu, powodujące tworzenie powierzchniowych spineli tlenków Ni–Al, stwierdzono również w pracach [84, 107, 122, 147, 151, 245].



Rys. 4.2.1.8. Wpływ sposobu preparatyki katalizatorów niklowych na ich podatność na redukcję.

Profile TPR katalizatorów: A/F+I (a), A/F (b), E/I (c), E/F+I (d), E/F (e), E_p/F (f), A_s/F (g)

Fig. 4.2.1.8. Effect of the preparation method on the reducibility of nickel catalysts.

TPR profiles of catalysts: A/F+I (a), A/F (b), E/I (c), E/F+I (d), E/F (e), E_p/F (f), A_s/F (g)

Z danych zamieszczonych w tabeli 4.2.1.1 wynika, że wszystkie katalizatory charakteryzują się małą dyspersją niklu (0,9–3,7%). Dyspersja niklu oraz zużycie wodoru do temperatury 500 °C (obliczone na podstawie zużycia wodoru w pomiarach TPR) podczas redukcji katalizatorów, w których preparatyce całą ilość metalu (E/I) lub jej część (A/F+I, E/F+I) wprowadzono metodą impregnacji, są nieco większe niż na katalizatorach otrzymanych przez wprowadzenie prekursora metalu przed etapem formowania (A/F, E/F, E_p/F , A_s/F) (tab. 4.2.1.1). Mała dyspersja niklu w badanych katalizatorach (oznaczona po redukcji w 500 °C) jest konsekwencją małej podatności tlenków niklu na redukcję, co potwierdzają profile TPR.

W celu określenia składu chemicznego powierzchni katalizatorów zastosowano technikę spektroskopii fotoelektronów (XPS) (tab. 4.2.1.4). Względne stężenie atomów Ni (stosunek atomowy Ni/Al+Si) na powierzchni katalizatorów A/F+I, E/F+I oraz E/I jest nieco większe niż na powierzchni katalizatorów preparowanych przez wprowadzanie całej założonej ilości niklu metodą F (A/F, E/F, E_p/F, A_s/F). W tabeli 4.2.1.4 przedstawiono również udziały niklu odpowiadające różnym jego stanom energetycznym wynikającym z występowania w różnych związkach chemicznych.

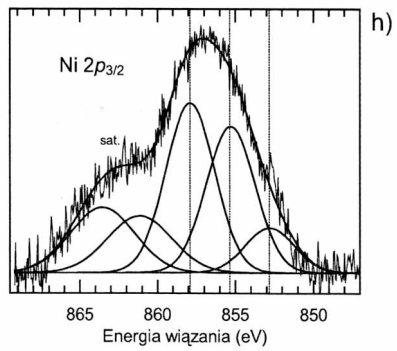
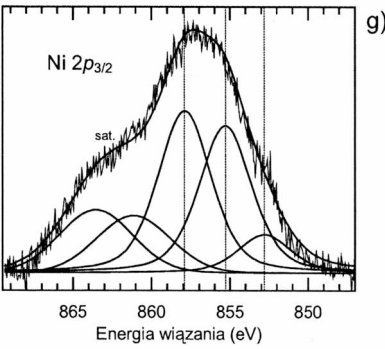
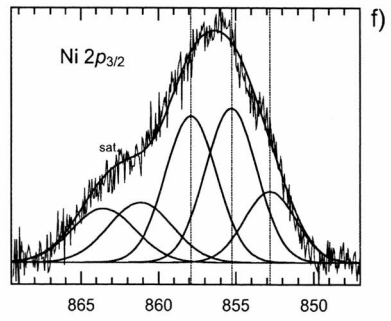
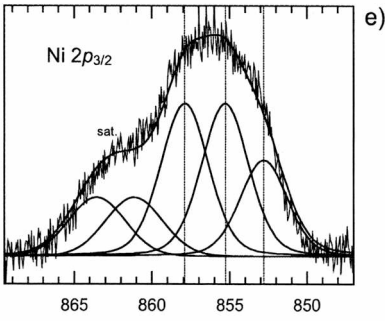
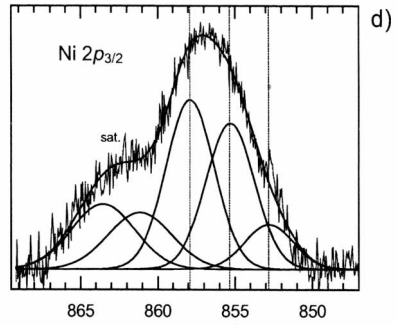
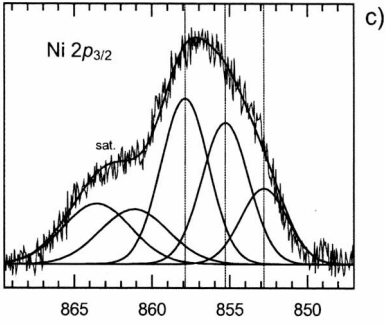
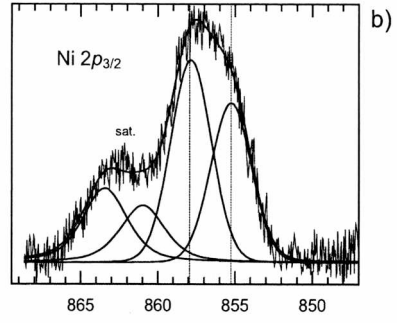
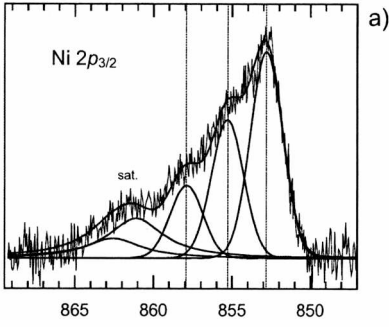
Tabela 4.2.1.4. Charakterystyka powierzchni katalizatorów metodą XPS (po redukcji w 500 °C, 1 h)
Table 4.2.1.4. XPS characteristics of catalyst surface (after reduction at 500 °C, 1 h)

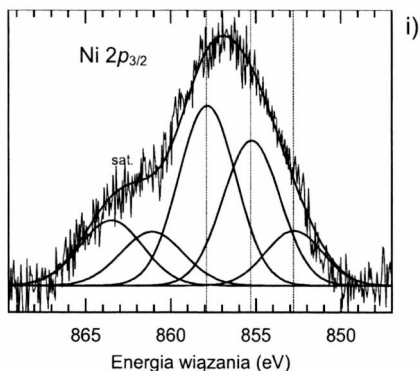
Kod	Skład chemiczny powierzchni (% at.)				Stosunek atomowy Ni/Al+Si	Względne udziały niklu* (% at.)		
	O	Al	Si	Ni		Ni ⁰ /Ni _{całk.} (852,8 eV)	NiO/Ni _{całk.} (855,3 eV)	NiAlO ₄ /Ni _{całk.} (857,9 eV)
A/F+I	63,0	32,6	3,1	1,31	0,037	14	40	46
A/F	62,4	34,6	2,1	0,87	0,024	9	40	51
E/I	65,1	30,2	3,3	1,38	0,041	18	41	41
E/F+I	62,6	31,5	4,6	1,27	0,035	11	46	43
E/F	62,5	34,3	2,0	1,21	0,033	7	41	52
E _p /F	62,6	33,5	2,7	1,19	0,033	9	42	49
A _s /F	62,7	32,7	3,5	1,15	0,032	10	40	50

Jako energię odniesienia przyjęto 284,6 e dla C 1s. * Na podstawie dekonwolucji widma Ni 2p_{3/2}.

Na podstawie dekonwolucji widm Ni 2p_{3/2} otrzymanych dla A/F+I po redukcji w 800 °C (rys. 4.2.1.9a) oraz po kalcynacji w 1100 °C (rys. 4.2.1.9b) przyjęto następujące energie wiązania (E_W): 852,8 eV dla Ni⁰, 855,3 eV dla NiO oraz 857,9 eV dla NiAlO₄. Wartości te są zbliżone do wartości literaturowych dla metalicznego Ni⁰ (853,0 eV [255]), NiO (854,0–855,0 eV [223, 255]) oraz NiAlO₄ (856,5–857,8 eV [134, 156, 223, 255]).

Wyniki XPS potwierdzają (stwierdzoną w badaniach TPR) małą podatność katalizatorów niklowych na redukcję w 500 °C. Udział Ni⁰ (% at.) na powierzchni katalizatorów nie przekraczał 20% (tab. 4.2.1.4). Niezależnie od sposobu łączenia zeolitu z wodorotlenkiem glinu, na powierzchni katalizatorów, w których preparatyce nikiel był wprowadzany metodą I oraz F+I, udział Ni⁰ był większy i wynosił od 11–18%, podczas gdy na powierzchni katalizatorów otrzymywanych metodą F wynosił 7–10%. Silne oddziaływanie między niklem a wodorotlenkiem/tlenkiem glinu, do jakiego dochodzi podczas impregnacji i kalcynacji katalizatorów, potwierdzone jest dużym udziałem spineli Ni–Al.





Rys. 4.2.1.9. Widma XPS $Ni\ 2p_{3/2}$ dla katalizatorów: A/F+I po redukcji w 800 °C (a), A/F+I po kalcynacji 1100 °C (b) oraz dla katalizatorów: A/F+I (c), A/F (d), E/I (e), E/F+I (f), E/F (g), E_p/F (h), A_s/F (i), wszystkie po redukcji w 500 °C

Fig. 4.2.1.9. XPS spectra of $Ni\ 2p_{3/2}$ region for catalysts: A/F+I after reduction at 800 °C (a), A/F+I after calcination at 1100 °C (b), as well as for catalysts: A/F+I (c), A/F (d), E/I (e), E/F+I (f), E/F (g), E_p/F (h), A_s/F (I), all after reduction at 500 °C

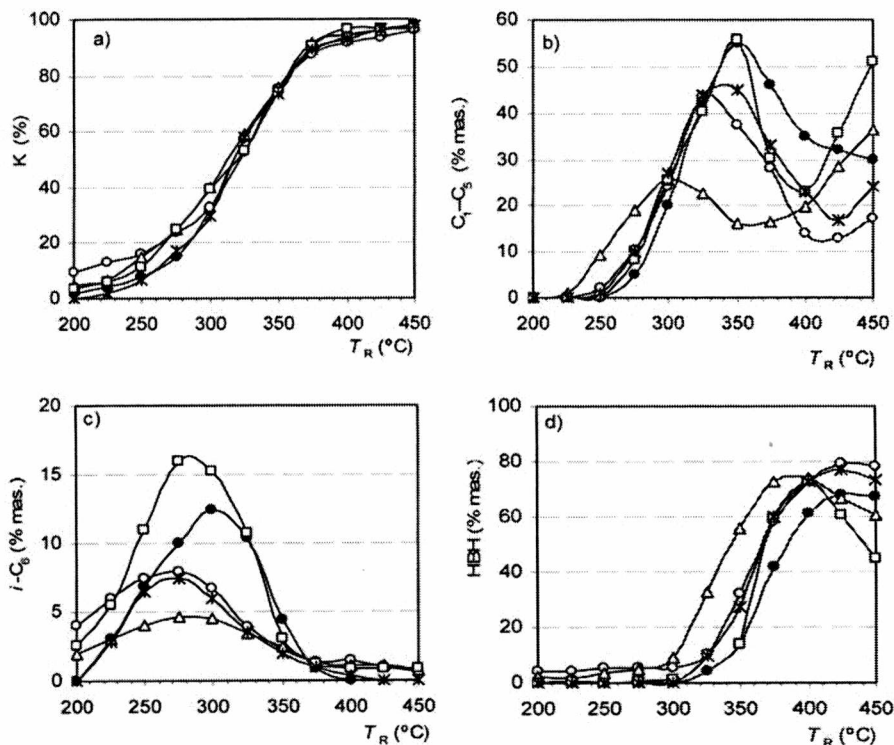
4.2.2. Wpływ metody preparatyki katalizatorów na ich aktywność

W rozdziale tym autorka omawia aktywność katalizatorów 8%NiO/Ni,H-ZSM-5 +Al₂O₃ różniących się sposobem preparatyki w przemianie węglowodoru modelowego – *n*-heksanu (*n*-C₆) oraz surowca rzeczywistego – frakcji oleju napędowego (HON).

Wyniki badań aktywności katalizatorów serii A oraz E w przemianie *n*-C₆ wykazały, że powyżej temperatury reakcji (T_R) 325 °C, konwersja na wszystkich katalizatorach jest zbliżona; poniżej tej temperatury – nieco wyższy stopień przemiany uzyskano na A/F (rys. 4.2.2.1).

Na katalizatorach, w których preparatyce stosowano dwuetapowe wprowadzenie metalu (E/F+I, A/F+I), otrzymano wyższą wydajność produktów izomeryzacji (*i*-C₆) niż na E/F oraz A/F; wynika to z większego stosunku liczby centrów metalicznych Ni⁰ (n_{Ni_a}) do kwasowych (*n*) (rozdz. 4.2.1; tab. 4.2.1.1). Stosunek n_{Ni_a}/n dla E/F+I oraz A/F+I wynosi 0,03 oraz 0,05, natomiast dla A/F oraz E/F odpowiednio 0,01 oraz 0,02. Można założyć, że przy większej liczbie centrów metalicznych jony karbeniowe, które uległy izomeryzacji, mogą być uwodornione i opuścić powierzchnię katalizatora, zanim ulegną krakingowi.

Pomimo że na katalizatorze E/I udział Ni⁰ jest względnie duży (tab. 4.2.1.4), to jednak wydajność *i*-C₆ jest bardzo niska. Wynika to prawdopodobnie zarówno z dużej odległości między centrami metalicznymi (znajdującymi się głównie na powierzchni zewnętrznej ziarna) a centrami kwasowymi (usytuowanymi wewnątrz struktury zeolitu), jak i z blokowania porów zeolitu przez klastery metali (niska V_{MIK} , tab. 4.2.1.2). „Odizolowane” centra metaliczne katalizują odwodornienie *n*-C₆, a następnie cyklizację, w wyniku czego powstają węglowodory HBH (rys. 4.2.2.1d). Obserwowane dla E/I maksimum na krzywej wydajności C₁–C₅ w temperaturze 300 °C (rys. 4.2.2.1b) sugeruje, że na tym katalizatorze istotną rolę w powstawaniu HBH odgrywają też reakcje polimeryzacji/alkilacji z udziałem produktów krakingu/hydrogenolizy *n*-C₆.



Rys. 4.2.2.1. Wpływ sposobu preparatyki katalizatorów zawierających 8% mas. NiO na ich aktywność.

Konwersja *n*-heksanu (a), wydajność węglowodorów: C_1-C_5 (b), $i-C_6$ (c) oraz HBH (d).

Katalizatory: A/F+I (●), A/F (○), E/I (Δ), E/F+I (□), E/F (×) [93]

Fig. 4.2.2.1. Effect of preparation method on the activity of 8 wt.% NiO catalysts.

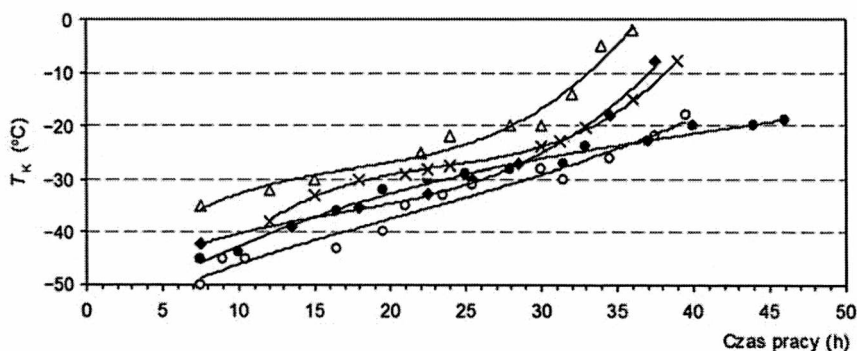
Conversion of *n*-hexane (a), yield of hydrocarbons: C_1-C_5 (b), $i-C_6$ (c) and HBH (d).

Catalysts: A/F+I (●), A/F (○), E/I (Δ), E/F+I (□), E/F (×) [93]

Nieco wyższa wydajność HBH na katalizatorze A/F w temperaturze reakcji do 300 °C może być spowodowana jego gorszą podatnością na redukcję (tab. 4.2.1.1), a tym samym względnie dużym udziałem jonów Ni^{2+} . Według Hoanga i wsp. występowanie efektu synergetycznego między jonami Ni^{2+} działającymi jak odwodorniające centra Lewisa a centrami Brønsteda powoduje zwiększenie aktywności katalizatora w kierunku reakcji aromatyzacji [108].

Biorąc pod uwagę możliwość zastosowania układów zawierających zeolit ZSM-5 w procesie katalitycznego odparafinowania frakcji ropy naftowej, przeprowadzono również badania aktywności katalizatorów w reakcji selektywnego krakingu węglowodorów parafinowych o łańcuchu normalnym (oraz ich monometylowych izomerów) zawartych we frakcji olejów napędowych. Badania wykonano z zastosowaniem frakcji hydrrafinatu lekkiego oleju napędowego (HON) zawierającego 0,13% mas. siarki ($d_{20} = 0,8657 \text{ g/cm}^3$; IBP = 216 °C; $T_K = +2 \text{ °C}$).

Charakter kwasowy nośnika i duży udział spineli tlenków Ni–Al sprzyjają zwiększonej odporności katalizatorów Ni na zatrucie związkami siarki [67, 221, 261, 295]. Według Yasudy i wsp. [295] zarówno centra kwasowe Brønsteda, jak i silne centra Lewisa obecne w nośniku obniżają gęstość elektronową osadzonego na nim metalu, a tym samym zmniejszają energię wiązania między metalem (wykazującym deficyt elektronowy) a atomami siarki będącymi akceptorami elektronów. Spinele tlenków Ni–Al, chociaż w reakcjach uwodornienia katalitycznie są nieaktywne [201], to wykazują stabilizujący efekt w stosunku do zredukowanej formy Ni [19, 20, 255]. Zjawisko to tłumaczone jest występowaniem efektów: (i) elektronowych ($\text{Ni}^0\text{--Ni}^{2+}$), (ii) geometrycznych wynikających z „rozcieńczenia” Ni^0 przez niezredukowaną fazę Ni^{2+} , (iii) wyłapywania H_2S przez Ni^{2+} [261].



Rys. 4.2.2.2. Wpływ sposobu preparatyki katalizatorów niklowych na ich stabilność ($T_R = 300\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 3,5\text{ MPa}$, $\text{LHSV} = 3\text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2 : \text{CH} = 500\text{ Nm}^3/\text{m}^3$) w procesie odparafinowania hydorracfinatu oleju napędowego ($S = 0,13\%$ mas., $d_{20} = 0,8657\text{ g/cm}^3$, $\text{IBP} = 216\text{ }^\circ\text{C}$, $T_K = +2\text{ }^\circ\text{C}$).

Katalizatory: A/F+I (○), A/F (Δ), E/I (×), E/F+I (◆), E/F (●) [89, 182]

Fig. 4.2.2.2. Effect of preparation method on the stability of nickel catalysts ($T_R = 300\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 3.5\text{ MPa}$, $\text{LHSV} = 3\text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2 : \text{CH} = 500\text{ Nm}^3/\text{m}^3$) in dewaxing of diesel oil hydorracfinat ($S = 0.13\text{ wt.}\%$, $d_{20} = 0.8657\text{ g/cm}^3$, $\text{IBP} = 216\text{ }^\circ\text{C}$, $T_K = +2\text{ }^\circ\text{C}$).

Catalysts: A/F+I (○), A/F (Δ), E/I (×), E/F+I (◆), E/F (●) [89, 182]

W tym cyklu badań za miarę aktywności i stabilności katalizatorów przyjęto temperaturę krzepnięcia (T_K) produktów oraz wydajność produktów po stabilizacji, tj. po odpędzeniu frakcji wrzącej poniżej początkowej temperatury wrzenia surowca. Katalizatory były wstępnie redukowane pod ciśnieniem 5 MPa, a następnie nasiarczane ($\text{CS}_2 : \text{surowiec} = 80:1$). Początkowa aktywność katalizatora zależy między innymi od jego odporności na zatrucie związkami siarki. Zmiana aktywności katalizatora z czasem pracy wynika zarówno z zatrucia kolejnych jego centrów metalicznych, jak i z jego zakoksovania. W reakcjach ubocznych prowadzących do powstawania koksu biorą udział nie tylko centra kwasowe, ale również, jak wykazały badania Rodrígueza i wsp. [247], zdeaktywowane przez siarkę centra metaliczne katalizatora.

Wyniki badań aktywności prowadzonych w temp. 300 °C i pod ciśnieniem 3,5 MPa przedstawiono na rysunku 4.2.2.2. oraz w tabeli 4.2.2.1.

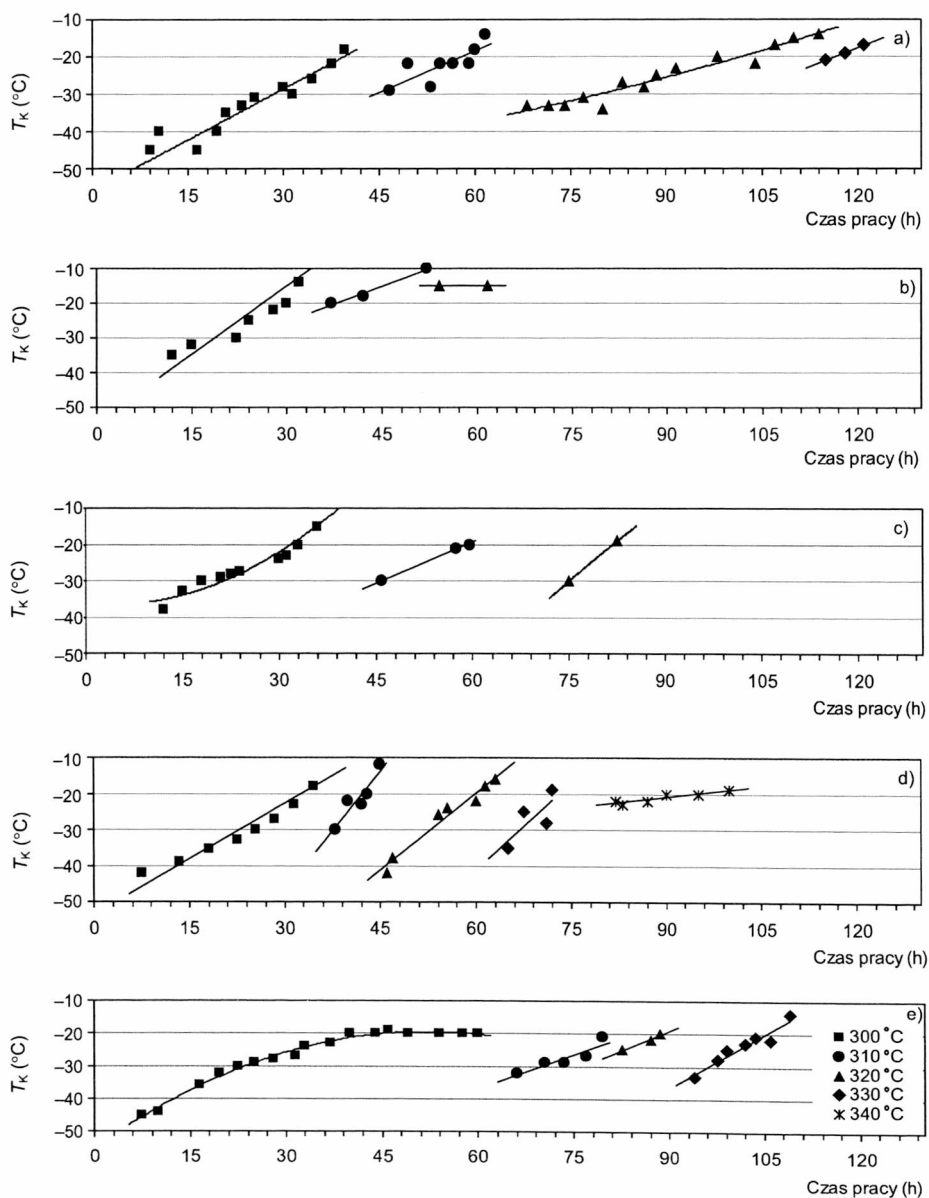
Z porównania T_K produktów otrzymanych na katalizatorach E/I, E/F oraz E/F+I wynika, że sposób wprowadzenia niklu zauważalnie wpływa na ich aktywność po 20–30 h pracy (rys. 4.2.2.2). Szybkość dezaktywacji katalizatorów E/I oraz E/F+I, w porównaniu do E/F, była większa. Temperatura krzepnięcia produktu otrzymanego na E/F wynosiła –20 °C nawet po 40 h pracy. Średnia T_K produktu (po stabilizacji) otrzymanego na tym katalizatorze była o ok. 10 °C niższa niż produktów otrzymanych na pozostałych katalizatorach, przy jednocześnie stosunkowo wysokiej wydajności tej frakcji (tab. 4.2.2.1.). Nieco większa aktywność początkowa katalizatora, do którego całą założoną ilość NiO wprowadzano przed etapem jego formowania (E/F), może wynikać z łatwiejszego dostępu łańcuchów węglowodorowych do centrów aktywnych zeolitu (większa V_{MIK}), jak również z równomiernego rozłożenia metalu w objętości wytłoczki katalizatora i większej odporności atomów Ni na zatrucie siarką.

Tabela 4.2.2.1. Właściwości produktów ciekłych po stabilizacji [182]
Table 4.2.2.1. Characteristics of liquid products after stabilization [182]

Katalizator	Wydajność produktu ciekłego (% mas.)	T_K (°C)
A/F+I	93,5	–32
A/F	92,7	–22
E/I	95,0	–23
E/F+I	85,5	–24
E/F	95,3	–33

Wpływ metody łączenia zeolitu z wodorotlenkiem glinu na aktywność oceniono przez porównanie wyników otrzymanych na katalizatorach A/F i E/F oraz A/F+I i E/F+I. Jak wynika z rysunku 4.2.2.2, temperatura krzepnięcia (T_K) produktów otrzymanych na katalizatorze A/F (składniki nośnika łączone przez mieszanie odpowiednich proszków, a następnie impregnację roztworem azotanu(V) niklu(II)) była wyższa niż otrzymanych na E/F (łączenie pasty zeolitu z 1% HNO_3 oraz peptyzatu wodorotlenku glinu zawierającego azotan(V) niklu(II)). W obecności A/F, stwierdzono również niższą wydajność produktu ciekłego. Mniejsza początkowa aktywność A/F niż E/F jest zapewne spowodowana utrudnionym dostępem surowca do centrów aktywnych zeolitu (mniejsza V_{MIK}), zaś gorsza stabilność silniejszym jego zakoksovaniem. Powstawaniu koksu na A/F sprzyja duży udział silnych centrów kwasowych definiowanych jako S^+ (rozdz. 4.2.1, tab. 4.2.1.3) oraz zauważalnie gorsza podatność fazy NiO na redukcję (rozdz. 4.2.1, tab. 4.2.1.1). Nieulegające redukcji jony Ni^{2+} , będące centrami L aktywnymi w reakcji odwodornienia, zwiększają selektywność katalizatora do produktów dehydrocyklizacji i aromatyzacji, które mogą być rozważane jako prekursory koksu.

Porównanie aktywności E/F i A/F oraz E/F+I i A/F+I wskazuje, że wpływ sposobu łączenia składników nośnika zależy od metody wprowadzenia Ni. W przeciwieństwie

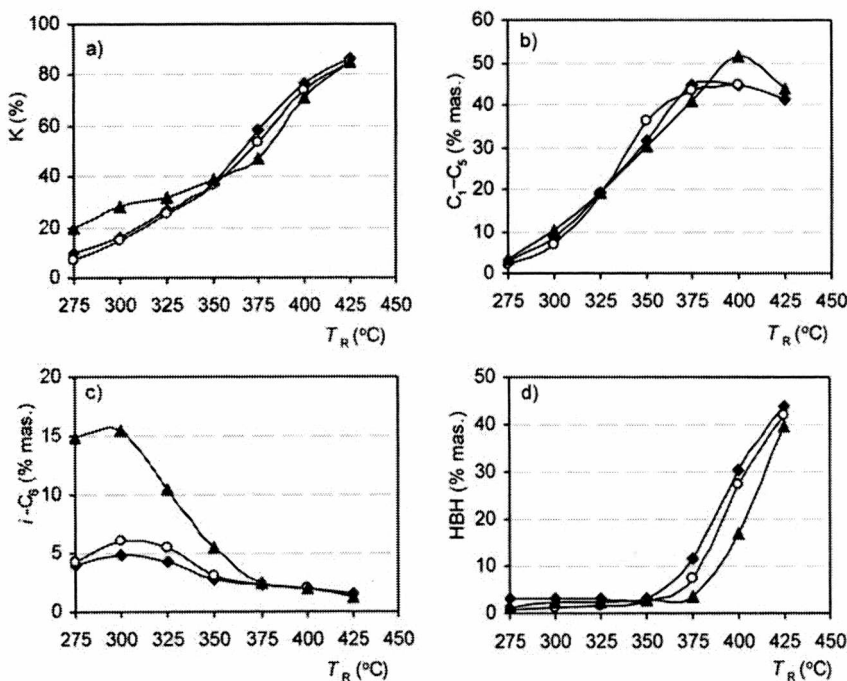


Rys. 4.2.2.3. Stabilność katalizatorów w procesie odparafinowania frakcji hydrowerazynatu olejny napędowego ($S = 0,13\%$ mas., $d_{20} = 0,8657 \text{ g/cm}^3$, IBP = 216°C , $T_K = +2^\circ\text{C}$; $p = 3,5 \text{ MPa}$, LHSV = 3 h^{-1} , $\text{H}_2:\text{CH} = 500 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$). Katalizatory: A/F+I (a), A/F (b), E/I (c), E/F+I (d), E/F (e) [89, 93]

Fig. 4.2.2.3. Catalyst stability in dewaxing of diesel oil hydrowerazynat (S = 0.13 wt.%, $d_{20} = 0.8657 \text{ g/cm}^3$, IBP = 216°C , $T_K = +2^\circ\text{C}$; $p = 3.5 \text{ MPa}$, LHSV = 3 h^{-1} , $\text{H}_2:\text{CH} = 500 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$). Catalysts: A/F+I (a), A/F (b), E/I (c), E/F+I (d), E/F (e) [89, 93]

do A/F i E/F, katalizator A/F+I jest bardziej aktywny i stabilny niż E/F+I. W metodzie E prekursor niklu jest dodawany do wodorotlenku glinu, w metodzie A do mieszaniny proszków zeolitu i wodorotlenku glinu. Po wprowadzeniu połowy założonej ilości niklu (4% mas. NiO) do mieszaniny proszków zeolitu i wodorotlenku glinu (A/F+I) nie stwierdzono blokowania porów zeolitu, jak podczas dodania 8% mas. NiO (A/F). Badania wykazały, że objętość mikroporów w katalizatorze preparowanym metodą A i zawierającym 4% mas. NiO wynosi $0,036 \text{ cm}^3/\text{g}$. Dodatkowo, wprowadzenie prekursora niklu do mieszaniny zeolitu i wodorotlenku glinu (metoda A), a nie tylko do wodorotlenku (metoda E), powoduje zwiększenie podatności tlenu niklu na redukcję (TPR, XPS), a tym samym zmniejszenie ilości jonów Ni^{2+} i aktywności katalizatora do produktów dehidrocyklizacji i aromatyzacji.

Badania stabilności katalizatorów prowadzone w czasie do 120 h potwierdziły większą stabilność katalizatorów E/F oraz A/F+I (rys. 4.2.2.3). Eksperymenty prowadzono w zakresie temperatury reakcji 300–340 °C; po otrzymaniu produktów o temperaturze krzepnięcia (T_K) wyższej od założonej T_K , równej -20 °C , temperaturę reakcji podnoszono o 10 stopni.

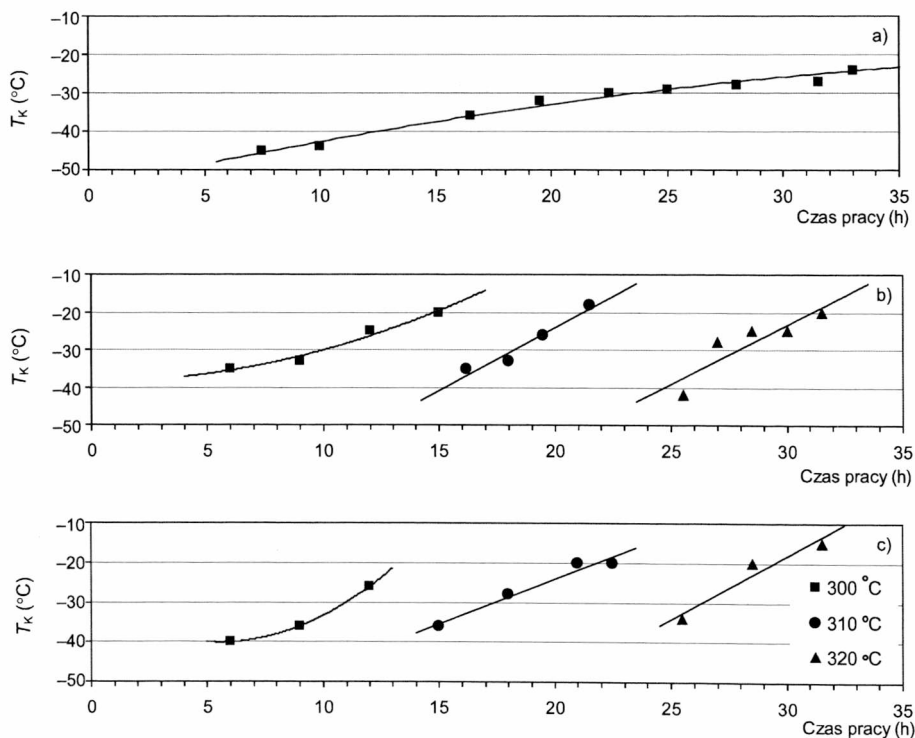


Rys. 4.2.2.4. Wpływ sposobu preparatyki katalizatorów niklowych na ich aktywność. Konwersja *n*-heksanu (a) wydajność węglowodorów: $\text{C}_1\text{--C}_5$ (b), $i\text{--C}_6$ (c) oraz HBH (d).

Katalizatory: E/F (♦), E_p/F (○) oraz A_s/F (▲)

Fig. 4.2.2.4. Effect of preparation method on the activity of nickel catalysts. Conversion of *n*-hexane (a), yield of hydrocarbons: $\text{C}_1\text{--C}_5$ (b), $i\text{--C}_6$ (c) and HBH (d). Catalysts: E/F (♦), E_p/F (○), A_s/F (▲)

Kolejna seria doświadczeń miała dać odpowiedź na pytanie, jak uproszczenie preparatyki aktywnego katalizatora E/F (łączenie odpowiednich past, wprowadzenie prekursora niklu przed etapem formowania), korzystne z punktu widzenia otrzymywania katalizatora w większej skali, wpływa na jego właściwości i aktywność. W metodzie E_P zeolit w postaci proszku dosypywano do peptyzatu wodorotlenku glinu zawierającego prekursor niklu, zaś w metodzie A_S prekursor niklu wprowadzano do mieszaniny suchych proszków zeolitu i wodorotlenku glinu.



Rys. 4.2.2.5. Aktywność i stabilność katalizatorów w procesie katalitycznego odparafinowania frakcji hydrotreatowanego oleju napędowego ($S = 0,15\%$ mas., $d_{20} = 0,8701 \text{ g/cm}^3$, IBP = 224°C , $T_K = +3^\circ\text{C}$; $p = 3 \text{ MPa}$, LHSV = 3 h^{-1} , $\text{H}_2 : \text{CH} = 350 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$). Katalizatory: E/F (a), E_P/F (b), A_S/F (c) [180]

Fig. 4.2.2.5. Activity and stability of catalysts in dewaxing of diesel oil hydrotreated (S = 0.15 wt.%, $d_{20} = 0.8701 \text{ g/cm}^3$, IBP = 224°C , $T_K = +3^\circ\text{C}$; $p = 3 \text{ MPa}$, LHSV = 3 h^{-1} , $\text{H}_2 : \text{CH} = 350 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$). Catalysts: E/F (a), E_P/F (b), A_S/F (c) [180]

Badania aktywności katalizatorów w przemianie $n\text{-C}_6$ ($275\text{--}420^\circ\text{C}$) wykazały, że na katalizatorach E/F oraz E_P/F , w całym badanym zakresie temperatury reakcji (T_R), zarówno konwersja, jak i wydajność produktów $\text{C}_1\text{--C}_5$, $i\text{-C}_6$ oraz HBH są porównywalne (rys. 4.2.2.4). Wyższy stopień przereagowania w niższej temperaturze reakcji na A_S/F

wynika z większej selektywności katalizatora do $i\text{-C}_6$. Należy zauważyć, że na $\text{A}_\text{S}/\text{F}$ produkty HBH otrzymuje się w wyższej T_R (o ok. 10 stopni) niż na E/F oraz $\text{E}_\text{P}/\text{F}$. Ponieważ struktura porowata katalizatorów jest dostępna dla cząsteczek $n\text{-C}_6$, o aktywności i selektywności katalizatorów decyduje stosunek liczby centrów metalicznych do kwasowych ($n_{\text{Ni-a}}/n$), który dla $\text{A}_\text{S}/\text{F}$ wynosi 0,03, natomiast dla E/F oraz $\text{E}_\text{P}/\text{F}$ – 0,02.

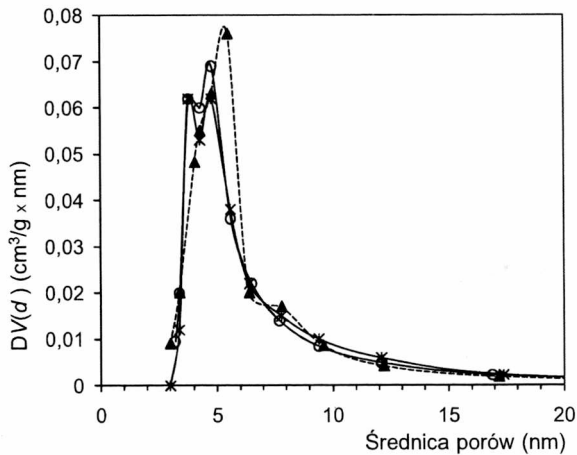
Aktywność katalizatorów E/F , $\text{E}_\text{P}/\text{F}$ oraz $\text{A}_\text{S}/\text{F}$ określano również w przemianie surowca rzeczywistego – frakcji oleju napędowego zawierającej 0,15% siarki ($d_{20} = 0,8701 \text{ g/cm}^3$, IBP = 224 °C, $T_\text{K} = +3 \text{ °C}$). Wyniki przedstawiono na rys. 4.2.2.5 oraz w tabeli 4.2.2.2. Pokazują one, że katalizatory $\text{E}_\text{P}/\text{F}$ oraz $\text{A}_\text{S}/\text{F}$ dają produkty o wyższej T_K , a otrzymanie produktu o założonej T_K niższej niż -20 °C , po 25 godzinach pracy, wymaga podniesienia T_R o 20 stopni (z 300 do 320 °C). Sposób preparatyki katalizatorów nie ma istotnego wpływu na ich właściwości krakujące. Wydajność produktu ciekłego przed stabilizacją wynosi 92–94%, zaś po odpędzeniu frakcji o temperaturze wrzenia niższej od początkowej temperatury wrzenia surowca wynosi 91–93% (tab. 4.2.2.2).

Tabela 4.2.2.2. Charakterystyka produktów ciekłych [180]

Table 4.2.2.2. Characteristics of liquid products [180]

Kod	$T_\text{R} = 300 \text{ °C}$		$T_\text{R} = 310 \text{ °C}$	
	Y b/a	Y* b/a	Y b/a	Y* b/a
E/F	92,8/-44	91,8/-39	–	–
$\text{E}_\text{P}/\text{F}$	93,9/-19	93,2/-13	94,6/-15	94,0/-9
$\text{A}_\text{S}/\text{F}$	91,5/-31	90,9/-19	93,2/-24	91,9/-18

Y, Y* – próbki przed i po stabilizacji; b/a – wydajność produktu ciekłego/ T_K (% mas./°C).



Rys. 4.2.2.6. Rozkład rozmiaru mezoporów. Katalizatory: E/F (▲), $\text{E}_\text{P}/\text{F}$ (○), $\text{A}_\text{S}/\text{F}$ (x) [180]

Fig. 4.2.2.6. Mesopore size distribution. Catalysts: E/F (▲), $\text{E}_\text{P}/\text{F}$ (○), $\text{A}_\text{S}/\text{F}$ (x) [180]

Aktywność i stabilność katalizatorów w przemianie surowca rzeczywistego istotnie zależy od ich tekstury. Katalizator E/F wyróżnia się nie tylko większą objętością mikroporów, ale również większym dominującym rozmiarem mezoporów (BJH). W katalizatorze E/F dominują pory o średnicy 5,5 nm, natomiast w E_p/F oraz A_s/F pory węższe; oprócz porów o średnicy 4,8 nm widoczne są maksima przy 3,8 nm (rozkład bimodalny) (rys. 4.2.2.6). Lepsze właściwości katalityczne E/F przypuszczalnie wynikają z łatwiejszego dostępu surowca do centrów aktywnych zeolitu. Nie można również wykluczyć większej odporności centrów metalicznych tego katalizatora na zatrucie związkami S, czemu sprzyja większa kwasowość B.

4.2.3. Podsumowanie

Wyniki badań nad wpływem metody łączenia zeolitu z wodorotlenkiem glinu oraz sposobu wprowadzenia metalu aktywnego na właściwości fizykochemiczne katalizatorów zawierających 8% mas. NiO oraz jako nośnik Ni,H-ZSM-5+Al₂O₃ (1:1) pozwoliły na następujące ustalenia:

1. W katalizatorach otrzymanych metodą łączenia proszków zeolitu i wodorotlenku glinu kryształy zeolitu ZSM-5 pokryte są znacznie grubsza warstwą Al₂O₃ w odróżnieniu od kryształów zeolitu w katalizatorach preparowanych metodą łączenia odpowiednich past (wyższy stopień separacji zeolitu i tlenku glinu) (TEM).

2. Z map dystrybucji niklu (SEM) wynika, że podczas intensywnego mieszania past zeolitu i wodorotlenku glinu zawierającego azotan(V) niklu(II) (jak również podczas obróbki termicznej) nie następuje zmiana lokalizacji niklu, metal ten w niewielkim stopniu pokrywa ziarna zeolitu w katalizatorze. Wielkość kryształitów niklu na powierzchni tlenku glinu jest różna. Oprócz dominujących kryształitów o rozmiarze 5,5–18 nm zauważalne są również większe, o rozmiarze 25–35 nm (TEM).

3. Wielkość kryształitów niklu dominujących na kryształach zeolitu katalizatora otrzymanego metodą dwuetapowego wprowadzania metalu jest większa (13–28 nm) niż na tlenku glinu (7–19 nm).

4. Metoda preparatyki wpływa na dystrybucję niklu wzdłuż średnicy ziarna. Wprowadzanie niklu wg receptury dwuetapowej powoduje zwiększenie jego ilości na powierzchni zewnętrznej ziarna, natomiast w kolejnych warstwach jego zmniejszenie – tym większe, im mniejszy jest średni rozmiar porów katalizatora. Najmniejsze różnice są obserwowane w katalizatorze, w którego preparatyce całą założoną ilość niklu wprowadzono przed etapem formowania.

5. Wszystkie badane katalizatory charakteryzują się S_{BET} mieszczącą się w zakresie 258–298 m²/g, objętością porów wynoszącą 0,28–0,36 cm³/g oraz średnim promieniem porów 4,5–5,5 nm. Najmniejszą objętość mikroporów stwierdzono w katalizatorach, w których preparatyce całą ilość niklu (8% w przeliczeniu na NiO) nanoszono

metodą suchej impregnacji uformowanego nośnika lub dodano do mieszaniny proszków zeolitu i wodorotlenku przed ich formowaniem.

6. Kwasowość katalizatorów oznaczona metodą TPD-NH₃ wynosiła 0,82–0,89 mmol NH₃/g. We wszystkich katalizatorach ok. 50% kwasowości pochodziło od centrów uwalniających amoniak w zakresie 300–450 °C. Pomiary wykonane metodą IR-Py pozwoliły ustalić, że we wszystkich badanych przypadkach dominują centra Lewisa; stosunek kwasowości B/L jest zbliżony i wynosi 0,24–0,28.

7. Podatność wszystkich katalizatorów na redukcję była mała na skutek występowania silnego oddziaływania między nikiem a wodorotlenkiem glinu/tlenkiem glinu, do którego dochodziło podczas impregnacji i kalcynacji katalizatorów. Tworzenie się trudno redukowalnych tlenków niklu oraz spineli tlenków Ni–Al potwierdzają wyniki badań:

- TPR. Na profilach większości katalizatorów widoczny jest główny zakres redukcji z maksimum w zakresie temperatury 780–800 °C oraz mały zakres w 450 °C,
- chemisorpcji H₂. Dyspersja Ni wynosiła 0,9–3,7% (po redukcji w 500 °C),
- XPS. Udział Ni⁰ (% at. obliczony po dekonwolucji widma Ni 2p_{3/2}) na powierzchni katalizatorów nie przekraczał 20% (po redukcji w 500 °C).

Niezależnie od sposobu łączenia zeolitu z wodorotlenkiem glinu, w katalizatorach, w preparatyce których nikiel był wprowadzany w całości lub częściowo metodą impregnacji (po etapie formowania i kalcynacji), udział Ni⁰ był większy niż w katalizatorach otrzymywanych przez jednoetapowe wprowadzanie prekursora metalu przed etapem formowania. Katalizatory otrzymane z zastosowaniem metody impregnacji charakteryzowały się również większym stosunkiem funkcji metalicznej do kwasowej.

Oznaczenia aktywności katalizatorów niklowych w przemianie *n*-heksanu wykazały, że:

1. Wydajność produktów reakcji izomeryzacji nie przekraczała 20% mas. Maksimum wydajności obserwowano w zakresie 275–300 °C. W wyższej temperaturze dominowały reakcje krakingu (325–375 °C) oraz dehydrocyklizacji i aromatyzacji (375–450 °C).

2. W obecności katalizatorów o większym stosunku liczby centrów metalicznych do liczby centrów kwasowych ($n_{\text{Ni}_{\text{a}}}/n$), w których preparatyce nikiel wprowadzano dwuetapowo (F+I), wydajność produktów izomeryzacji była o ok. 5–10% mas. większa, zaś produktów HBH o ok. 10–30% mas. mniejsza niż na katalizatorach o niższym stosunku $n_{\text{Ni}_{\text{a}}}/n$, w których preparatyce nikiel wprowadzano jednoetapowo przed etapem formowania (F). Na tych katalizatorach powstałe w wyniku izomeryzacji jony karbeniowe zostały przed ich możliwym krakingiem uwodornione i opuściły powierzchnię katalizatora.

3. Na katalizatorze otrzymanym metodą jednoetapowej impregnacji uformowanego nośnika, pomimo względnie wysokiego stosunku $n_{\text{Ni}_{\text{a}}}/n$, wydajność produktów izomeryzacji była niska, natomiast produktów o temperaturze wrzenia powyżej T_{w} *n*-heksanu była wysoka, ponieważ na „odizolowanych” centrach metalicznych zachodziły reakcje odwodornienia i cyklizacji *n*-heksanu.

Badania aktywności katalizatorów niklowych w przemianie frakcji oleju napędowego (0,13–0,15% mas. siarki), prowadzone po wstępnym nasiarczaniu zredukowanych katalizatorów, były podstawą do określenia ich aktywności początkowej (która uwzględnienia odporność na zatrucie związkami siarki) oraz stabilności. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że:

1. Wpływ sposobu wprowadzenia niklu na aktywność katalizatorów zależy od metody łączenia zeolitu z wodorotlenkiem glinu.

2. Największą aktywność początkową oraz stabilność wykazały katalizatory otrzymane metodą:

– łączenia past; nikiel (8% mas. NiO) wprowadzano jednoetapowo przed formowaniem katalizatora (azotan(V) niklu(II) dodawano podczas peptyzacji wodorotlenku glinu) (katalizator E/F),

– łączenia proszków zeolitu z wodorotlenku glinu; nikiel wprowadzano dwuetapowo, połowę (4% mas. NiO) do mieszaniny proszków, połowę metodą impregnacji uformowanego i wykalcynowanego katalizatora (katalizator A/F+I).

Katalizatory E/F oraz A/F+I charakteryzowały się największą V_{MIK} (większa liczba centrów aktywnych zeolitu dostępnych dla surowca) oraz największą kwasowością Brønsteda (centra kwasowe B zmniejszają gęstość elektronową metalu, co w rezultacie zwiększa odporność katalizatora na zatrucie związkami siarki).

3. Analizując wyniki uzyskane dla katalizatorów otrzymanych metodą łączenia odpowiednich past, stwierdzono, że większa aktywność początkowa i stabilność katalizatora, w którego preparatyce całą założoną ilość prekursora niklu wprowadzano przed etapem formowania (katalizator E/F), wynika z bardziej równomiernego rozłożenia metalu w objętości wytłoczki katalizatora niż w katalizatorach, w których całość bądź połowa niklu znajduje się na powierzchni wytłoczki (katalizatory E/I, E/F+I). Równomierne rozłożenie Ni^0 w sąsiedztwie jonów Ni^{2+} może dodatkowo być powodem większej odporności atomów niklu na zatrucie siarką. Procedura wprowadzania niklu do wodorotlenku glinu z jednej strony zwiększa oddziaływania Ni–Al powodujące powstawanie trudno redukowalnych struktur, z drugiej zaś zapobiega blokowaniu porów zeolitu przez metal.

5. Właściwości fizykochemiczne katalizatorów niklowych i rutenowo-niklowych oraz ich aktywność w przemianach węglowodorów aromatycznych

Zastosowanie układów metal/zeolit w uwodornieniu węglowodorów aromatycznych ogranicza się do przemiany cząsteczek węglowodorów, które są wystarczająco małe, aby miały dostęp do centrów aktywnych znajdujących się wewnątrz kanałów zeolitu. W przypadku zeolitu ZSM-5, o średnicy porów $0,51 \times 0,55$ oraz $0,53 \times 0,56$ nm, centra aktywne dostępne są dla takich węglowodorów aromatycznych, jak benzen, monoalkilobenzeny, *p*-ksylen, 2-alkilonaftaleny. Szybkość dyfuzji tych węglowodorów w porach zeolitu maleje jednak wraz ze wzrostem średnicy kinetycznej węglowodoru. Ograniczenia steryczne w procesie uwodornienia wykorzystał Dessau [59], który opatentował proces (z zastosowaniem zeolitu Pt/ZSM-5 modyfikowanego Sn, Pb lub In) pozwalający na selektywne usunięcie z frakcji benzynowej benzenu, którego ilość w produkcie końcowym, zgodnie z obowiązującymi uregulowaniami, nie powinna przekraczać 1% obj. Zeolit ZSM-5 (zawierający Pt) wykorzystano również w drugim stopniu innowacyjnej technologii ARINOTM, w której otrzymuje się wysokiej jakości surowiec dla krakingu parowego [283].

Uwodornienie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (z wyjątkiem naftalenu oraz 2-alkilonaftalenów) na zeolicie ZSM-5 zachodzi na centrach metalicznych znajdujących się na powierzchni zewnętrznej kryształów zeolitu oraz na wejściu do jego porów. Roli katalitycznej tych centrów nie można zaniedbać, ponieważ badania aktywności zeolitu ZSM-5 (1,22% mas. Ni) w konwersji fenantrenu wykazały, że w temperaturze reakcji 350 °C uzyskano konwersję ok. 28%, pomimo że pory zeolitu są niedostępne dla cząsteczek tego surowca (7,8 Å) [207]. Głównymi produktami były produkty uwodornienia fenantrenu. Dla porównania – konwersja na zeolicie Y (3,11% mas. Ni) wynosiła 93,3%, a w produktach stwierdzono dodatkowo obecność związków będących wynikiem hydrokrakingu fenantrenu. Na uwagę zasługuje fakt, że rola powierzchni zewnętrznej zeolitu jest większa, gdy kryształy zeolitu są mniejsze [236].

Wyniki wielu prac wskazują, że ruten jest aktywnym promotorem wielu katalizatorów [37, 50, 105, 119, 123, 237, 260] i w porównaniu do innych metali szlachetnych charakteryzuje się większą odpornością na zatrucie związkami siarki [140, 237, 275].

Promotujący efekt rutenu został zaobserwowany m.in. po wprowadzeniu tego metalu do katalizatorów:

- Pd/SiO₂. Badania katalizatorów zawierających do 4% mas. metali wykazały, że największą aktywnością charakteryzował się układ zawierający 3% mas. Ru oraz 1% mas. Pd (uwodornienie *o*-ksylenu) [50].

- NiMo/Al₂O₃ (przemysłowe katalizatory hydrotreatingu zawierające 3% mas. NiO oraz 14% mas. MoO₃):

- stwierdzono istotne zwiększenie aktywności odsiarczającej i uwodorniającej po wprowadzeniu rutenu w ilości od 0,25 do 0,5% mas. (hydroodsiarczanie dibenzotiofenu i uwodornienie tetraliny) [37].

- wykazano, że katalizator RuY–NiMoAl₂O₃ zawierający 1% mas. Ru jest o ok. 70% bardziej aktywny w hydrogenolizie wiązania C–N (surowiec modelowy – chinolina) niż przemysłowy katalizator NiMo/Al₂O₃. Według autorów pracy [105] zwiększona aktywność katalizatorów RuY–NiMoAl₂O₃ spowodowana jest dodatkowo wzajemnie uzupełniającą się aktywnością składników katalizatora (zeolit Y).

- Mo/Al₂O₃. Stwierdzono promotujący wpływ rutenu, po wprowadzeniu tego metalu w ilości 0,6% mas. do katalizatora zawierającego 0,27% mas. Mo (hydrogenoliza *n*-heksanu) [260].

- Ni/MgO–La₂O₃–Al₂O₃. Największą aktywność i stabilność wykazał katalizator zawierający 2% mas. Ru oraz 15% mas. Ni (reforming parowy *o*-krezolu) [119].

Promotujące działanie Ru może wynikać ze zmiany właściwości elektronowych atomów innych metali na skutek występowania tzw. efektu ligandu [50, 260] bądź przeniesienia elektronu, co powoduje zwiększenie podatności katalizatorów na redukcję [37]. W przypadku układów zawierających w swym składzie nikiel, promotujące działanie rutenu może być związane z tworzeniem się łatwo redukowalnych klasterów RuNi. W wyniku redukcji tych klasterów powstają krystality niklu o niewielkich rozmiarach, co prowadzi do lepszej jego dyspersji i w konsekwencji podnosi aktywność katalizatorów. Zwiększenie podatności niklu na redukcję po wprowadzeniu rutenu stwierdzono również w pracach [27, 25, 254]. Promotujące działanie rutenu zależy nie tylko od jego ilości, ale również od rodzaju prekursora i sposobu jego wprowadzania [26, 204].

Właściwości uwodorniające katalizatorów zależą także od właściwości fizykochemicznych nośnika. Stwierdzono, że obecność centrów kwasowych, obok centrów metalicznych na powierzchni katalizatora zwiększa jego aktywność uwodorniającą [11, 139, 141, 153, 219, 271, 284, 285]. Występowanie tego zjawiska można wyjaśnić (i) modyfikacją stanu elektronowego klasterów metalu na skutek występowania oddziaływania metal–nośnik [141] lub tym, że (ii) uwodornieniu ulegają nie tylko cząsteczki węglowodoru zaadsorbowane na centrach metalicznych, ale także zaadsorbowane na centrach kwasowych nośnika. W reakcji tej bierze udział wodór, który jest aktywowany na metalu i migruje z powierzchni metalu do cząsteczek surowca zaadsorbowanych na centrach kwasowych [45, 114, 284].

Celem badań autorki była modyfikacja właściwości uwodorniających katalizatorów zawierających 8% mas. NiO oraz jako nośnik układ ZSM-5+Al₂O₃ (1:1) przez wprowadzenie RuO₂ lub zwiększenie ilości NiO. Właściwości uwodorniające katalizatorów badano w reakcji uwodornienia toluenu (rozdz. 5.1) oraz 1-metylnaftalenu (rozdz. 5.2).

5.1. Aktywność katalizatorów w przemianie toluenu

Aktywność katalizatorów NiO/ZSM-5+Al₂O₃ (będących przedmiotem badań opisanych w rozdz. 4.1.2 oraz rozdz. 4.2) badano w reakcji uwodornienia toluenu przed i po modyfikacji ich właściwości uwodorniających. Doświadczenia prowadzono pod ciśnieniem 3,5 MPa w zakresie temperatury 160–320 °C, przy LHSV = 3 h⁻¹ oraz H₂:CH = 350 Nm³/m³. Przed oznaczeniem aktywności katalizatory aktywowano w przepływie wodoru (450 °C).

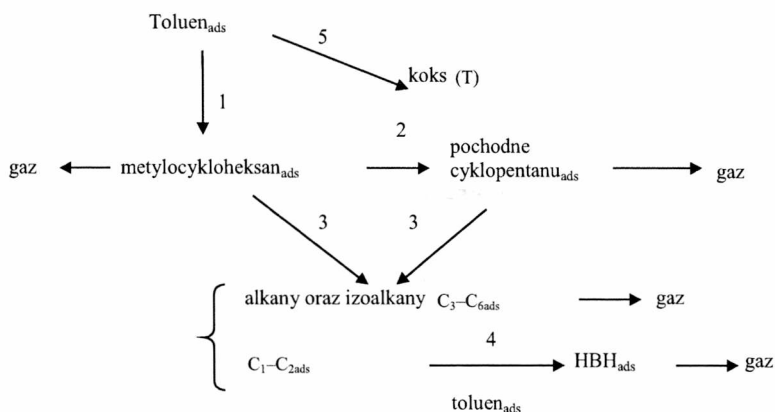
Produkty hydrokonwersji toluenu zostały podzielone na cztery grupy:

(i) HYD (produkty uwodornienia): metylocykloheksan (MCH) powstający w wyniku bezpośredniego uwodornienia i jego izomery, tj. pochodne cyklopentanu (PCP): dimetylocyklopentany i etylocyklopentan.

(ii) LBH (produkty krakingu o temperaturze wrzenia (T_w) niższej od T_w toluenu): gazowe lekkie alkanany i lekkie alkanany w produkcie ciekłym, głównie propan, izobutan, małe ilości butanu, 2-metylobutanu, cyklopentanu, ślady metanu i etanu.

(iii) HBH (produkty o T_w wyższej od T_w toluenu): głównie ksyleny, etylobenzeny, ślady trimetylobenzenów i produkty ich uwodornienia.

(iv) T (żywice/depozyty węglowe/koks): ciężkie produkty osadzone na katalizatorze.



Rys. 5.1.1. Schemat głównych reakcji zachodzących podczas konwersji toluenu na katalizatorze dwufunkcyjnym [183]

Fig. 5.1.1. Scheme of principle reactions during toluene hydroconversion over a bifunctional catalyst [183]

Zgodnie z klasycznym mechanizmem hydrokrakingu węglowodorów aromatycznych (rys. 5.1.1) na katalizatorach dwufunkcyjnych cząsteczki toluenu mogą być uwodornione (etap 1), ulec izomeryzacji (etap 2) i/lub krakingowi (etap 3) [258]. Silna kwasowość B katalizatora oraz wysokie temperatury reakcji (T_R) sprzyjają reakcji krakingu. Produkty HBH mogą powstawać w wyniku reakcji produktów krakingu z przejściowymi związkami aromatycznymi (etap 4) [33]. Depozyty węglowe (koks) mogą być rezultatem kwaśnej alkilacji cząsteczek toluenu przez olefinowe i dienowe produkty pośrednie powstające w wyniku uwodornienia toluenu (etap 5). Według Chupina i wsp. [47], na monofunkcyjnych, kwaśnych katalizatorach, np. HFAU, koks może powstawać w reakcji kondensacji cząsteczek toluenu. Wydajność produktów uwodornienia (HYD), krakingu (LBH) oraz produktów cięższych (HBH) zależy od udziału centrów metalicznych i kwasowych, które kontrolują szybkość pierwotnych i wtórnych reakcji.

5.1.1. Wpływ składu chemicznego katalizatorów na ich aktywność

Przedmiotem badań były katalizatory zawierające jako nośnik ZSM-5+Al₂O₃, które różniły się rodzajem i ilością metalu oraz stopniem wymiany jonowej w zeolicie. Nośniki ZSM-5+Al₂O₃ otrzymano przez łączenie odpowiednich past (metoda E); NiO w ilości 8% mas. wprowadzano metodą F+I (opis preparatyki w rozdz. 4.2.1). Katalizatory zawierające 12% mas. NiO oraz katalizatory rutenowo-niklowe otrzymano przez impregnację katalizatorów zawierających 8% mas. NiO odpowiednio: roztworem azotanu(V) niklu(II) i alkoholowym roztworem acetyloacetonianu rutenu(III). Badane katalizatory zestawiono w tabeli 5.1.1.1. Podano w niej także właściwości kwasowe oraz stosunek liczby dostępnych dla wodoru atomów niklu do liczby centrów kwasowych (obliczony na podstawie wyników badań chemisorpcji H₂, TPD-NH₃ oraz IR-Py zamieszczonych w rozdz. 4.1.2). Podstawowe właściwości fizykochemiczne badanych katalizatorów zostały również przedstawione w rozdziale 4.1.2.

Wyniki oznaczeń aktywności katalizatorów niklowych (3,5 MPa, H₂:CH = 350 Nm³/m³, LHSV = 3 h⁻¹) przedstawione na rys. 5.1.1.1. pokazują, że zależność konwersja toluenu–temperatura reakcji przechodzi przez maksimum (T_{max}). Występowanie T_{max} stwierdzono również podczas uwodornienia toluenu oraz innych węglowodorów aromatycznych na typowych katalizatorach uwodorniających w wielu pracach [11, 49, 131, 132, 154, 235]. Do niedawna przyjmowano, że obecność T_{max} może być spowodowana ograniczeniami termodynamicznymi, dyfuzyjnymi lub zatrutowaniem katalizatora. Keane i wsp. [131, 132] stwierdzili jednak takie zależności w warunkach, w których trzy wyżej wymienione czynniki nie występowały. Obecnie uważa się, że „pierwotne” występowanie T_{max} jest związane z efektem pokrycia powierzchni katalizatora przez cząsteczki surowca. W pewnej temperaturze reakcji (T_R) zwiększeniu stałej szybkości reakcji uwodornienia spowodowanej wzrostem T_R przeciwdziała obniżenie stopnia pokrycia powierzchni katalizatora przez węglowodory aromatyczne,

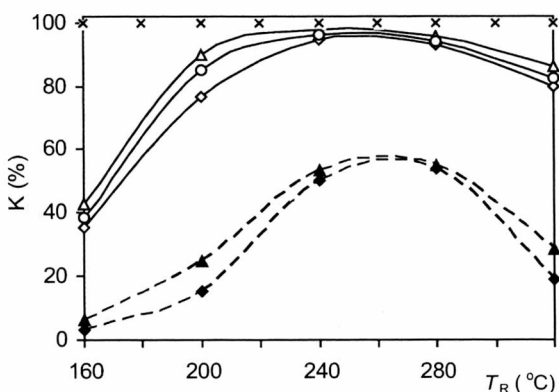
co zmniejsza prawdopodobieństwo przebiegu reakcji. Ponieważ wartości obliczonych konwersji (w stanie równowagi przy uwodornieniu toluenu do MCH w fazie gazowej pod ciśnieniem 3,5 MPa) są większe od eksperymentalnych (rys. 5.1.1.1), występowanie $T_{\max}$ w warunkach eksperymentu powinno być przypisane właśnie temu zjawisku powierzchniowemu.

Tabela 5.1.1.1. Zestawienie katalizatorów. Charakterystyka właściwości metalicznych i kwasowych katalizatorów niklowych [183]

Table 5.1.1.1. Characteristics of metal and acid functions of nickel-loaded catalysts [183]

Kod	Krotność wymiany jonowej	n_{Ni_a} (10^{-19} g^{-1})	TPD-NH ₃		IR-P _Y				
			n_T (10^{-19} g^{-1})	n_{Ni_a}/n_T	n_T (10^{-19} g^{-1})	n_B (10^{-19} g^{-1})	n_{Ni_a}/n_T	n_{Ni_a}/n_L	n_{Ni_a}/n_B
0-8/0	0	2,31	38,5	0,06	16,1	3,0	0,14	0,18	0,77
0-12/0	0	3,87	47,0	0,08	17,6	2,8	0,22	0,26	1,38
I-12/0	1	3,72	52,4	0,07	22,4	5,8	0,17	0,22	0,64
II-8/0	2	1,72	52,4	0,03	41,4	8,6	0,04	0,05	0,20
II-12/0	2	3,10	56,6	0,05	42,4	8,4	0,07	0,09	0,37
II-8/0,2	2	—	—	—	40,2	9,1	—	—	—
II-8/0,4	2	—	—	—	—	—	—	—	—

n_{Ni_a} – liczba dostępnych atomów niklu po uwzględnieniu dyspersji (500 °C), n_T – całkowita liczba centrów kwasowych, n_B – liczba centrów kwasowych Brønsteda, n_L – liczba centrów kwasowych Lewisa.



Rys. 5.1.1.1. Wpływ stopnia wymiany jonowej w zeolicie na konwersję toluenu.

Katalizatory zawierające 8% mas. NiO (linia przerywana): 0-8/0 (♦), II-8/0 (▲); katalizatory zawierające 12% mas. NiO (linia ciągła): 0-12/0 (◇), I-12/0 (○), II-12/0 (Δ); konwersja w stanie równowagi przy uwodornieniu toluenu do MCH w fazie gazowej pod ciśnieniem 3,5 MPa (×) [183]

Fig. 5.1.1.1. Influence of the extent of ion exchange in zeolite on toluene conversion.

Catalysts containing 8 wt.% of NiO (dashed line): 0-8/0 (♦), II-8/0 (▲); catalysts containing 12 wt.% of NiO (solid line): 0-12/0 (◇), I-12/0 (○), II-12/0 (Δ); equilibrium conversion at 3.5 MPa for gas-phase hydrogenation of toluene to MCH (×) [183]

Na katalizatorach zawierających 8% mas. NiO, w zakresie temperatury reakcji 240–280 °C, uzyskuje się konwersję toluenu od 50 do 55%. Po zwiększeniu ilości NiO z 8 do 12% mas., osiągana jest konwersja powyżej 90%, a maksimum aktywności przesunę się o ok. 40 stopni w stronę niższych T_R . Przesunięcie T_{max} może być wynikiem zarówno zwiększenia liczby aktywnych centrów metalicznych, jak i modyfikacji ich stanu elektronowego przez centra kwasowe, co powoduje generowanie większej liczby centrów o większej aktywności uwodorniającej. Ali i wsp. [11] badając uwodornienie benzenu i toluenu stwierdzili, że maksimum aktywności, na katalizatorze zawierającym najbardziej aktywny metal, Rh, (Rh/Al₂O₃) występuje w temperaturze o około 100 stopni niższej niż na Pt/Al₂O₃.

Tabela 5.1.1.2. Aktywność katalizatorów w konwersji toluenu [183]

Table 5.1.1.2. Catalyst activity in toluene conversion [183]

	T_R (°C)	Ni/ZSM-5+Al ₂ O ₃					RuNi/ZSM-5+Al ₂ O ₃	
		0-8/0	0-12/0	I-12/0	II-8/0	II-12/0	II-8/0,2	II-8/0,4
Konwersja (%)	160	3,0	35,3	38,5	6,2	42,6	94,8	98,2
	200	15,5	76,5	84,9	24,8	89,6	96,3	97,8
	240	50,0	94,8	96,4	53,2	97,9	97,0	98,9
	280	53,7	92,9	93,9	55,2	95,6	96,5	95,5
	320	18,9	80,0	82,4	28,8	86,3	82,8	91,2
Wydajność produktów HYD (% mas.)	160	3,0	35,2	38,2	6,1	42,1	94,4	97,4
	200	15,5	76,4	84,3	24,3	88,1	93,7	95,9
	240	49,8	94,4	93,8	51,2	94,6	92,9	94,8
	280	53,4	92,3	88,8	49,5	87,8	88,8	87,7
	320	18,6	78,6	75,4	17,8	69,7	66,2	74,1
Wydajność produktów HBH (% mas.)	160	–	–	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2
	200	–	–	0,3	0,3	0,5	0,7	0,8
	240	–	0,1	0,6	0,8	1,0	1,5	1,2
	280	0,1	0,2	0,6	2,5	2,5	2,9	2,5
	320	0,1	0,3	1,3	5,1	6,0	6,0	6,0
Bilans masy (Δ % mas.)	160	–	–0,1	–0,1	–	0,3	–0,3	–0,6
	200	–	–0,1	–0,3	–0,2	–1,0	–1,9	–1,1
	240	–0,2	–0,3	–2,0	–1,2	–2,3	–2,6	–2,9
	280	–0,2	–0,4	–4,5	–3,2	–5,3	–4,8	–5,3
	320	–0,2	–1,1	–5,7	–5,9	–10,6	–10,5	–11,0
Ilość koksu (T*) (% mas.)	320	0,24	<0,1	0,23	0,43	0,15	<0,1	<0,1

* Po zakończonym cyklu oznaczenia aktywności.

Zwiększenie stopnia wymiany jonowej w zeolicie wpływa na podwyższenie stopnia konwersji toluenu, szczególnie w T_R do 240 °C oraz powyżej 280 °C (do 10%), niezależnie od ilości NiO (rys. 5.1.1.1). Zjawisko to wyjaśnia mechanizm proponowany przez Vannice i wsp. [45, 154, 235]. Zakłada on, że uwodornienie cząsteczek tolu-

enu zachodzi nie tylko drogą konwencjonalną na centrach metalicznych, ale również na centrach kwasowych.

Głównymi produktami reakcji na katalizatorach niklowych, w T_R do 240 °C, były produkty uwodornienia (HYD); ilość produktów powstających w reakcjach ubocznych była niewielka (tab. 5.1.1.2). Jest to zrozumiałe, ponieważ uwodornienie węglowodorów aromatycznych jest reakcją egzotermiczną (dla reakcji egzotermicznych stała równowagi jest niższa w wyższej temperaturze). W T_R powyżej 240 °C, wraz ze zwiększeniem temperatury, obserwuje się zmniejszenie wydajności HYD, natomiast zwiększenie wydajności HBH. Zwiększa się również obliczony ubytek masy ($\Delta\%$ mas.), a to oznacza znaczący udział produktów krakingu (LBH) i/lub ciężkich produktów – żywic/depozytów węglowych/koksu (T). Ponieważ ilość depozytów węglowych oznaczonych na katalizatorach po zakończonym cyklu badań aktywności była mała (poniżej 0,45% mas.), ubytek masy może być rozważany jako udział produktów LBH. Obserwowane zmiany są szczególnie wyraźne na katalizatorach o większej kwasowości.

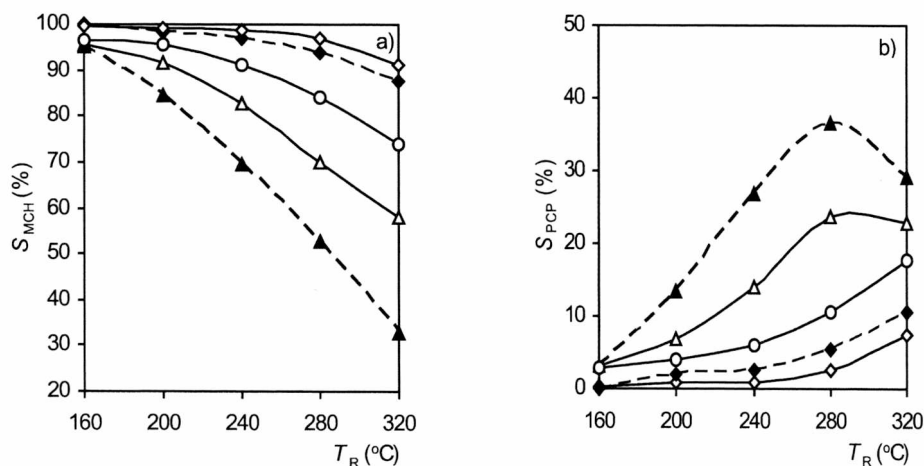
Porównanie selektywności katalizatorów (tab. 5.1.1.3) dowodzi, że pomimo zbliżonej kwasowości II-8/0 i II-12/0, na katalizatorze II-8/0, w wyższej temperaturze, otrzymano więcej produktów ubocznych (LBH&T oraz HBH). Przebieg reakcji ubocznych można więc znacznie ograniczyć przez zwiększenie stosunku liczby centrów metalicznych do liczby centrów kwasowych Brønsteda (n_{Ni_a}/n_B) (tab. 5.1.1.1 oraz 5.1.1.3).

Tabela 5.1.1.3. Selektywność katalizatorów w konwersji toluenu [183]

Table 5.1.1.3. Catalyst selectivity in toluene conversion [183]

Selektywność do produktów (%)	T_R (°C)	Ni/ZSM-5+Al ₂ O ₃					RuNi/ZSM-5+Al ₂ O ₃	
		0-8/0	0-12/0	I-12/0	II-8/0	II-12/0	II-8/0,2	II-8/0,4
LBH&T	160	–	0,3	0,4	0,7	0,7	0,3	0,6
	200	–	0,1	0,4	0,8	1,1	2,0	1,1
	240	0,3	0,3	2,1	2,3	2,4	2,7	2,9
	280	0,4	0,4	4,8	5,8	5,6	5,0	5,6
	320	1,2	1,3	6,9	20,4	12,3	12,7	12,1
HYD (%)	160	100,0	99,7	99,2	98,4	98,8	99,6	99,2
	200	100,0	99,9	99,3	98,0	98,3	97,3	98,1
	240	99,6	99,6	97,3	96,2	96,6	95,8	95,9
	280	99,4	99,4	94,6	89,7	91,8	92,0	91,8
	320	98,4	98,3	91,5	61,8	80,8	80,0	81,3
HBH (%)	160	–	–	0,4	0,9	0,5	0,1	0,2
	200	–	–	0,3	1,2	0,6	0,7	0,8
	240	0,1	0,1	0,6	1,5	1,0	1,5	1,2
	280	0,2	0,2	0,6	4,5	2,6	3,0	2,6
	320	0,4	0,4	1,6	17,8	6,9	7,3	6,6

Stopień wymiany jonowej w zeolicie, rzutujący na kwasowość katalizatorów, a tym samym na udział centrów metalicznych i kwasowych, wyraźnie wpływa na selektywność katalizatorów do indywidualnych produktów uwodornienia, tj. do metylocykloheksanu (MCH) oraz alkilowych pochodnych cyclopentanu (PCP) (rys. 5.1.1.2). Wraz ze zwiększeniem stopnia wymiany i T_R , selektywność wszystkich badanych katalizatorów do MCH (S_{MCH}) zmniejsza się, zaś do PCP (S_{PCP}) zwiększa się; przy czym zależności te są bardziej wyraźne dla katalizatorów zawierających 8% mas. NiO. Mniejsza selektywność katalizatora II-8/0 do PCP w temperaturze 320 °C (w porównaniu do selektywności w 280 °C) wynika ze znacznego udziału reakcji ubocznych w całkowitej przemianie.



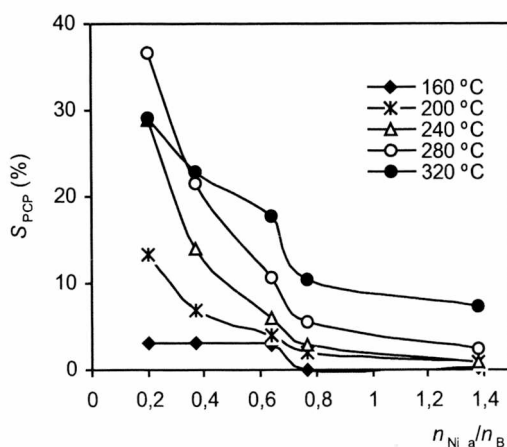
Rys. 5.1.1.2. Wpływ stopnia wymiany w zeolicie na selektywność katalizatorów do metylocykloheksanu (a) oraz pochodnych cyclopentanu (b). Katalizatory zawierające 8% mas. NiO (linia przerywana): 0-8/0 (◆), II-8/0 (▲); katalizatory zawierające 12% mas. NiO (linia ciągła): 0-12/0 (◇), I-12/0 (○), II-12/0 (Δ) [183]

Fig. 5.1.1.2. Influence of the extent of ion exchange in zeolite on the selectivities to methylcyclohexane (a) and cyclopentane derivatives (b). Catalysts containing 8 wt.% of NiO (dashed line): 0-8/0 (◆), II-8/0 (▲); catalysts containing 12 wt.% of NiO (solid line): 0-12/0 (◇), I-12/0 (○), II-12/0 (Δ) [183]

Badane katalizatory niklowe pod względem zmniejszającej się S_{MCH} można uszeregować następująco: 0-12/0 > 0-8/0 > I-12/0 > II-12/0 > II-8/0. Kolejność katalizatorów nie ulega zmianie, jeśli rozpatruje się ich zwiększającą się S_{PCP} (0-12/0 < 0-8/0 < I-12/0 < II-12/0 < II-8/0). Nie stwierdzono zależności między selektywnością katalizatorów a ich kwasowością całkowitą (n_T – oznaczoną zarówno metodą TPD-NH₃, jak i IR-Py) (tab. 5.1.1.1, rys. 5.1.1.2). Wyniki pokazują jednak, że S_{PCP} zwiększa się wraz ze zwiększeniem liczby centrów B (n_B), przy czym w niektórych przypadkach niewielkiemu zwiększeniu n_B towarzyszy wyraźnie większa S_{PCP} . Wyniki te są zgodne

z opublikowanymi przez Wanga i wsp. [285, 286], którzy udowodnili, że za zmianę selektywności reakcji do odpowiednich produktów uwodornienia są odpowiedzialne wyłącznie centra Brønsteda (B), na których może zachodzić reakcja izomeryzacji. Centra Lewisa (L) mające charakter elektrono-deficytowy łatwo adsorbują cząsteczki węglowodorów aromatycznych (charakter elektrono-donorowy wiązania π arenu) i powstające zaadsorbowane przejściowe struktury zostają szybko uwodornione, nie ulegają zaś izomeryzacji.

Zmiany S_{PCP} katalizatorów, które różnią się tylko nieznacznie kwasowością B (porównanie II-8/0 i 0-8/0 z II-12/0 i 0-12/0), są związane z różnym stosunkiem liczby centrów metalicznych do liczby centrów kwasowych B (n_{Ni_a}/n_B) (tab. 5.1.1.1). Pomimo że moc tych centrów może wpłynąć na selektywność katalizatora, to wyniki przedstawione na rys. 5.1.1.3 pokazują, że zwiększenie n_{Ni_a}/n_B powoduje zmniejszenie S_{PCP} . Jest to szczególnie widoczne w zakresie temperatury 240–320 °C, który sprzyja przebiegowi reakcji izomeryzacji. Należy zwrócić uwagę na fakt, że na katalizatorach o niskim stosunku n_{Ni_a}/n_B (II-8/0 oraz II-12/0), podwyższenie tego stosunku powoduje większe zmniejszenie S_{PCP} , niż na katalizatorach o wysokim n_{Ni_a}/n_B (0-8/0 i 0-12/0).



Rys. 5.1.1.3. Wpływ stosunku liczby centrów metalicznych do liczby centrów kwasowych Brønsteda (n_{Ni_a}/n_B) na selektywność katalizatorów niklowych do pochodnych cyklopentanu (PCP) [183]

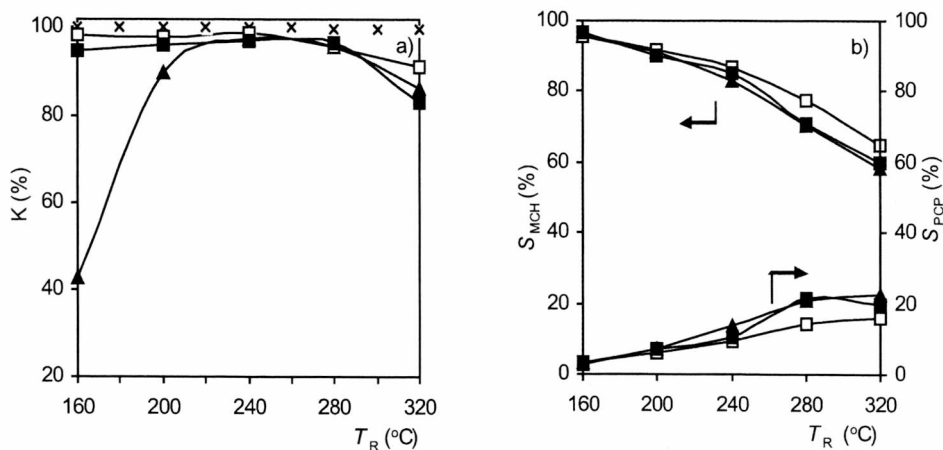
Fig. 5.1.1.3. Influence of the metal to Brønsted acid ratio (n_{Ni_a}/n_B) on cyclopentane derivatives (PCP) selectivity over nickel-loaded catalysts [183]

W katalizatorze o najniższym n_{Ni_a}/n_B (II-8/0), w pobliżu każdego centrum metalicznego, znajduje się duża liczba centrów kwasowych B. Ilość migrującego wodoru, który powstaje na centrach metalicznych, może być niewystarczająca do uwodornienia cząsteczek toluenu zaadsorbowanych na tych centrach. Dlatego też zanim cząsteczka toluenu

zostanie uwodorniona do MCH, zaadsorbowany na centrach B karbojon metylocykloheksyowy może łatwo ulec przegrupowaniu do alkilowych pochodnych cyklopentanu, szczególnie w T_R powyżej 200 °C, i w końcu może zostać uwodorniony do dimetylocyklopentanów bądź etylocyklopentanu. Ilość wodoru na powierzchni katalizatora, w którym n_{Ni_a}/n_B jest wyższy (II-12/0), jest również większa; większa liczba karbojonów metylocykloheksyowych może więc być uwodorniona bezpośrednio do MCH.

W katalizatorach o wysokim stosunku n_{Ni_a}/n_B (0-8/0 i 0-12/0) niewielkie zmiany w S_{PCP} mogą być spowodowane tym, że każde centrum metaliczne sąsiaduje z porównywalnie małą liczbą centrów kwasowych. Ilość wodoru, który migruje z centrów metalicznych do centrów B, jest wystarczająca do uwodornienia toluenu zaadsorbowanego na tych centrach, przeto etapem limitującym powstanie PCP jest izomeryzacja jonu metylocykloheksyowego. Wydajność PCP pozostaje więc mniej lub bardziej stała. Dodatkowo, większy udział MCH (w porównaniu do PCP) na katalizatorach o wysokim n_{Ni_a}/n_B jest wynikiem konwencjonalnego uwodornienia na centrach metalicznych katalizatora.

Warto zauważyć, że stężenie centrów kwasowych Lewisa w katalizatorach o niskim stosunku n_{Ni_a}/n_B (II-12/0 i II-8/0) jest wyższe niż w tych o wysokim stosunku (0-12/0 i 0-8/0) (rozdz. 4.1.2, tab. 4.1.2.2). Ponieważ cząsteczki toluenu zaadsorbowane na centrach L nie ulegają izomeryzacji, można więc oczekiwać, że na katalizatorach o takim samym, niskim, stosunku n_{Ni_a}/n_B jak w katalizatorach II-8/0 oraz II-12/0, lecz niższym stężeniu centrów L, zwiększeniu n_{Ni_a}/n_B powinny towarzyszyć większe różnice w S_{PCP} niż na badanych II-8/0 i II-12/0.

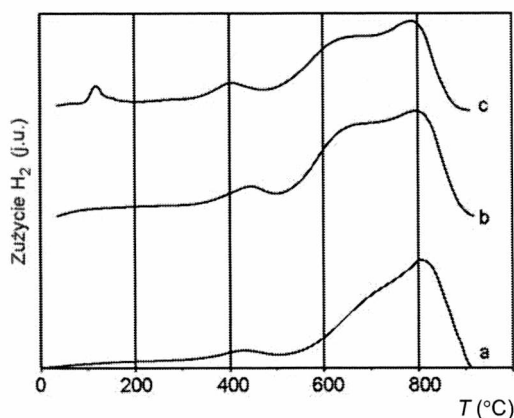


Rys. 5.1.1.4. Konwersja toluenu (a) oraz selektywność do metylocykloheksanu i pochodnych cyklopentanu (b) na katalizatorach: II-12/0 (▲), II-8/0,2 (■), II-8/0,4 (□). Konwersja w stanie równowagi przy uwodornieniu toluenu do MCH w fazie gazowej pod ciśnieniem 3,5 MPa (x) [183]

Fig. 5.1.1.4. Toluene conversion (a) and MCH and PCP selectivity (b) over catalysts: II-12/0 (▲), II-8/0.2 (■), II-8/0.4 (□). Equilibrium conversion at 3.5 MPa for gas-phase hydrogenation of toluene to MCH (x) [183]

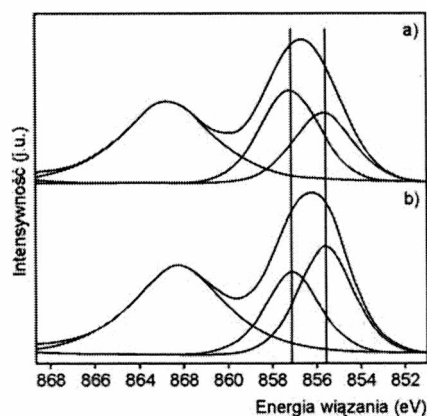
Modyfikacja funkcji uwodorniającej katalizatora zawierającego 8% mas. NiO za pomocą 0,2 % mas. RuO₂ prowadzi do wyższych konwersji toluenu w niższych T_R niż po dodatkowym wprowadzeniu 4% mas. NiO (rys. 5.1.1.4). Tak więc w temperaturze 160 °C konwersja toluenu na II-8/0,2 wynosiła ok. 95%, podczas gdy na II-12/0 jedynie 43%. Wyższa konwersja toluenu w niższych T_R na II-8/0,2 niż II-12/0 wynika z wyższej aktywności uwodorniającej Ru niż Ni. Selektyności katalizatorów do produktów LBH&T, HBH oraz HYD, jak również selektyności do PCP i MCH były porównywalne (tab. 5.1.1.3, rys. 5.1.1.4b).

Zwiększenie ilości RuO₂ z 0,2 do 0,4% mas. nieznacznie zmienia właściwości katalityczne (tab. 5.1.1.2 oraz 5.1.1.3, rys. 5.1.1.4). W zakresie 240–320 °C selektywność katalizatora II-8/0,4 do MCH jest nieco większa, a do PCP mniejsza niż selektywności na II-12/0 i II-8/0,2 (rys. 5.1.1.4b). Należy zauważyć, że modyfikacja II-8/0 poprzez wprowadzenie RuO₂ lub dodatkowo 4% mas. NiO prowadzi do otrzymania katalizatorów (II-8/0,2; II-8/0,4; II-12/0), na których w 320 °C, selektywność do produktów krakingu i HBH jest mniejsza odpowiednio o 8% i 10% (tab. 5.1.1.3). Zwiększenie aktywności katalizatora po wprowadzeniu 0,2% mas. RuO₂ do układu zawierającego 8% mas. NiO (II-8/0,2) jest spowodowane nie tylko dużą aktywnością uwodorniającą Ru, ale także oddziaływaniami Ru–Ni, które wpływają na zwiększenie podatności NiO na redukcję (rys. 5.1.1.5).



Rys. 5.1.1.5. Profile TPR dla katalizatorów:
II-8/0 (a), II-12/0 (b), II-8/0,2 (c) [183]

Fig. 5.1.1.5. TPR profiles of catalysts: II-8/0 (a),
II-12/0 (b), II-8/0.2 (c) [183]



Rys. 5.1.1.6. Widmo XPS Ni 2p_{3/2}
(po dekonwolucji) dla katalizatorów: II(8/0) (a)
oraz II(8/0,2) (b) [183]

Fig. 5.1.1.6. XPS spectra of Ni 2p_{3/2}
region after deconvolution for catalysts:
II(8/0) (a) and II(8/0.2) (b) [183]

Jak wynika z rysunku 5.1.1.5, na profilu TPR katalizatora II-8/0,2 (w porównaniu do II-8/0) obserwuje się nie tylko zwiększenie udziału NiO, który redukuje się w zakresie 550–700 °C, ale także przesunięcie niskotemperaturowego zakresu redukcji

z 440 do 410 °C; pojawia się również sygnał związany z redukcją RuO_2 z maksimum około 120 °C. Zwiększona redukowalność NiO w obecności RuO_2 jest prawdopodobnie spowodowana migracją wodoru. Tlenek rutenu redukuje się w niższej temperaturze i aktywuje wodór, który migruje do NiO , ułatwiając jego redukcję [53]. Nie można wykluczyć również takiego oddziaływania między nikiem i rutenem, które prowadzi do powstawania klasterów tlenków rutenu i niklu [52, 53, 254]. Promotujący wpływ niewielkiej ilości rutenu na redukcję NiO stwierdził również Rynkowski i wsp. [254].

W celu określenia stopnia utleniania metali na powierzchni katalizatora niklowego i rutenowo-niklowego (II-8/0 oraz II-8/0,2) zastosowano technikę XPS. Z powodu małej ilości rutenu lub/i jego aglomeracji, nie stwierdzono sygnałów charakterystycznych dla RuO_2 ($E_w = 280,7$ eV) oraz dla RuO_3 ($E_w = 282,5$ eV [204]). Widma $\text{Ni } 2p_{3/2}$, wykazały występowanie atomów niklu o różnym stanie chemicznym (rys. 5.1.1.6). Obecność stechiometrycznego NiO przy E_w ok. 855,5 eV, która jest nieznacznie wyższa niż charakterystyczna dla czystego NiO (855,0 eV) [156, 223, 255], sugeruje występowanie słabego oddziaływania NiO z nośnikiem. Bazując na doniesieniach literaturowych [143, 156, 223, 255], sygnały występujące przy wyższej E_w (857 eV) rozważano jako pochodzące od glinianu niklu. Jak wynika z rys. 5.1.1.6 i tab. 5.1.1.4, udział trudno redukowalnych spineli na powierzchni katalizatora II(8/0) (obliczony na podstawie dekonwolucji widma $\text{Ni } 2p_{3/2}$) jest większy niż na powierzchni katalizatora bimetalicznego. Wyniki otrzymane techniką XPS potwierdzają zwiększenie podatności na redukcję katalizatorów niklowych w obecności rutenu.

Tabela 5.1.1.4. Charakterystyka powierzchni katalizatorów metodą XPS [183]

Table 5.1.1.4. XPS characteristics of catalysts [183]

Kod	Skład chemiczny (% at.)				Stosunek atomowy $\text{Ni}/(\text{Al}+\text{Si})$	Względne udziały niklu* (% at.)	
	O	Al	Si	Ni		$\text{NiO}/\text{Ni}_{\text{całk.}}$	$\text{NiAlO}_4/\text{Ni}_{\text{całk.}}$
II(8/0)	63,1	30,8	3,3	2,85	0,084	43 (855,6 eV)	57 (857,1 eV)
II(8/0,2)	64,1	30,1	3,0	2,80	0,085	56 (855,5 eV)	44 (857,0 eV)

*Na podstawie dekonwolucji widma $\text{Ni } 2p_{3/2}$.

5.1.2. Wpływ sposobu preparatyki katalizatorów niklowych na aktywność katalizatorów niklowych oraz rutenowo-niklowych

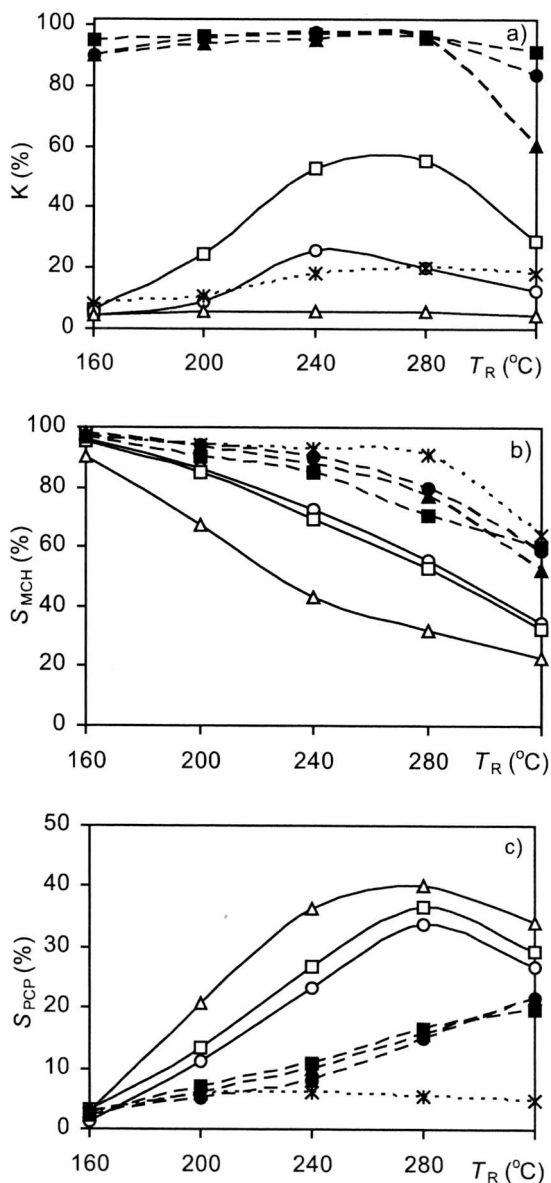
Badania własne autorki poświęcone były określeniu wpływu wprowadzenia 0,2% mas. RuO_2 do katalizatorów niklowych 8% NiO/Ni , H-ZSM-5+ Al_2O_3 (różny sposób preparatyki) na ich aktywność w uwodornieniu toluenu (3,5 MPa, $\text{H}_2:\text{CH} = 350 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$, $\text{LHSV} = 3 \text{ h}^{-1}$). Właściwości fizykochemiczne katalizatorów niklowych opisano w rozdziale 4.2.1. Aktywność i selektywność badanych katalizatorów podano w tabeli 5.1.2.1 i na rysunku 5.1.2.1.

Tabela 5.1.2.1. Wpływ sposobu preparatyki katalizatorów na ich selektywność w przemianie toluenu [185]

Table 5.1.2.1. Effect of catalyst preparation method on catalyst selectivity in toluene conversion [185]

	T_R (°C)	A-8/0	E-8/0	E ₁ -8/0	A-8/0,2	E-8/0,2	E ₁ -8/0,2	A-0/0,2
Metoda preparatyki katalizatorów								
Metoda łączenia zeolitu z Al_2O_3		A	E	E	A	E	E	A
Sposób wprowadzania Ni		F+I	F+I	F	F+I	F+I	F	–
$n_{Ni\ a}/n_B$		0,048	0,032	0,018	–	–	–	–
Selektywność katalizatorów (%)								
LBH&T	160	–	0,7	–	–	0,3	–	–
	200	–	0,8	–	0,6	2,0	0,5	0,1
	240	1,5	2,3	3,4	1,3	2,7	2,2	–
	280	5,1	5,8	7,6	4,3	5,0	5,3	2,5
	320	20,3	20,4	20,5	12,6	12,7	13,3	20,0
HYD	160	97,7	98,4	93,5	100,0	99,6	100,0	100,0
	200	97,7	98,0	87,9	99,4	97,3	99,3	99,0
	240	96,1	96,2	79,3	98,4	95,8	97,3	98,9
	280	89,0	89,7	72,2	94,8	92,0	92,8	96,0
	320	59,4	61,8	56,8	80,5	80,0	74,0	68,8
HBH	160	2,2	0,9	6,5	–	0,1	–	–
	200	2,2	1,2	12,1	–	0,7	0,1	0,9
	240	2,3	1,5	17,2	0,3	1,5	0,5	1,1
	280	5,9	4,5	20,2	0,9	3,0	1,8	1,5
	320	20,3	17,8	22,7	6,9	7,3	9,9	11,2

Z badań wynika, że właściwości katalizatorów zawierających 8% mas. NiO zależą zarówno od metody łączenia zeolitu z wodorotlenkiem glinu, jak i od metody wprowadzenia niklu. Najwyższą konwersję osiągnięto na E-8/0; w zakresie temperatury 240–280 °C; wynosiła ona 55% (rys. 5.1.2.1). Katalizator ten otrzymano przez zmieszanie osobno otrzymanych past: peptyzatu wodorotlenku glinu zawierającego prekursor niklu oraz zeolitu Ni,H-ZSM-5 z 1% HNO_3 (metoda E); nikiel wprowadzono metodą dwuetapową (F+I). W preparatyce A-8/0 zastosowano taką samą metodę wprowadzania metalu aktywnego jak w przypadku E-8/0 tj. (F+I), ale na etapie F prekursor niklu dodawano do mieszaniny proszków zeolitu i wodorotlenku glinu, a nie tylko do wodorotlenku glinu. Niższa konwersja na A-8/0 niż E-8/0 może być skutkiem jego niższej kwasowości (rozdz. 4.2.1, tab. 4.2.1.3 – katalizatory odpowiednio A/F+I i E/F+I) [235]. Najniższą konwersję (poniżej 10%) stwierdzono na E₁-8/0. Katalizator ten preparowano metodą E, ale całą założoną ilość NiO (8% mas.) wprowadzano do wodorotlenku glinu przed etapem formowania nośnika (metoda F). Taka procedura sprzyjała występowaniu silnych oddziaływań Ni–Al i powodowała powstawanie struktur, które trudno ulegają redukcji (spinele tlenków Ni–Al, rozdz. 4.2.1). Tak więc, mniejsza aktywność E₁-8/0 (w porównaniu do E-8/0) może być związana z mniejszą liczbą aktywnych centrów metalicznych powstających podczas redukcji.



Rys. 5.1.2.1. Konwersja toluenu (a) oraz selektywność katalizatorów do metylcykloheksanu (MCH) (b) i pochodnych cyklopentanu (c). Katalizatory zawierające 8% mas. NiO (linie ciągłe): A-8/0 (○), E-8/0 (□), E₁-8/0 (Δ); katalizatory zawierające 8% mas. NiO oraz 0,2% mas. RuO₂ (linie przerywane): A-8/0,2 (●), E-8/0,2 (■), E₁-8/0,2 (▲); katalizator zawierający tylko 0,2% mas. RuO₂: A-0/0,2 (*) [185]

Fig. 5.1.2.1. Conversion of toluene (a) and selectivity to methylcyclohexane (MCH) (b) and cyclopentane derivatives (PCP) (c). Catalysts containing 8 wt.% of NiO (solid line): A-8/0 (○), E-8/0 (□), E₁-8/0 (Δ); catalysts containing 8 wt.% of NiO and 0.2 wt.% of RuO₂ (dashed line): A-8/0.2 (●), E-8/0.2 (■), E₁-8/0.2 (▲); catalyst containing only 0.2 wt.% of RuO₂: A-0/0.2 (*) [185]

Wyniki dotyczące wpływu temperatury reakcji (T_R) w zakresie od 160 do 320 °C na zmiany konwersji (rys. 5.1.2.1a) i selektywności katalizatorów (tab. 5.1.2.1), potwierdzają rezultaty omówione w poprzednim rozdziale. Również w tej serii badań, na katalizatorze charakteryzującym się największą kwasowością i najmniejszym stosunkiem liczby centrów metalicznych do kwasowych B (n_{Ni_a}/n_B), tj. E₁-8/0, $S_{LBH\&T}$ oraz S_{HBH} , były największe i wynosiły odpowiednio: 3,4–20,4% oraz 17,2–22,7% (w zakresie temperatury 240–320 °C). Potwierdzono również wpływ n_{Ni_a}/n_B oraz T_R na selektywność do indywidualnych produktów uwodornienia. Ze wzrostem n_{Ni_a}/n_B (E₁-8/0 < E-8/0 < A-8/0) oraz obniżeniem T_R , S_{MCH} zwiększa się (rys. 5.1.2.1b), podczas gdy S_{CPD} się zmniejsza (rys. 5.1.2.1c). Mniejszy stosunek n_{Ni_a}/n_B w katalizatorze oraz wyższa T_R sprzyjają przebiegowi reakcji izomeryzacji jonów metylocykloheksylo- wych zaadsorbowanych na centrach B.

W celu określenia oddziaływań między niklem a rutenem wykonano eksperymenty na katalizatorze dotowanym tylko RuO₂ w ilości 0,2% mas. (A-0/0,2). Jak wynika z rysunku 5.1.2.1a, konwersja toluenu na tym katalizatorze, jak również zawierającym 8% mas. NiO (A-8/0), jest niska i nie przekracza 30%. W porównaniu do A-0/0,2 oraz A-8/0 na katalizatorze zawierającym oba metale aktywne (A-8/0,2) uzyskuje się wysoką konwersję, ponad 95%. Fakt ten wskazuje na występowanie efektu synergetycznego między tymi metalami.

Niezależnie od zastosowanej metody preparatyki katalizatorów Ni modyfikacja ich funkcji uwodorniającej za pomocą Ru zasadniczo wpływa na poziom konwersji; w zakresie temperatury 160–280 °C wynosi on powyżej 90% (rys. 5.1.2.1a). W obecności katalizatorów RuNi, w wyższych T_R , stwierdzono zmniejszenie ilości produktów będących następstwem przebiegu reakcji ubocznych (tab. 5.1.2.1), jak również zauważalne zmiany w selektywności do indywidualnych produktów uwodornienia (rys. 5.1.2.1b oraz rys. 5.1.2.1c). Selektywności wszystkich katalizatorów dotowanych rutenem są do siebie zbliżone i w porównaniu do katalizatorów niklowych S_{MCH} są większe, natomiast S_{CPD} – mniejsze. Wpływ metody preparatyki katalizatorów na ich selektywność jest bardziej zauważalny w przypadku katalizatorów niklowych niż rutenowo-niklowych.

5.1.3. Podsumowanie

Oznaczenia aktywności katalizatorów niklowych oraz rutenowo-niklowych na nośniku Ni₂H-ZSM-5+Al₂O₃(1:1) w reakcji uwodornienia toluenu (3,5 MPa, 160–320 °C, LHSV = 3 h⁻¹, H₂ : CH = 350 Nm³/m³, aktywacja katalizatora w przepływie wodoru, 450 °C) doprowadziły do następujących ustaleń:

1. Katalizatory niklowe:

– Zwiększenie zawartości NiO z 8 do 12% mas. podwyższa poziom konwersji toluenu o 35–60%. Uwodornienie toluenu do metylocykloheksanu i pochodnych cyklo-

pentanu z selektywnością powyżej 99,5% oraz konwersją wynoszącą 95% obserwowano jedynie w temperaturze 240 °C na katalizatorze zawierającym 12% mas. NiO i charakteryzującym się najwyższym stosunkiem liczby centrów metalicznych do kwasowych, tj. katalizatorze zawierającym w swym składzie zeolit w formie sodowej.

– Obniżenie w katalizatorach stosunku liczby centrów metalicznych do centrów kwasowych Brønsteda (n_{Ni_a}/n_B) oraz podwyższenie temperatury reakcji zwiększa udział reakcji ubocznych.

– Stwierdzono korelację pomiędzy selektywnością katalizatorów do produktów uwodornienia i stosunkiem n_{Ni_a}/n_B , co jest szczególnie widoczne w temperaturze reakcji wyższej niż 200 °C. Zwiększenie stosunku n_{Ni_a}/n_B w katalizatorach o niskim tym stosunku prowadzi do większego zmniejszenia selektywności do PCP niż zwiększenie tego stosunku w katalizatorach charakteryzujących się wysokim stosunkiem n_{Ni_a}/n_B .

2. Katalizatory rutenowo-niklowe:

– Modyfikacja funkcji uwodorniającej katalizatora zawierającego 8% mas. NiO przez dodatkowe wprowadzenie 0,2 lub 0,4% mas. RuO₂ pozwala na otrzymanie katalizatorów aktywniejszych w niższej temperaturze reakcji niż katalizator zawierający 12% mas. NiO. W temperaturze 160 °C na katalizatorze zawierającym 0,2% mas. RuO₂ uzyskano konwersję toluenu osiągającą 95% przy selektywności w kierunku reakcji uwodornienia wynoszącej 99,6%, natomiast na katalizatorze zawierającym 12% mas. NiO konwersja wynosiła 42,6% przy selektywności 98,8%. Selektywności tych katalizatorów do metylocykloheksanu oraz pochodnych cyklopentanu są porównywalne.

– Modyfikacja katalizatorów niklowych (8% mas. NiO) przez wprowadzenie 0,2% mas. RuO₂ zmniejsza różnice w aktywności wynikające z metody preparatyki katalizatorów niklowych. W obecności katalizatorów rutenowo-niklowych, w zakresie temperatury 160–280 °C, uzyskano stopień przereagowania toluenu powyżej 95%, z selektywnością do produktów uwodornienia powyżej 90%. Stwierdzono występowanie efektu synergetycznego między niklem a rutenem.

– Na katalizatorach dotowanych rutenem obserwuje się zmniejszenie udziału produktów będących następstwem przebiegu reakcji ubocznych w wyższych temperaturach. Stwierdzono również zmiany w selektywności do indywidualnych produktów uwodornienia, tj. zwiększoną selektywność do metylocykloheksanu, a zmniejszoną do alkilowych pochodnych cyklopentanu.

5.2. Aktywność katalizatorów w reakcji uwodornienia 1-metylonaftalenu

W rozdziale 5.1 ustalono, że katalizatory rutenowo-niklowe zawierające 8% mas. NiO oraz 0,2% mas. RuO₂ charakteryzowały się dużą aktywnością w reakcji uwodor-

nienia toluenu. W temperaturze reakcji 160 °C uzyskano konwersję toluenu wynoszącą 95% z selektywnością do produktów uwodornienia wynoszącą 99,5%. W tym rozdziale autorka przedstawiła wyniki badań nad uwodornieniem 1-metylonaftalenu (1-MN), tj. węglowodoru, którego rozmiar cząsteczki nie pozwala na penetrację kanałów zeolitu ZSM-5; w reakcji uwodornienia będą brały więc głównie udział centra metaliczne znajdujące się na tlenku glinu oraz centra metaliczne i centra kwasowe występujące na powierzchni zewnętrznej kryształów zeolitu.

Testy katalityczne z udziałem 1-MN prowadzono pod ciśnieniem 6,0 MPa ($T = 220\text{--}340\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{LHSV} = 3\text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2:\text{CH} = 350\text{ Nm}^3/\text{m}^3$, aktywacja w przepływie H_2 w 300 °C oraz 480 °C przez 1 h) oraz pod ciśnieniem normalnym ($T = 200\text{--}260\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0,15\text{--}0,5\text{ s}$, aktywacja w przepływie H_2 w 500 °C przez 1 h). Głównymi produktami w warunkach ciśnienia normalnego były metylotetraliny (MTs) i metylodekaliny (MDs). Produkty przemiany 1-MN pod ciśnieniem 6,0 MPa były bardziej zróżnicowane; biorąc pod uwagę liczbę atomów węgla w cząsteczce otrzymanego węglowodoru, można je podzielić na następujące grupy:

- (i) C_{6-9} (produkty krakingu): benzen oraz alkilobenzeny C_{7-9} .
- (ii) C_{10} (produkty dealkilacji, uwodornienia, izomeryzacji, krakingu): tetralina, naftalen, metyloindeny, dekalina oraz alkilobenzeny C_{10} .
- (iii) C_{11} (produkty uwodornienia, izomeryzacji, hydrodecyklizacji): metylodekaliny, metylotetraliny, dihydro-dimetyloindeny, alkilobenzeny C_{11} .
- (iv) LMW&T gdzie: LMW – lotne, w warunkach prowadzenia testu, węglowodory powstające w reakcji krakingu, T – depozyty węglowe osadzone na katalizatorze. Wydajność frakcji LMW&T obliczano na podstawie bilansu masy.

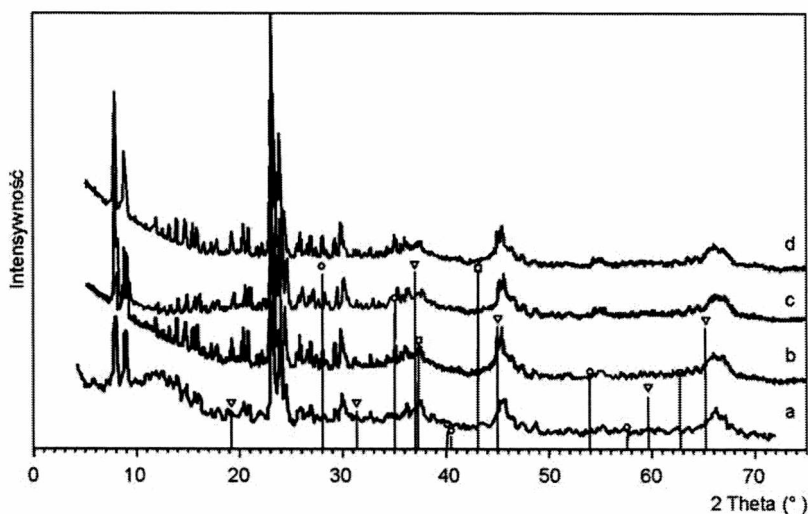
5.2.1. Wpływ ilości rutenu na aktywność katalizatorów rutenowo-niklowych

Przedmiotem badań był katalizator zawierający 8% mas. NiO (katalizator E/F+I; opis preparatyki w rozdz. 4.2.1), którego właściwości uwodorniające modyfikowane były przez wprowadzenie RuO_2 w ilości: 0,20; 0,30; 0,45 oraz 0,60% mas. Jak wynika z tabeli 5.2.1.1, zwiększenie zawartości RuO_2 , w badanym zakresie, nieznacznie wpływa na strukturę porowatą katalizatorów. S_{BET} mieści się w zakresie od 226 do 234 m^2/g , V_C waha się od 0,30 do 0,36 cm^3/g ; natomiast średnica porów zmienia się od 5,2 do 5,6 nm. Katalizatory charakteryzują się również zbliżonym rozkładem wielkości porów, chociaż zwiększenie zawartości Ru w katalizatorze powoduje nieznaczne przesunięcie maksimum $D_v(d)$ z 5 do 6 nm. Na dyfraktogramach XRD brak jest linii charakterystycznych dla NiO oraz NiAl_2O_4 , natomiast występują sygnały pochodzące od RuO_2 (rys. 5.2.1.1). Na powierzchni katalizatorów stwierdzono obecność krystalitów RuO_2 o rozmiarach 41–64 nm (na podstawie sygnałów przy kącie ugięcia 2θ równym 28,1 oraz 35,1°).

Tabela 5.2.1.1. Wpływ zawartości rutenu na właściwości fizykochemiczne katalizatorów [187]
 Table 5.2.1.1. Effect of ruthenium amount on physicochemical properties of catalysts [187]

Kod	NiO ^a (% mas.)	RuO ₂ ^a (% mas.)	Wielkość krystalitów RuO ₂ ^b (nm)	V_{H_2} ^c (cm ³ /g)	S_{BET} (m ² /g)	V_C ^d (cm ³ /g)	d_{BJH} ^e (nm)	Podatność na redukcję ^f (j.u.)
E(0,20)	7,8	0,20	–	–	233	0,30	5,2	59
E(0,30)	7,7	0,29	41,3	–	234	0,36	5,6	166
E(0,45)	7,8	0,47	62,7	–	230	0,32	5,5	279
E(0,60)	7,9	0,60	63,5	0,582	226	0,33	5,6	390

Kod katalizatora E(x): E – metoda łączenia wodorotlenku glinu z zeolitem (łączenie odpowiednich past); x – założona ilość RuO₂. ^a Metoda XRF, ^b metoda XRD [137], ^c objętość zaadsorbowanego wodoru, ^d przy $p/p_0 = 0,99$, ^e z krzywej desorpcji metodą BJH, ^f zużycie wodoru do 500 °C (TPR).



Rys. 5.2.1.1. Dyfraktogramy XRD katalizatorów: E(0,20) (a), E(0,30) (b), E(0,45) (c) oraz E(0,60) (d).

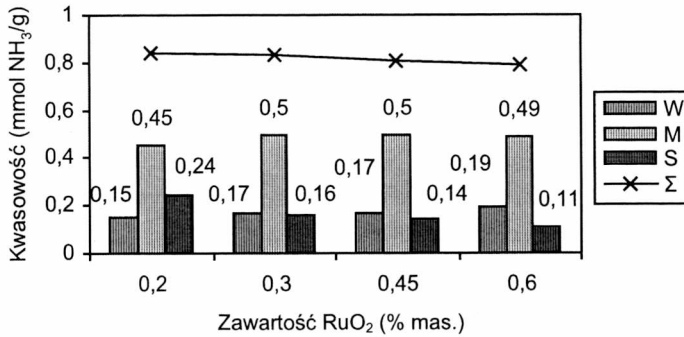
Linie pionowe wskazują standardowe położenia wg ICDD PDF-2 (2004)

dla: NiO (47-1049) (□), NiAl₂O₄ (10-0339) (▽), RuO₂ (40-1290) (○) [187]

Fig. 5.2.1.1. XRD patterns of catalysts: E(0,20) (a), E(0,45) (b), E(0,60) (c), A(0,60) (d).

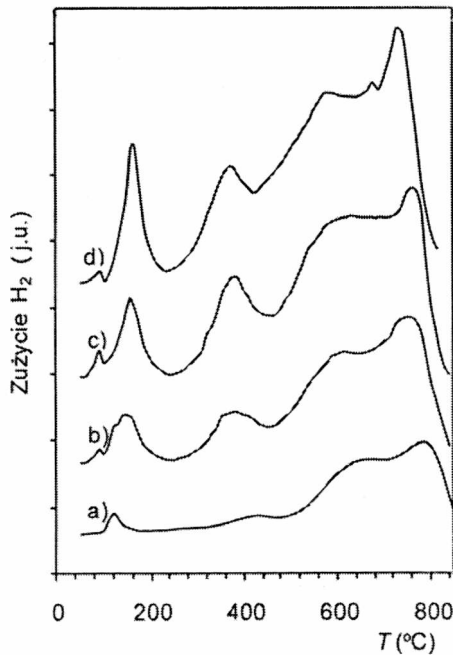
Vertical lines from ICDD PDF-2 (2004) for: NiO (47-1049) (□), NiAl₂O₄ (10-0339) (▽), RuO₂ (40-1290) (○) [187]

Pomiary chemisorpcji amoniaku dowiodły (rys. 5.2.1.2), że zwiększenie zawartości RuO₂ z 0,20 do 0,60% mas. spowodowało zmniejszenie kwasowości całkowitej o 0,05 mmol NH₃/g, głównie na skutek zmniejszenia ilości NH₃, który ulega desorpcji w zakresie 450–550 °C (S) (prawdopodobnie na skutek pokrywania centrów kwasowych przez klaster RuO₂). Zwiększenie ilości NH₃, który jest uwalniany w przedziale 180–300 °C (W), może wynikać z obecności jonów Ru²⁺, mogących działać jak centra kwasowe typu Lewisa.



Rys. 5.2.1.2. Wpływ ilości RuO₂ na kwasowość katalizatorów (TPD-NH₃).
Kwasowość całkowita (Σ); ilość amoniaku uwalnianego z centrów kwasowych w zakresie temperatury:
180–300 (W), 300–450 (M) oraz 450–550 °C (S) [187]

Fig. 5.2.1.2. Effect of RuO₂ amount on acid site strength distribution (NH₃-TPD). Total acidity (T);
amount of ammonia desorbed at: 180–300 °C (W), 300–450 °C (M), 450–550 °C (S) [187]



Rys. 5.2.1.3. Profile TPR dla katalizatorów: E(0,20) (a), E(0,30) (b), E(0,45) (c), E(0,60) (d) [187]

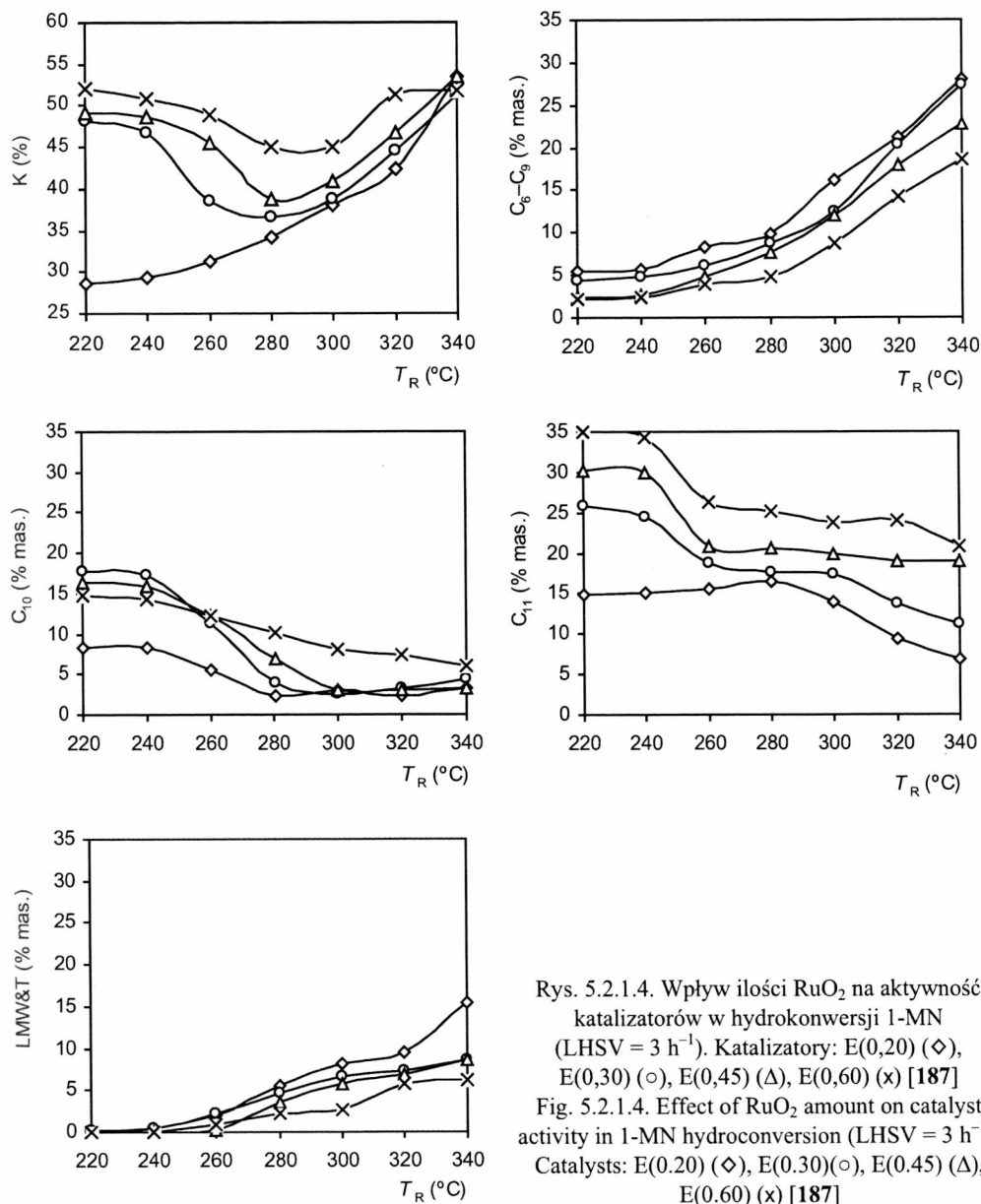
Fig. 5.2.1.3. TPR profiles for catalysts: E(0,20) (a), E(0,30) (b), E(0,45) (c), E(0,60) (d) [187]

Profile TPR pokazały, że redukcja katalizatorów RuNi zachodzi w kilku etapach (rys. 5.2.1.3). Konsumpcja wodoru jest spowodowana: (i) redukcją RuO₂ zachodzącą

w temperaturze 120–150 °C [254], (ii) redukcją NiO oddziałującego z różną siłą, ale nie związanego chemicznie z nośnikiem; temperatura poniżej 700 °C [252, 253], (iii) redukcją spineli tlenkowych Ni-Al w temperaturze wyższej niż 700 °C. Jak wynika z przebiegu profili TPR (rys. 5.2.1.3), podatność na redukcję katalizatora zawierającego 0,2% mas. RuO₂ jest najmniejsza. Na krzywej widoczne są małe zakresy redukcji w temperaturze 100–150 °C i 350–500 °C oraz szeroki główny zakres redukcji w przedziale 550–850 °C (z przegięciem w 700 °C). Nawet w 850 °C nie wszystkie atomy Ni ulegają redukcji. Niska redukowalność Ni⁺² jest konsekwencją silnego oddziaływania między NiO a wodorotlenkiem glinu, które prowadzi do powstawania spineli tlenków Ni-Al [84, 147, 245]. Zwiększeniu zawartości RuO₂ z 0,20 do 0,60% mas. towarzyszy jednocześnie zwiększenie podatności NiO na redukcję: zwiększa się względny udział NiO, który ulega redukcji w zakresie 250–450 °C, natomiast zmniejsza się udział NiO redukowanego powyżej 500 °C.

Wpływ ilości Ru na konwersję 1-MN i rozkład produktów reakcji w funkcji temperatury reakcji przedstawiono na rys. 5.2.1.4. Konwersja 1-MN przechodzi przez minimum (280–300 °C) z wyjątkiem katalizatora E(0,20). W przypadku wszystkich badanych katalizatorów podwyższenie temperatury reakcji powoduje spadek wydajności frakcji C₁₁ i C₁₀, natomiast wzrost wydajności frakcji C₆₋₉ i LMW&T. W stałej temperaturze reakcji zmiana ilości RuO₂ z 0,20 do 0,60% mas. wpływa na zwiększenie konwersji 1-MN o 23% w temp. 220 °C oraz o 9% w temperaturze 320 °C. Obserwuje się również zwiększenie wydajności frakcji C₁₁, natomiast zmniejszenie wydajności frakcji C₆₋₉ oraz LMW&T, co jest szczególnie widoczne w temp. 340 °C. Analiza składu poszczególnych frakcji pokazała, że frakcja C₆₋₉ zawierała głównie benzen oraz alkilobenzeny C₇₋₉. We frakcji C₁₀ dominowała tetralina; stwierdzono również małe ilości (1,5% mas.) naftalenu, metyloindenów, dekaliny oraz alkilobenzenów C₁₀. Głównymi produktami we frakcji C₁₁ były metyloitetraliny (do 90% mas.). Ilość izomerów metyloidekaliny nie przekraczała 5%. We frakcji C₁₁ stwierdzono również obecność produktów reakcji izomeryzacji 1-MN, tj. dihydrodimetyloindenów (do 4% mas.) oraz małą ilość produktów reakcji hydrodecyklizacji 1-MN, tj. alkilobenzenów i alkilocykloalkanów (do 3,2% mas.).

Rosnąca aktywność uwodorniająca katalizatorów rutenowo-niklowych wynika nie tylko ze zwiększenia ilości rutenu (pogłębiający się ubytek wodoru związany z redukcją RuO₂), ale także z faktu, że jednocześnie ze zwiększeniem ilości rutenu zwiększa się podatność NiO na redukcję (rosnące zużycie wodoru na krzywych TPR do temperatury 480 °C).



Rys. 5.2.1.4. Wpływ ilości RuO_2 na aktywność katalizatorów w hydrokonwersji 1-MN (LHSV = 3 h^{-1}). Katalizatory: E(0,20) ($\diamond$), E(0,30) ($\circ$), E(0,45) (Δ), E(0,60) ($\times$) [187]
 Fig. 5.2.1.4. Effect of RuO_2 amount on catalyst activity in 1-MN hydroconversion (LHSV = 3 h^{-1}). Catalysts: E(0,20) ($\diamond$), E(0,30) ($\circ$), E(0,45) (Δ), E(0,60) ($\times$) [187]

5.2.2. Wpływ metody wprowadzenia niklu i warunków kalcynacji na aktywność katalizatorów niklowych oraz rutenowo-niklowych

W czasie preparatyki katalizatorów niklowych oraz rutenowo-niklowych, w celu rozkładu prekursorów metali, stosowano kalcynację przy dostępie powietrza. Jak wy-

kazały wyniki badań własnych [rozdz. 4.2.1] oraz prezentowane w literaturze [84, 147, 151, 152, 245, 257], w tych warunkach zachodzi silne oddziaływanie między niklem a glinem, które powoduje powstanie trudno redukowalnych spineli tlenków Ni–Al. Pomimo że gliniany niklu wykazują efekt stabilizujący w stosunku do Ni^0 [255], ich występowanie jest niekorzystne z dwóch powodów: są katalitycznie nieaktywne i ograniczają efektywne wykorzystanie wprowadzonego metalu. W przypadku katalizatorów zawierających w swym składzie ruten, podczas kalcynacji w powietrzu prekursorów tego metalu zachodzi aglomeracja krystalitów rutenu [69, 238]. Eliche-Quesada i wsp. [69], badając katalizatory zawierające 5% mas. Ru osadzonego na mezoporowatej krzemionce stwierdzili, że dyspersja Ru w katalizatorach kalcynowanych (400 °C, 2 h) przed redukcją była mniejsza o ok. 30% niż w katalizatorach bezpośrednio redukowanych. Średni rozmiar krystalitów Ru na powierzchni katalizatorów otrzymanych bez i z zastosowaniem kalcynacji w powietrzu wynosił odpowiednio 2,4 i 13,5 nm. Podobny wpływ kalcynacji w atmosferze powietrza na dyspersję rutenu stwierdzili Mazzieri i wsp. [194]. Dyspersja Ru na powierzchni Al_2O_3 (4% mas. Ru) po zastosowaniu kalcynacji (500 °C, 3 h) przed redukcją wynosiła 5%, natomiast po samej redukcji (bez kalcynacji) – 19%. Badania prowadzone przez Tiana i wsp. [279] dowiodły, że aglomeracja krystalitów Ru w obecności tlenu zachodzi w stosunkowo niskich temperaturach, tj. ok. 150 °C, dlatego też ważna jest procedura schładzania katalizatora po jego redukcji.

Powyższe spostrzeżenia spowodowały, że dalsze badania autorka skierowała na wyjaśnienie, jak warunki obróbki termicznej katalizatorów niklowych oraz sposób wprowadzenia niklu wpływają na właściwości fizykochemiczne i uwodorniające katalizatorów niklowych oraz rutenowo-niklowych. W tym rozdziale przedmiotem badań były katalizatory niklowe zawierające 8% mas. NiO oraz rutenowo-niklowe zawierające dodatkowo 1,1% mas. RuO_2 . Jako prekursory metali stosowano azotan(V) niklu(II) oraz acetyloacetonian rutenu(III). Rozkład prekursora Ru prowadzono w przepływie H_2 (500 °C); również w przepływie H_2 próbki schładzano do temperatury pokojowej. Miara właściwości uwodorniających była aktywność katalizatorów w reakcji uwodornienia 1-metylnaftalenu (1-MN). Opis sposobu preparatyki katalizatorów przedstawiono w tabeli 5.2.2.1.

Wyniki analizy chemicznej wykazały, że niezależnie od zastosowanej metody preparatyki, zawartość niklu i rutenu jest zbliżona do ilości założonej. Wszystkie badane katalizatory niklowe charakteryzowały się porównywalną powierzchnią właściwą i całkowitą objętością porów (tab. 5.2.2.2). Różniły się jednak średnicą mezoporów wyznaczoną metodą BJH (która zmienia się w zakresie od 3,8 do 6,5 nm) oraz objętością mikroporów (która jest mniejsza dla Ni-3 i Ni-4 niż dla Ni-1 i Ni-2). Wprowadzenie Ru spowodowało zmniejszenie S_{BET} katalizatorów Ni (o ok. 15–30 m^2/g) oraz V_{MIK} , co świadczy o lokowaniu się Ru częściowo w kanałach zeolitu. Również mniejsza kwasowość katalizatorów RuNi niż Ni (o ok. 0,05 mmol NH_3/g) sugeruje pokrywanie centrów kwasowych przez klastery Ru.

Tabela 5.2.2.1. Zestawienie katalizatorów oraz opis metody ich preparatyki [189]
Table 5.2.2.1. Catalyst code and preparation procedure [189]

Metoda preparatyki katalizatorów niklowych			
Ni-1	Jednoetapowa (I): impregnacja uformowanego	przy pH = 1,8	Obróbka termiczna w przepływie H ₂ .
Ni-2	nośnika Ni,H-ZSM-5+Al ₂ O ₃ .	przy pH = 4,8	
Ni-3	Dwuetapowa (F+I): połowę założonej ilości Ni wprowadzono przed etapem formowania nośnika do mieszaniny proszków zeolitu		Obróbka termiczna w przepływie H ₂ .
Ni-4	i wodorotlenku glinu, po czym wytlóczki kalcynowano* w temp. 500 °C (F); pozostałą część niklu wprowadzono metodą impregnacji (I) przy pH = 4,8, a następnie próbki suszono w temp. 120 °C.		Obróbka termiczna w powietrzu.
Metoda preparatyki katalizatorów niklowo-rutenowych			
RuNi-1	Ni wprowadzono metodą jednoetapowej impregnacji (I) przy pH = 1,8, następnie próbki suszono w temp. 120 °C.	Impregnacja katalizatorów Ni z użyciem acetyloacetonianu Ru(III), a następnie obróbka termiczna w przepływie H ₂ .	
RuNi-2	Ni wprowadzono metodą jednoetapowej impregnacji (I) przy pH = 4,8, następnie próbki suszono w temp. 120 °C.		
RuNi-3	Ni wprowadzono metodą F+I; po etapie F wytlóczki kalcynowano*, natomiast po etapie I suszono.		
RuNi-4	Ni wprowadzono metodą F+I; wytlóczki kalcynowano* zarówno po etapie F, jak i I.		

* Kalcynacja w atmosferze powietrza.

Temperatura końcowej obróbki termicznej zarówno w powietrzu, jak i w wodorze wynosiła 500 °C.

Tabela 5.2.2.2. Właściwości fizykochemiczne katalizatorów [189]
Table 5.2.2.2. Physicochemical properties of catalysts [189]

Kod	NiO ^a (% mas.)	RuO ₂ ^a (% mas.)	D ^b (%)	V _{H2} ^c (cm ³ /g)	S _M (m ² /g)	Podatność na redukcję ^d (j.u.)	Powierzchnia właściwa (m ² /g)		Objętość porów (cm ³ /g)		d _{BJH} ^g (nm)	α _{NH3} ^h (mmol NH ₃ /g)
							S _{BET}	S _t ^e	V _C ^f	V _{MIK} ^e		
Ni-1	7,9	—	16	1,90	6,6	923	295	147	0,32	0,064	3,8	0,96
Ni-2	8,1	—	18	2,12	7,4	1045	281	134	0,32	0,061	6,5	0,99
Ni-3	8,2	—	10	1,21	4,2	787	280	160	0,33	0,052	4,9	0,96
Ni-4	8,1	—	4	0,45	1,55	613	278	160	0,33	0,051	5,6	0,94
RuNi-1	7,8	1,09	—	3,21	—	1062	281	158	0,33	0,053	4,3	0,92
RuNi-2	8,0	1,04	—	3,56	—	1243	251	123	0,28	0,053	6,5	0,94
RuNi-3	8,1	1,08	—	2,79	—	1005	250	138	0,31	0,048	4,9	0,91
RuNi-4	8,0	1,09	—	1,72	—	886	253	157	0,32	0,041	5,6	0,89

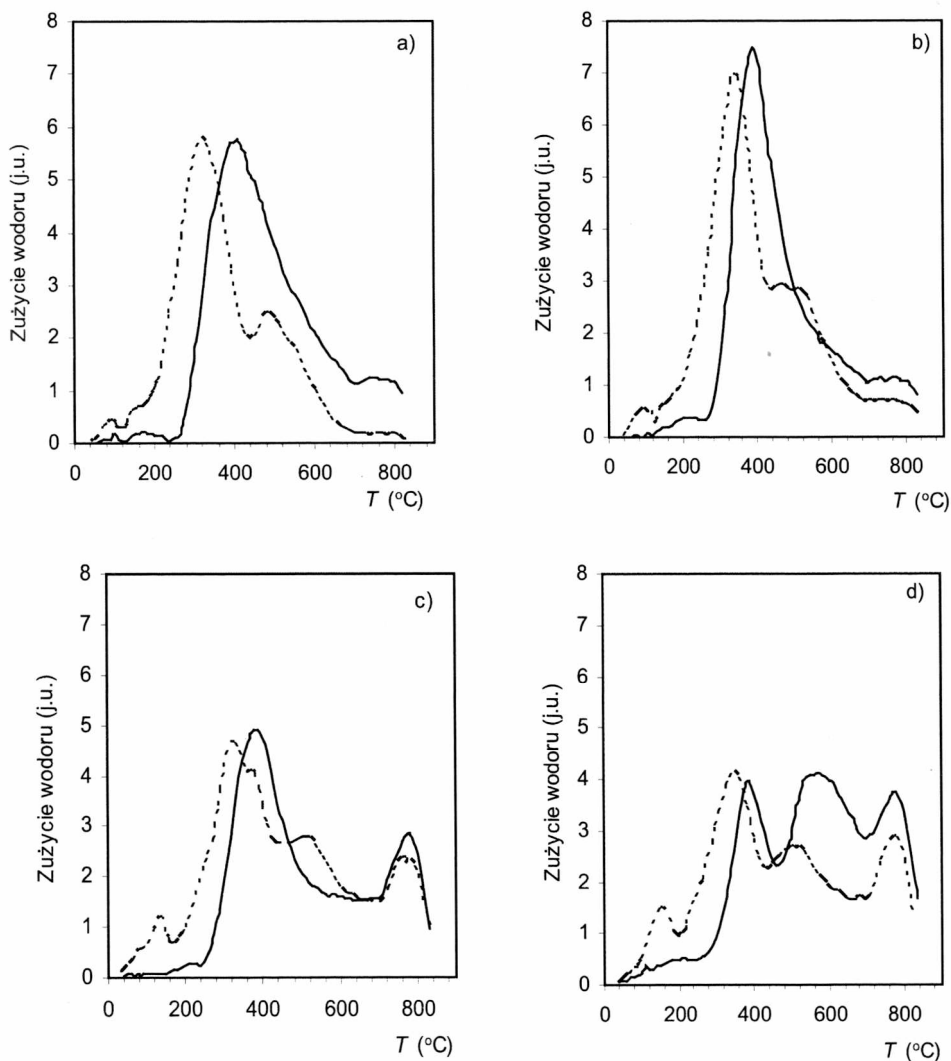
^aMetoda XRF, ^bdyspersja, ^cobjętość zaadsorbowanego wodoru, ^dzużycie wodoru do 500 °C (TPR), ^emetoda t-plot, ^fprzy p/p₀ = 0,99, ^gśrednica porów wyznaczona z krzywej desorpcji metodą BJH, ^hkwaso-wość oznaczana metodą TPD-NH₃.

Rentgenowskie obrazy dyfrakcyjne wszystkich katalizatorów niklowych oraz rutenowo-niklowych były podobne (dyfraktogramy XRD nie zostały zamieszczone). Nie stwierdzono obecności sygnałów pochodzących od metalicznego Ni oraz Ru ani od ich związków.

Z pomiarów chemisorpcji H_2 wynika, że katalizatory Ni-1 oraz Ni-2 charakteryzują się wyraźnie większą dyspersją niż Ni-3 oraz Ni-4. Najmniejsza dyspersja niklu jest obserwowana dla Ni-4, jest ona cztery razy mniejsza niż dyspersja na Ni-1 oraz Ni-2, i dwa i pół raza mniejsza niż na Ni-3. Biorąc pod uwagę dyspersję oraz objętość zaadsorbowanego H_2 , katalizatory Ni można uszeregować następująco: Ni-4 < Ni-3 < Ni-1 < Ni-2. Zależność ta nie zmienia się po wprowadzeniu do katalizatorów niklowych rutenu.

Metoda wprowadzania niklu i warunki obróbki termicznej stosowane podczas rozkładu prekursora niklu istotnie wpływają na podatność NiO na redukcję (rys. 5.2.2.1). W przypadku wszystkich katalizatorów niklowych redukcja NiO rozpoczyna się w przedziale temperatury 240–260 °C. Najbardziej podatne na redukcję są katalizatory otrzymane metodą jednostopniowej impregnacji (rozkład prekursora w przepływie wodoru). Na krzywych TPR widoczny jest jeden główny obszar redukcji z maksimum ok. 400 °C; położenie tego sygnału świadczy o redukcji NiO, który występuje w warstwie amorficznej i słabo oddziałuje z nośnikiem [147, 252]. Nieznaczne przesunięcie maksimum redukcji w stronę wyższej temperatury, jak również większa szerokość sygnału obserwowana w przypadku Ni-1 sugeruje, że oddziaływanie NiO–nośnik w Ni-1 są silniejsze niż w Ni-2. Profil TPR katalizatora Ni-3, którego preparatyka zakładała dwuetapowe wprowadzenie niklu (F+I) – po etapie formowania w celu rozkładu $Ni(NO_3)_2$ kalcynację w powietrzu, zaś po etapie impregnacji kalcynację w przepływie wodoru – wykazuje dwa główne obszary redukcji: 300–500 °C oraz 700–850 °C. Wysokotemperaturowy zakres może być przypisany redukcji spineli tlenków Ni–Al, które powstają w wyniku silnego oddziaływania pomiędzy NiO a tlenkiem glinu [252, 253]. W katalizatorze Ni-4, który kalcynowany był dwukrotnie w powietrzu (po etapie F oraz I), udział NiO, który oddziałuje słabiej z nośnikiem, jest mniejszy niż w katalizatorze Ni-3, natomiast udział spineli tlenków, przeciwnie, jest dużo większy. Na uwagę zasługuje fakt, że na krzywej TPR katalizatora Ni-4 pojawia się dodatkowy wyraźny zakres redukcji w temperaturze 500–700 °C charakteryzujący się szerokim maksimum (520–600 °C). Jest to zakres, w którym redukcji ulega amorficzny NiO nie związany chemicznie z nośnikiem, lecz oddziałuje z nim silniej niż faza NiO, która ulega redukcji w zakresie do 500 °C [252]. Liczba atomów niklu, które nie uległy redukcji w końcowej temperaturze 850 °C w Ni-4 jest większa niż w pozostałych katalizatorach.

Na krzywych TPR wszystkich katalizatorów rutenowo-niklowych widoczny jest główny zakres redukcji w przedziale temperatury 200–450 °C oraz nakładający się mniejszy z maksimum w 500 °C. Na profilach TPR otrzymanych dla katalizatorów RuNi-3 oraz RuNi-4, w preparatyce których po etapie formowania stosowano kalcynację w atmosferze powietrza, widoczne są dodatkowe wysokotemperaturowe obszary redukcji z maksimum w temperaturze ok. 780 °C (podobnie jak na profilach TPR odpowiednich katalizatorów niklowych).



Rys. 5.2.2.1. Profile TPR dla katalizatorów niklowych (linia ciągła) oraz rutenowo-niklowych (linia przerywana). Katalizatory: Ni-1 oraz RuNi-1 (a), Ni-2 oraz RuNi-2(b), Ni-3 oraz RuNi-3(c), Ni-4 oraz RuNi-4 (d) [189]

Fig. 5.2.2.1. TPR patterns for Ni (solid line) and RuNi catalysts (dashed line).

Catalysts: Ni-1 and RuNi-1(a), Ni-2 and RuNi-2(b), Ni-3 and RuNi-3 (c), Ni-4 and RuNi-4 (d) [189]

Obecność niewielkich obszarów redukcji z maksimum w 150 °C na profilach TPR otrzymanych dla katalizatorów RuNi-3 oraz RuNi-4 (które są charakterystyczne dla redukcji RuO_2 [254]) sugeruje, że RuO_2 wykazuje tendencję do występowania na powierzchni katalizatorów jako oddzielna faza. Obliczenia zużycia wodoru dowodzą jednak, że niewielka ilość Ru występuje również w formie klasterów binarnych tlen-

ków rutenu i niklu. Brak wyraźnych sygnałów charakterystycznych dla redukcji RuO_2 na profilach katalizatorów RuNi-1 oraz RuNi-2 świadczy o obecności na ich powierzchni głównie klasterów binarnych tlenków. Formowaniu tych klasterów sprzyja procedura zastosowana podczas rozkładu soli. Preparując katalizatory RuNi-1 oraz RuNi-2 prekursor Ru wprowadzano do układu $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{ZSM-5}+\text{Al}_2\text{O}_3$, dlatego podczas równoczesnej dekompozycji acetyloacetonianu rutenu(III) i azotanu(V) niklu(II) (w przepływie wodoru) zachodzi wzajemne silne oddziaływanie między niklem i rutenem prowadzące do powstawania klasterów binarnych tlenków. Formowanie się klasterów RuNi stwierdzono również w publikacjach [52, 53, 254]. Podczas preparatyki katalizatorów RuNi-3 oraz RuNi-4 prekursor rutenu wprowadzano odpowiednio do układu $\text{NiO}/\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{ZSM-5}+\text{Al}_2\text{O}_3$ oraz do układu nie zawierającego $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, tj. do $\text{NiO}/\text{ZSM-5}+\text{Al}_2\text{O}_3$. Z tego powodu największe zużycie wodoru w zakresie redukcji RuO_2 (świadczące o występowaniu tego tlenku jako oddzielnej fazy) jest obserwowane na katalizatorze RuNi-4.

Modyfikacja katalizatorów niklowych za pomocą rutenu zauważalnie zwiększa ich podatność na redukcję. Zużycie H_2 na katalizatorach RuNi rozpoczyna się w temperaturze o ok. 100 °C niższej niż na katalizatorach Ni (rys. 5.2.2.1). Niezależnie od metody preparatyki, obserwuje się przesunięcie niskotemperaturowego zakresu redukcji NiO w stronę niższych temperatur o ok. 50–70 °C. Przesunięciu temu towarzyszy pojawienie się zakresu redukcji z maksimum/przebiegiem w temperaturze 500 °C oraz zmniejszenie ilości NiO, który najtrudniej ulega redukcji.

W tabeli 5.2.2.3 przedstawiono skład chemiczny powierzchni katalizatorów, jak również względne udziały niklu, które odpowiadają stanom energetycznym atomów niklu wynikającym z występowania w różnych związkach chemicznych. Energia wiązania (E_w) przy 853,1 oraz 855,6 eV jest zbliżona do wartości charakterystycznych dla metalicznego Ni (853,0 eV [255]) oraz NiO (854,0–855,0 eV [223, 255]). Sygnały przy 857,2 eV przyjęto za pochodzące od glinianu niklu [134, 156, 223, 255].

Wyniki oznaczeń XPS wyraźnie udowadniają, że procedura stosowana podczas preparatyki katalizatorów Ni istotnie zmienia względne stężenie atomów Ni na powierzchni katalizatorów (tab. 5.2.2.3). Stosunek atomowy Ni/Al+Si na powierzchni Ni-1 jest niższy niż na powierzchni Ni-2. Wynika to z różnic pomiędzy formami, w jakich występują jony Ni^{2+} w wodnym roztworze azotanu(V) niklu(II) przy różnych wartościach pH. Przy pH = 1,8, jony niklu występują w roztworze w formie monomerów, natomiast przy pH = 4,8 – w postaci tetramerów. Tak więc, mniejsze stężenie Ni na powierzchni Ni-1 (pH roztworu 1,8) jest spowodowane głębszą penetracją jonów niklu w nośniku. Hoang i wsp. [108] stwierdzili, że podczas impregnacji zeolitu H/ZSM-5 roztworem azotanu(V) niklu(II) przy pH = 1,8 jony Ni^{2+} wnikają w kanały zeolitu i dochodzi nawet do wymiany jonowej z centrami Brønsteda, natomiast gdy pH = 4,8, jony niklu są osadzane głównie na powierzchni kryształów zeolitu. Względna liczba atomów Ni^0 na powierzchni Ni-1 jest mniejsza o ok. 3% niż na powierzchni Ni-2. Wyniki dowodzą również, że skład powierzchniowy katalizatorów Ni istotnie

zależy od procedury stosowanej podczas obróbki termicznej. Niższy stosunek Ni/Al+Si na powierzchni Ni-4 (dwukrotna kalcynacja w powietrzu) niż na powierzchni Ni-3 (jednokrotna kalcynacja) świadczy o migracji niklu w głąb nośnika podczas obróbki termicznej. Migrację niklu do Al_2O_3 podczas kalcynacji stwierdził również Kritz i wsp. [142]. Jak wynika z tabeli 5.2.2.3, zjawisku temu towarzyszy powstawanie struktur, które nie ulegają redukcji w warunkach, jakie stosowane były przed oznaczeniami XPS (redukcja w przepływie H_2 w 500 °C przez 1 h). Względna ilość Ni^0 na katalizatorze Ni-4 jest o 7% mniejsza niż na Ni-3. Należy pamiętać, że obniżenie stosunku Ni/Al+Si może być również następstwem zmniejszenia dyspersji niklu.

Tabela 5.2.2.3. Charakterystyka powierzchni katalizatorów metodą XPS (po redukcji w 500 °C; 1h) [189]
Table 5.2.2.3. XPS characteristics of catalysts (after reduction at 500 °C for 1h) [189]

Kod	Skład chemiczny (% at.)					Stosunek atomowy		Względne udziały niklu* (% at.)		
	O	Al	Si	Ni	Ru	Ni/Ru	Ni/Al+Si	$\text{Ni}^0/\text{Ni}_{\text{całk.}}$ (853,1 eV)	$\text{NiO}/\text{Ni}_{\text{całk.}}$ (855,6 eV)	$\text{NiAlO}_4/\text{Ni}_{\text{całk.}}$ (857,2 eV)
Ni-1	64,7	25,5	8,0	1,85	—	—	0,055	31	57	12
Ni-2	65,6	25,5	6,9	2,00	—	—	0,062	34	53	13
Ni-3	64,7	27,1	6,8	1,40	—	—	0,041	22	64	14
Ni-4	65,3	26,1	7,4	1,19	—	—	0,036	15	70	15
RuNi-1	65,2	25,2	7,0	2,42	0,17	14	0,075	33	60	7
RuNi-2	63,6	26,2	7,1	2,90	0,19	15	0,087	38	51	11
RuNi-3	64,7	25,7	7,3	2,05	0,24	9	0,062	24	63	13
RuNi-4	65,0	26,1	6,6	2,04	0,26	8	0,062	21	66	13

*Na podstawie dekonwolucji widma Ni $2p_{3/2}$. Jako energię odniesienia przyjęto 73,83 eV dla Al $2p$.

Jak wynika z tabeli 5.2.2.3, względne stężenie atomów Ni na powierzchni katalizatorów RuNi jest wyższe niż na powierzchni katalizatorów niklowych. Sugeruje to, że podczas obróbki termicznej w strumieniu H_2 , atomy niklu migrują na powierzchnię katalizatora. Podobne zjawisko stwierdzili Rynkowski i wsp. [253] (badali układy Ni–Pt), Józwiak i wsp. [127] oraz Nowosielska i wsp. [208] (badali układy Ni–Rh), a także Crisafulli i wsp. (badali układy Ru–Cu [51] oraz układy Ru–Ni [53]). Według Crisafulli’ego [53] podczas redukcji prekursora Ru (który redukuje się w temperaturze niższej niż prekursor Ni) tworzą się „centra nukleacji”, na których osadzają się atomy Ni (ciepło sublimacji Ni jest mniejsze niż Ru).

Wyniki badań XPS, podobnie jak wyniki TPR, wykazały, że obecność Ru zwiększa podatność tlenku niklu na redukcję. Względne udziały Ni^0 na powierzchni katalizatorów RuNi są większe o 2–6% (w porównaniu do katalizatorów Ni). Największe zmniejszenie względnego udziału najtrudniejszych do redukcji spineli tlenków Ru–Ni obserwuje się dla katalizatora RuNi-1.

Wpływ modyfikacji właściwości uwodorniających katalizatorów niklowych (poprzez zmianę sposobu wprowadzenia prekursora niklu i warunków jego rozkładu) na

ich aktywność w reakcji uwodornienia 1-metylnaftalenu (1-MN) przedstawiono w tabeli 5.2.2.4 i na rysunku 5.2.2.2.

Tabela 5.2.2.4. Wpływ sposobu preparatyki katalizatorów Ni na aktywność i stabilność katalizatorów Ni oraz RuNi w reakcji uwodornienia 1-MN ($\tau = 0,5$ s) [189]

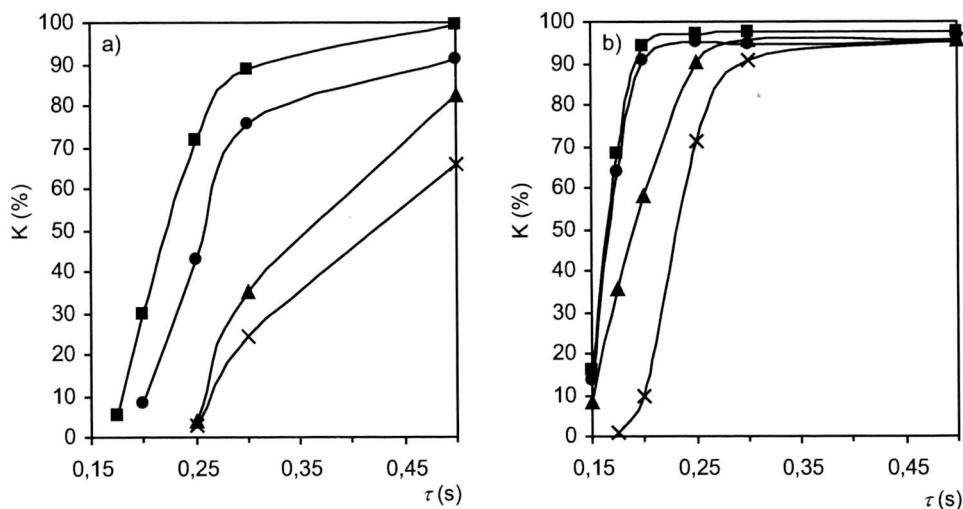
Table 5.2.2.4. Effect of Ni catalyst preparation method on the activity of Ni and RuNi catalysts for 1-MN conversion ($\tau = 0.5$ sec) [189]

T_R (°C)	Katalizatory Ni	Wydajność (% mas.)		Konwersja (%)	Katalizatory RuNi	Wydajność (% mas.)		Konwersja (%)
		MDs	MTs			MDs	MTs	
200	Ni-1	1,4	92,9	94,3	RuNi-1	8,4	89,6	98,0
220		0,2	82,7	82,9		2,6	81,5	84,1
240		0,1	57,4	57,5		1,4	59,4	61,0
260		0,2	28,5	28,8		1,8	39,5	41,8
200*		0,1	91,3	91,4		1,6	93,2	94,9
200**		–	7,2	7,2		0,3	45,4	45,8
200	Ni-2	3,7	91,4	95,1	RuNi-2	15,0	83,7	98,8
220		0,6	84,6	85,2		3,6	79,3	83,0
240		0,2	60,5	60,8		1,4	60,4	62,0
260		0,2	30,7	31,0		1,5	41,2	43,1
200*		0,1	94,1	94,4		2,1	95,4	97,6
200**		–	5,9	5,9		–	56,1	56,2
200	Ni-3	1,7	89,5	91,2	RuNi-3	11,8	85,1	96,9
220		0,3	85,0	85,3		2,8	81,6	84,4
240		0,2	60,4	60,7		1,1	58,9	60,1
260		0,2	27,9	28,2		0,9	37,0	38,1
200*		0,2	82,2	82,5		3,2	92,4	95,6
200**		–	2,5	2,5		–	32,2	32,2
200	Ni-4	0,7	87,6	88,3	RuNi-4	3,7	92,0	95,7
220		0,2	79,5	79,8		1,3	80,1	81,4
240		0,1	55,9	56,1		0,6	57,2	57,8
260		0,1	24,6	24,8		0,7	35,7	36,4
200*		0,1	65,6	65,8		1,4	94,4	95,8
200**		–	2,4	2,4		–	22,1	22,1

Po cyklu oznaczeń aktywności uwzględniającym: *wpływ temperatury reakcji 200–260 °C, **wpływ temperatury reakcji 200–260 °C oraz czasu kontaktu 0,5–0,175 s.

Głównymi produktami konwersji 1-MN były izomery metylotetraliny (MTs). Wydajność produktów będących wynikiem całkowitego uwodornienia, tj. izomerów metylodekaliny (MDs), była niska i nie przekraczała 2% mas., a tylko na Ni-2 w temperaturze 200 °C wynosiła 3,7% mas. W 260 °C stwierdzono jedynie ślady (<0,2% mas.) MDs oraz ślady (<0,2% mas.) alkilowych pochodnych benzenu powstających w wyniku reakcji hydrodecyklizacji i krakingu (C_8 – C_{10}). Podwyższenie temperatury reakcji z 200 do 260 °C spowodowało obniżenie konwersji 1-MN, niezależnie od metody

preparatyki katalizatorów niklowych, z 88–95% w 200 °C do 25–30% w 260 °C. Katalizatory Ni-1 oraz Ni-2 były bardziej aktywne niż Ni-3 oraz Ni-4. Porównanie konwersji w $T_R = 200$ °C, przed i po cyklu oznaczeń aktywności katalizatorów obejmującym wpływ temperatury (tab. 5.2.2.4), pozwala stwierdzić, że Ni-1 oraz Ni-2 charakteryzują się również większą stabilnością (obniżenie konwersji odpowiednio o wartość 2,9% oraz 0,7%) niż Ni-3 oraz Ni-4 (obniżenie konwersji odpowiednio o wartość 8,7% oraz 22,5%).



Rys. 5.2.2.2. Wpływ czasu kontaktu na konwersję 1-MN w obecności: katalizatorów Ni (a):

Ni-1 (●), Ni-2 (■), Ni-3 (▲), Ni-4 (x) oraz katalizatorów RuNi (b):

RuNi-1 (●), RuNi-2 (■), RuNi-3 (▲), RuNi-4 (x) [189]

Fig. 5.2.2.2. Effect of contact time on 1-MN conversion over Ni catalysts (a):

Ni-1 (●), Ni-2 (■), Ni-3 (▲), Ni-4 (x), and RuNi catalysts (b):

RuNi-1 (●), RuNi-2 (■), RuNi-3 (▲), RuNi-4 (x) [189]

Stwierdzenia powyższe potwierdzają wyniki testów uwzględniających wpływ czasu kontaktu (0,15–0,5 s) (rys. 5.2.2.2a). I tak, przy $\tau = 0,25$ s, katalizatory Ni-4 oraz Ni-3 były praktycznie nieaktywne, podczas gdy konwersja 1-MN na Ni-1 oraz Ni-2 wynosiła odpowiednio 43 i 71%. Zmniejszenie aktywności katalizatorów jest następstwem nie tylko skrócenia czasu kontaktu, ale także ich dezaktywacji. W obecności wszystkich katalizatorów Ni konwersja 1-MN, po całym cyklu oznaczeń aktywności (wpływ temperatury i czasu kontaktu), ponownie oznaczona w warunkach pierwszego doświadczenia (200 °C; $\tau = 0,5$ s) była niska i nie przekraczała 7% (tab. 5.2.2.4).

Większa aktywność katalizatorów, w których preparatyce stosowano obróbkę termiczną w przepływie H_2 (Ni-1, Ni-2) niż katalizatorów, które poddawane były jedno- lub dwukrotnej kalcynacji w powietrzu (Ni-3, Ni-4) jest konsekwencją migracji niklu w głąb nośnika (na co wskazują wartości Ni/Al+Si) oraz powstawania trudno reduk-

walnych struktur niklowo-tlenowych lub niklowo-tlenowo-glinowych (TPR, XPS), do czego dochodzi podczas kalcynacji w atmosferze powietrza. Porównanie aktywności katalizatorów otrzymanych metodą jednostopniowej impregnacji przy różnym pH roztworu azotanu(V) niklu(II) pozwala na stwierdzenie, że mniejsza aktywność katalizatora otrzymanego przy $\text{pH} = 1,8$ wynika z łatwiejszej migracji jonów Ni w głąb nośnika niż przy $\text{pH} = 4,8$, przeto oddziaływanie nikiel-nośnik w katalizatorze Ni-1 jest silniejsze, a powstałe struktury są trudniej redukowalne w warunkach stosowanych przed oznaczeniem aktywności (przepływ H_2 , 500°C przez 1 h) niż w katalizatorze Ni-2. Te spostrzeżenia potwierdzają wyniki badań chemisorpcji wodoru (objętość zaadsorbowanego H_2 , powierzchnia metalu, dyspersja). W podsumowaniu można stwierdzić, że biorąc pod uwagę aktywność i stabilność katalizatorów niklowych, można je uszeregować następująco: Ni-2 > Ni-1 > Ni-3 > Ni-4, co pozostaje w zgodzie ze zmniejszającą się podatnością na redukcję, jak również z obniżającymi się dyspersją i stosunkiem Ni/Al+Si na powierzchni katalizatorów.

Jak oczekiwano, modyfikacja właściwości uwodorniających katalizatorów Ni przez wprowadzenie Ru znacznie podnosi ich aktywność. Wpływ Ru jest szczególnie widoczny w przypadku katalizatora Ni-4; w 200°C stwierdzono poprawę konwersji o 8% (tab. 5.2.2.4). W temperaturze 260°C stopień przereagowania 1-MN na wszystkich badanych katalizatorach RuNi był o 10–13% większy niż na katalizatorach Ni. Analiza rozkładu produktów reakcji udowodniła, że na katalizatorach modyfikowanych Ru obserwuje się zwiększenie selektywności reakcji w kierunku uwodornienia drugiego pierścienia 1-MN. Największy udział izomerów metylodekaliny – MDs (15,0% mas.) – uzyskano na RuNi-2 w 200°C . W temperaturze 260°C , w obecności wszystkich katalizatorów, wydajność MDs oraz frakcji $\text{C}_8\text{--C}_{10}$ nie przekraczała odpowiednio 2,0 i 0,5% mas. Modyfikujący wpływ Ru jest szczególnie widoczny w cyklu badań uwzględniającym zmianę czasu kontaktu (rys. 5.2.2.2b). Przy czasach kontaktu $\tau = 0,3$ i $0,5$ s, konwersja w obecności wszystkich katalizatorów jest porównywalna i przewyższa 90%. Różnice w aktywności są bardziej widoczne przy krótszym czasie kontaktu, szczególnie poniżej 0,25 s. Przy $\tau = 0,2$, katalizatory RuNi-1 i RuNi-2 są nadal aktywne, natomiast na RuNi-3 oraz RuNi-4 konwersja obniżyła się odpowiednio do 58% i 10%. W porównaniu do katalizatorów Ni, katalizatory RuNi również charakteryzowały się większą stabilnością. Aktywność ich w temperaturze 200°C , przed i po zakończeniu cyklu badań uwzględniającym wpływ temperatury ($200\text{--}260^\circ\text{C}$), była zbliżona (tab. 5.2.2.4). Pomiary aktywności (200°C), po zakończeniu cyklu badań uwzględniających wpływ temperatury i czasu kontaktu potwierdzają większą stabilność katalizatorów RuNi; najwyższy stopień przereagowania 1-MN osiągnięto na RuNi-1 oraz RuNi-2; wynosił on odpowiednio 46% i 56%.

Modyfikacja katalizatorów Ni za pomocą Ru nie tylko poprawia aktywność katalizatorów, ale również zmniejsza różnice w aktywności katalizatorów RuNi wynikające z zastosowania w preparatyce różnych metod wprowadzania Ni i różnych warunków obróbki termicznej. Jest to spowodowane (i) dużą aktywnością uwodorniającą Ru

[202], (ii) występowaniem pewnej ilości niklu i rutenu w formie łatwo redukowalnych binarnych tlenków, (iii) zwiększeniem redukowalności NiO w obecności rutenu (RuO_2 pierwszy ulega redukcji, aktywuje wodór, który migruje do NiO i przyspiesza jego redukcję [69]) oraz (iv) wyższym względnym stężeniem atomów Ni na powierzchni katalizatorów rutenowo-niklowych niż na powierzchni katalizatorów niklowych.

Najbardziej wyraźne zmiany w aktywności spowodowane wprowadzeniem Ru zachodzą w przypadku najmniej aktywnych katalizatorów (Ni-3, Ni-4). Wyniki badań pokazały, że jest to konsekwencją znacznego zwiększenia ich podatności na redukcję oraz znaczącej zmiany w składzie chemicznym ich powierzchni. I tak, zużycie wodoru (do 500 °C) jest większe na RuNi-3 niż na Ni-3 o 28%, zaś na RuNi-4 większe niż na Ni-4 o 45%. Wprowadzenie Ru do katalizatorów Ni-1 i Ni-2 zwiększyło zużycie wodoru (do 500 °C) odpowiednio o 15 i 19% (tab. 5.2.2.2). Podobnie, w porównaniu do odpowiednich katalizatorów Ni, stosunek atomowy Ni/Al+Si na powierzchni RuNi-3 i RuNi-4 był wyższy o 51% i 72%, zaś stosunek ten na powierzchni RuNi-2 oraz RuNi-1 o ok 40% (tab. 5.2.2.3).

Zakładając, że centra metaliczne katalizują uwodornienie prekursorów koksu, można przypuszczać, że lepsza stabilność katalizatorów RuNi niż katalizatorów Ni, wynika nie tylko z obecności Ru jako drugiego metalu [18, 119], ale także z większej liczby atomów Ni na powierzchni katalizatorów. W tym kontekście można również wyjaśnić, dlaczego stabilność katalizatora RuNi-2 jest większa od pozostałych katalizatorów RuNi (najwyższy stosunek Ni/Al+Si).

5.2.3. Wpływ rodzaju prekursora rutenu na aktywność katalizatorów rutenowo-niklowych

Wyniki wielu badań dowodzą, że nie tylko metoda wprowadzania składnika aktywnego (oraz etapy zwykle stosowane w preparatyce katalizatorów, tj. suszenie, kalcynacja i redukcja), ale również rodzaj prekursora metalu istotnie wpływa na dyspersję, rozmiar i lokalizację krystalitów, oddziaływanie metal-nośnik, czy też kwasowość katalizatora. Wpływ rodzaju prekursora Ru na właściwości katalizatorów badano w wielu pracach [12, 26, 40, 104, 169, 197, 205, 229, 230, 250]. Badania te skoncentrowane były głównie na katalizatorach monometalicznych zawierających 0,5–5% mas. Ru na nośnikach takich, jak: tlenek glinu [26, 169, 197, 205], krzemionka, materiały mezoporowate (MCM-41, MCM-48, SBA-15) [104], węgiel [40, 250] oraz zeolity (Y, β [229], KL [12]). Jako prekursory rutenu stosowano: $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ [12, 40, 169, 197, 205, 250], RuCl_3 [26, 40, 104, 169, 197, 229, 205, 250], $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ [104, 229], $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ [12, 26, 40, 169, 197, 229, 230], $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ [12, 104, 169, 230]. Wyniki badań udokumentowały wpływ rodzaju prekursora Ru na właściwości fizykochemiczne katalizatorów oraz na ich selektywność, którą badano w reakcjach hydrogenolizy (*n*-butan [40, 169], pochodne cykloheptenu [229]), selektywnej izome-

ryzacji (kwas linolowy [26]), selektywnego uwodornienia (cytral ($C_9H_{15}CHO$) [12], benzen [197]) oraz w syntezie amoniaku [250].

Autorka prowadziła badania wpływu rodzaju prekursora Ru na właściwości fizykochemiczne katalizatorów bimetalicznych $RuNi/Al_2O_3+ZSM-5$ (8% NiO ; 1,1% RuO_2) oraz ich aktywność w reakcji uwodornienia 1-metylonaftalenu (1-MN). Ru wprowadzano do katalizatorów Ni metodą mokrej impregnacji z zastosowaniem prekursorów takich jak: $Ru(C_5H_7O_2)_3$, $Ru_3(CO)_{12}$, $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$, $(NH_4)_2[RuCl_6]$ (acetyloacetonian $Ru(III)$, dodekakarbonyltriruten, chlorek heksaaminarutenu(III), heksachlororutenian(IV) amonu). Po etapie suszenia (50 °C, 0,04 MPa, 3 h) prekursory były rozkładane w przepływie H_2 (500 °C, 0,1 MPa, 3h), a następnie schładzane do temperatury pokojowej również w przepływie H_2 (ze względu na skłonność krystalitów Ru do aglomeracji, w obecności tlenu już w temperaturze ok. 150 °C [279]). Testy katalityczne prowadzono w reaktorze ze stałym złożem (100 mg) pod ciśnieniem normalnym, w zakresie temperatury 200–260 °C i przy czasie kontaktu 0,15–0,5 s. Właściwości fizykochemiczne katalizatorów przedstawiono w tabeli 5.2.3.1.

Tabela 5.2.3.1. Wpływ rodzaju prekursora Ru na właściwości fizykochemiczne katalizatorów [186]
Table 5.2.3.1. Effect of Ru precursor on physicochemical properties of catalysts [186]

Kod	Prekursor Ru	NiO^a (% mas.)	RuO_2^a (% mas.)	$V_{H_2}^b$ (cm^3/g)	Podatność na redukcję ^c (j.u.)	S_{BET} (m^2/g)	Objętość porów (cm^3/g)		d_{BJH}^f (nm)
							V_C^d	V_{MIK}^e	
RuNi(A)	$Ru(C_5H_7O_2)_3$	8,0	1,09	1,72	866	253	0,32	0,041	5,6
RuNi(B)	$Ru_3(CO)_{12}$	8,1	1,08	2,17	1055	260	0,33	0,042	5,4
RuNi(C)	$[Ru(NH_3)_6]Cl_3$	8,0	1,12	1,48	685	250	0,32	0,038	5,3
RuNi(D)	$(NH_4)_2[RuCl_6]$	7,9	1,13	1,47	701	257	0,34	0,034	5,2

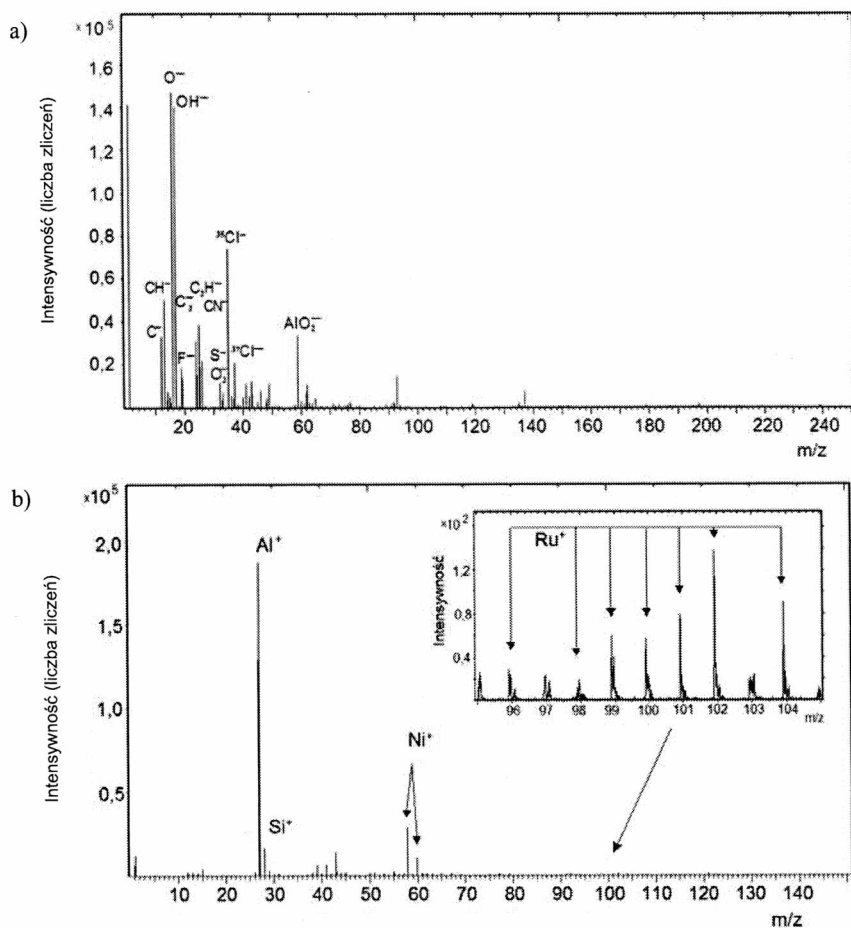
^aMetoda XRF, ^bobjętość zaadsorbowanego H_2 , ^czużycie H_2 do temp. 500 °C (TPR), ^dprzy $p/p_0 = 0,99$, ^emetoda t -plot, ^fśrednica porów wyznaczona z krzywej desorpcji metodą BJH.

Stwierdzono, że bez względu na rodzaj stosowanego prekursora Ru, katalizatory charakteryzowały się porównywalną teksturą (tab. 5.2.3.1). Powierzchnia S_{BET} mieściła się w zakresie 250–260 m^2/g , objętość porów wynosiła 0,32–0,34 cm^3/g , zaś średnica porów 5,2–5,6 nm. Na dyfraktogramach XRD wszystkich katalizatorów nie stwierdzono linii charakterystycznych dla Ni i Ru oraz ich związków; powodem tego może być ich niska krystaliczność lub duża dyspersja.

Badania katalizatorów wykonane metodą TOF-SIMS wykazały obecność jonów Cl^- na powierzchni RuNi(C) i RuNi(D), tj. katalizatorów otrzymanych z zastosowaniem soli $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ oraz $(NH_4)_2[RuCl_6]$, co świadczy o niecałkowitym rozłożeniu prekursora rutenu i/lub o niecałkowitym usunięciu chloru uwalnianego podczas rozkładu prekursora. Chlor na powierzchni katalizatora (0,24% mas. Cl) stwierdzili również Bernas i wsp. [26], którzy preparowali katalizator Ru (3%)/ Al_2O_3 z użyciem $RuCl_3$ (analiza powierzchni po kalcynacji i redukcji w przepływie H_2 – 400 °C, 4 h).

Przykładowe widmo mas ujemnych jonów wtórnych zebrane z powierzchni katalizatora RuNi(C) przedstawiono na rysunku 5.2.3.1a. Oprócz jonów Cl^- nie stwierdzono obecności jonów wtórnych zawierających połączenia chlor-ruten. Widma mas dodatnich jonów wtórnych wszystkich katalizatorów są do siebie podobne; spośród jonów zawierających nikiel i ruten na powierzchni katalizatorów dominowały jony Ni^+ (nie wielka ilość NiO^+ , NiOH^+ , ślady NiOH_2^+) oraz jony Ru^+ (nie stwierdzono sygnałów pochodzących od innych jonów zawierających ruten) (rys. 5.2.3.1b).

Dane zamieszczone w tabeli 5.2.3.2 pokazują, że katalizator zawierający na swojej powierzchni większą ilość chloru charakteryzuje się większą kwasowością. Zwiększenie kwasowości katalizatorów po wprowadzeniu jonów Cl^- stwierdzono w literaturze [2–4].



Rys. 5.2.3.1. Widma mas ujemnych (a) i dodatnich (b) jonów wtórnych zebrane z powierzchni katalizatora RuNi (C)

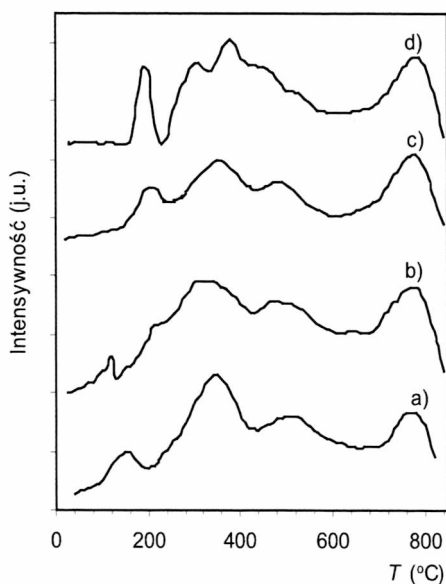
Fig. 5.2.3.1. TOF-SIMS spectra of RuNi(C) catalyst: negative secondary ion mass spectrum (a), positive secondary ion mass spectrum (b)

Tabela 5.2.3.2. Charakterystyka powierzchni katalizatorów metodą TOF-SIMS oraz TPD-NH₃
 Table 5.2.3.2. Characteristics of catalyst surface by TOF-SIMS and NH₃-TPD methods

Kod	Kwasowość (mmol NH ₃ /g)	Cl ⁻ /całk. ^a		Stosunek intensywności wybranych jonów wtórnych ^b		
		po suszeniu	po redukcji (3h, 500 °C)	Ni ⁺ /Ru ⁺	NiO ⁺ /Ni ⁺	NiOH ⁺ /Ni ⁺
RuNi(A)	0,89	$0,3 \times 10^{-2}$	$0,2 \times 10^{-2}$	23,2	$1,8 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-2}$
RuNi(B)	0,88	$0,2 \times 10^{-2}$	$0,2 \times 10^{-2}$	24,8	$1,7 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-2}$
RuNi(C)	0,97	$3,1 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-2}$	7,6	$3,0 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-2}$
RuNi(D)	1,08	$7,4 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-2}$	7,5	$2,9 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-2}$

^aStosunek liczby zliczeń jonu Cl⁻ do całkowitej liczby zliczeń jonów, ^bśrednia wartość stosunku intensywności sygnałów.

Rodzaj prekursora stosowanego podczas preparatyki katalizatorów RuNi ma wpływ na podatność katalizatorów na redukcję (rys. 5.2.3.2) oraz na objętość zaadsorbowanego H₂ (po redukcji w 500 °C) (tab. 5.2.3.1).



Rys. 5.2.3.2. Profile TPR katalizatorów: RuNi(A) (a), RuNi(B) (b), RuNi(C) (c), RuNi(D) (d) [186]

Fig. 5.2.3.2. TPR profiles of catalysts: RuNi(A) (a), RuNi(B) (b), RuNi(C) (c), RuNi(D) (d) [186]

Na profilach TPR wszystkich katalizatorów widoczne są wysokotemperaturowe zakresy redukcji z maksimum ok. 780 °C (struktury trudno redukowalne; spinele tlenków Ni–Al [252, 254]) oraz mocno zróżnicowane między sobą obszary redukcji w zakresie do 220 °C, 220–450 °C oraz 450–600 °C (z maksimum w 500 °C). Zużycie wodoru

w zakresie 450–600 °C świadczy o redukcji NiO, który nie jest chemicznie związany z nośnikiem, lecz oddziałuje z nim silniej niż faza NiO, która ulega redukcji do temperatury 450 °C [147, 252]. W zakresie redukcji do 220 °C największy ubytek H₂ obserwowany jest na RuNi(D). Obecność osobnego sygnału sugeruje, że RuO₂ występuje jako oddzielna faza, ale oddziałuje z nośnikiem lub NiO (czysty RuO₂ ulega redukcji w temperaturze 120–150 °C [254]). Występowanie małych niskotemperaturowych obszarów redukcji na profilach RuNi(A) i RuNi(C) wskazuje, że pewna ilość Ru znajduje się również w postaci klastrów binarnych tlenków niklu i rutenu. Brak na profilu RuNi(B) sygnału charakterystycznego dla redukcji RuO₂ dowodzi obecności głównie klastrów binarnych tlenków na jego powierzchni (najsilniejsze oddziaływanie Ru–Ni).

Katalizatory pod względem rosnącej objętości zaadsorbowanego H₂ (pomiar chemisorpcji), jak również rosnącego zużycia H₂ do 500 °C (badania TPR) można uszeregować następująco: RuNi(C) ~ RuNi(D) < RuNi(A) < RuNi(B).

Wyniki badań XPS, podobnie jak wyniki TPR, dowiodły, że najbardziej podatny na redukcję jest katalizator RuNi(B); udział Ni⁰ w tym katalizatorze jest największy i wynosi 24%. Najwięcej trudno redukowalnych spineli tlenków Ni–Al stwierdzono na powierzchni katalizatorów RuNi(C) oraz RuNi(D). Badania powierzchni katalizatorów metodą TOF-SIMS potwierdziły najmniejszą podatność na redukcję katalizatorów RuNi(C) i RuNi(D); stosunek intensywności jonów NiO⁺/Ni⁺ i NiOH⁺/Ni⁺ w przypadku tych katalizatorów był ok. półtora raza większy niż stosunek obliczony na podstawie widm mas jonów wtórnych zebranych z powierzchni katalizatorów RuNi(A) i RuNi(B) (tab. 5.2.3.2).

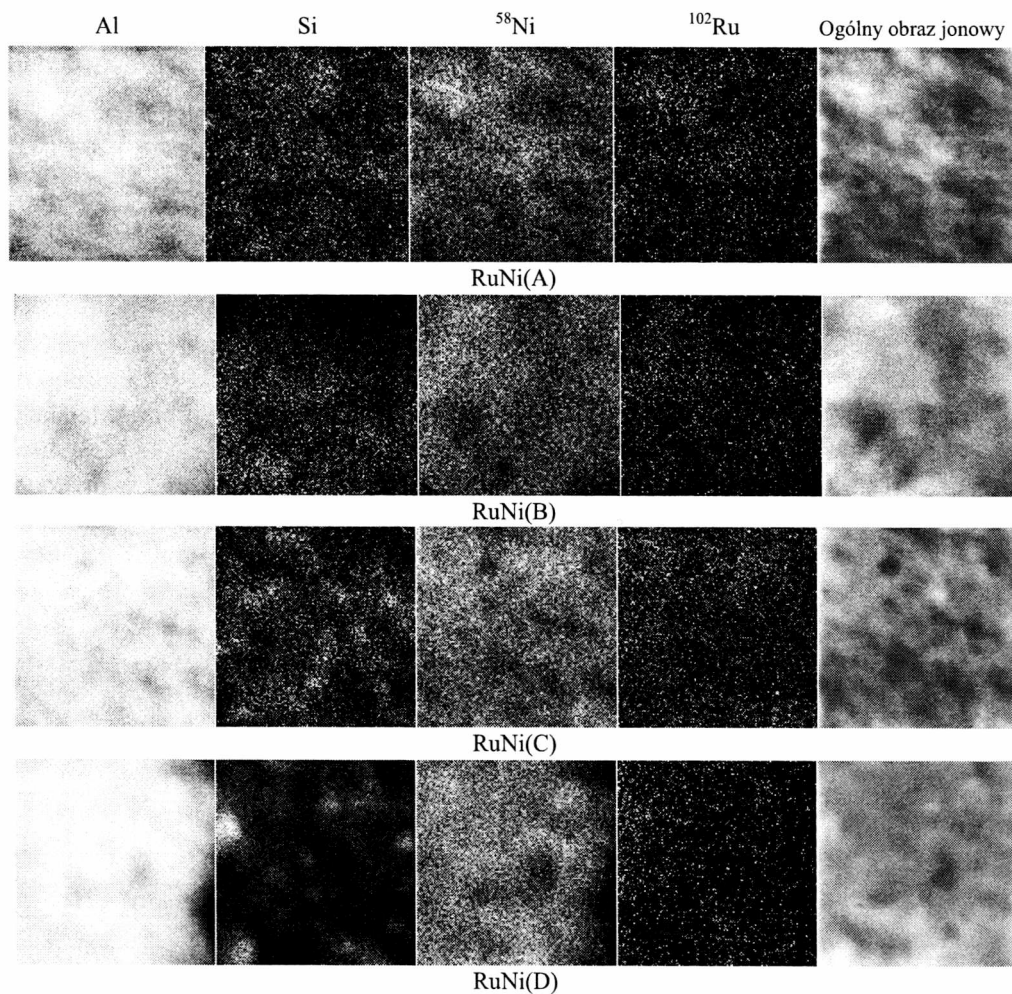
Tabela 5.2.3.3. Charakterystyka powierzchni katalizatorów metodą XPS (po redukcji w 500 °C; 1h)
Table 5.2.3.3. XPS characteristics of catalyst surfaces (after reduction at 500 °C for 1 h)

Kod	Skład chemiczny powierzchni (% at.)					Stosunek atomowy		Względne udziały niklu* (% at.)		
	O	Al	Si	Ni	Ru	Ni/Ru	Ni/Al+Si	Ni ⁰ (853,1 eV)	NiO (855,6 eV)	NiAlO ₄ (857,2 eV)
RuNi(A)	65,0	26,1	6,6	2,04	0,26	8	0,062	21	66	13
RuNi(B)	64,2	26,5	6,7	2,30	0,25	9	0,069	24	62	14
RuNi(C)	64,5	26,3	6,9	2,00	0,27	7	0,060	17	61	22
RuNi(D)	63,7	26,8	7,2	1,96	0,29	7	0,057	17	65	18

* Na podstawie dekonwolucji widma Ni 2p_{3/2}.

Rodzaj prekursora Ru wpływa w istotny sposób na względne stężenie atomów Ni na powierzchni katalizatorów (tab. 5.2.3.3). Charakterystyka katalizatorów metodą XPS wykazała, że największym stosunkiem atomowym Ni/Al+Si oraz Ni/Ru charakteryzuje się RuNi(B), natomiast najmniejszym – RuNi(D). Do podobnych wniosków prowadzą wyniki badań TOF-SIMS; średnia wartość stosunku intensywności sygnałów Ni⁺/Ru⁺ w przypadku katalizatora RuNi(B) jest trzy razy większa niż dla RuNi(D) (tab. 5.2.3.2).

Analiza rozmieszczenia Ni oraz Ru metodą TOF-SIMS wskazuje na równomierną dystrybucję obu metali na powierzchni wszystkich katalizatorów. Do takich wniosków prowadzi porównanie obrazów jonowych Ni oraz Ru z ogólnym obrazem jonowym, który uwzględnia topografię badanych próbek (rys. 5.2.3.3).

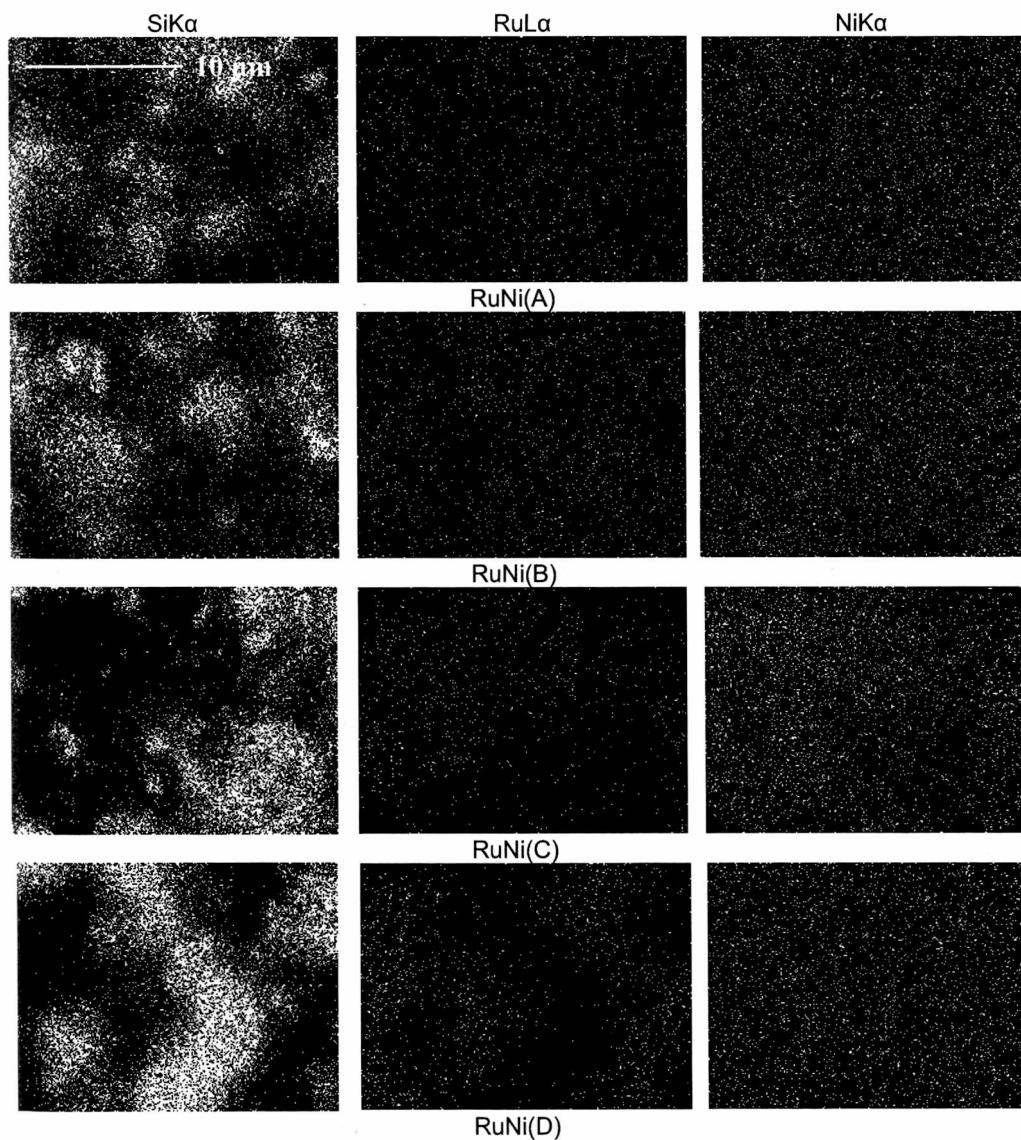


Rys. 5.2.3.3. Wpływ rodzaju prekursora rutenu na rozmieszczenie wybranych jonów na powierzchni katalizatorów RuNi (TOF-SIMS, wymiar obrazów $103 \times 103 \mu\text{m}^2$)

Fig. 5.2.3.3. Effect of Ru precursor on the distribution of selected ions on catalyst surfaces (TOF-SIMS, analyzed area $103 \times 103 \mu\text{m}^2$)

Badania morfologii powierzchni techniką o większej rozdzielczości, tj. SEM, potwierdziły, że Ni na powierzchni wszystkich katalizatorów jest rozmieszczony równo-

miennie, natomiast dystrybucja Ru po zastosowaniu $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ oraz $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ jest bardziej równomierna niż z użyciem $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ oraz $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6]$ (rys. 5.2.3.4). Najbardziej nierównomiernie Ru jest rozmieszczony na katalizatorze RuNi(D); Ru wyraźniej lokalizuje się w miejscach o najmniejszym zagęszczeniu Si, tj. na tlenku glinu.

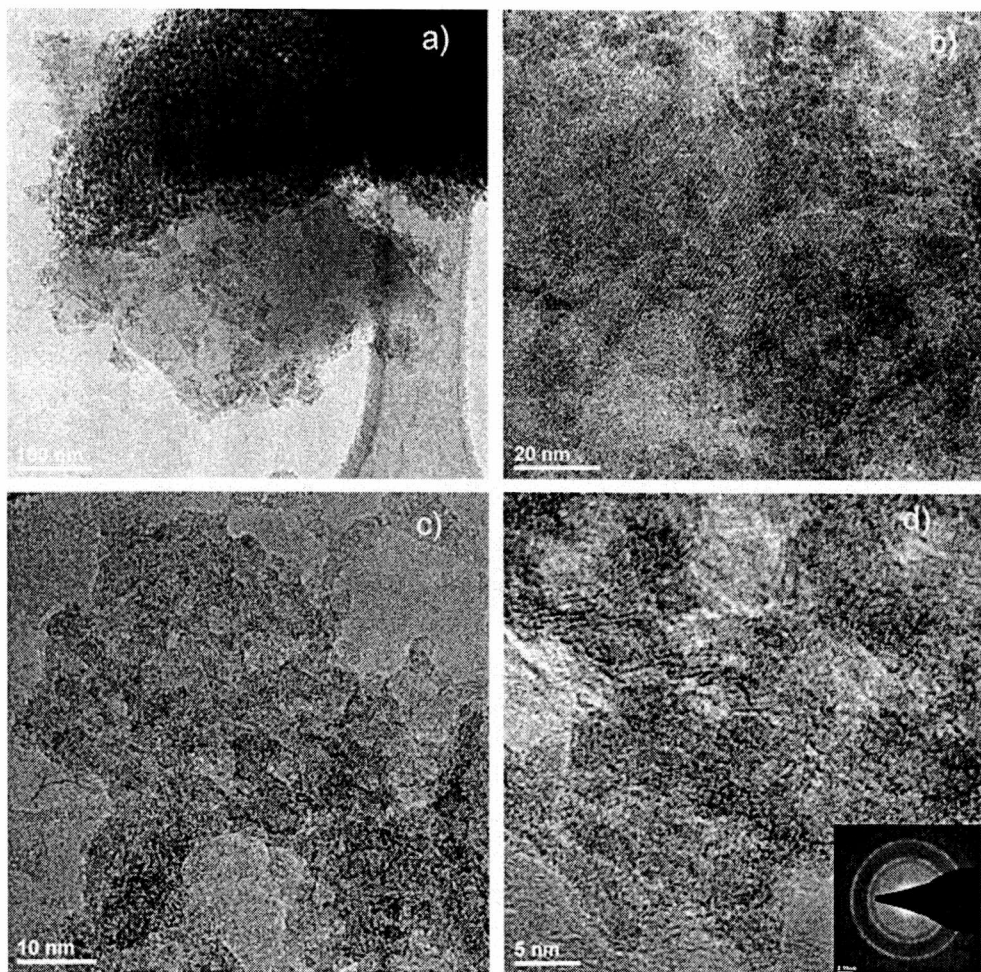


Rys. 5.2.3.4. Wpływ rodzaju prekursora na rozmieszczenie wybranych pierwiastków na powierzchni katalizatorów RuNi (SEM) [186]

Fig. 5.2.3.4. Effect of Ru precursor on distribution of selected elements on RuNi catalyst surfaces (SEM) [186]

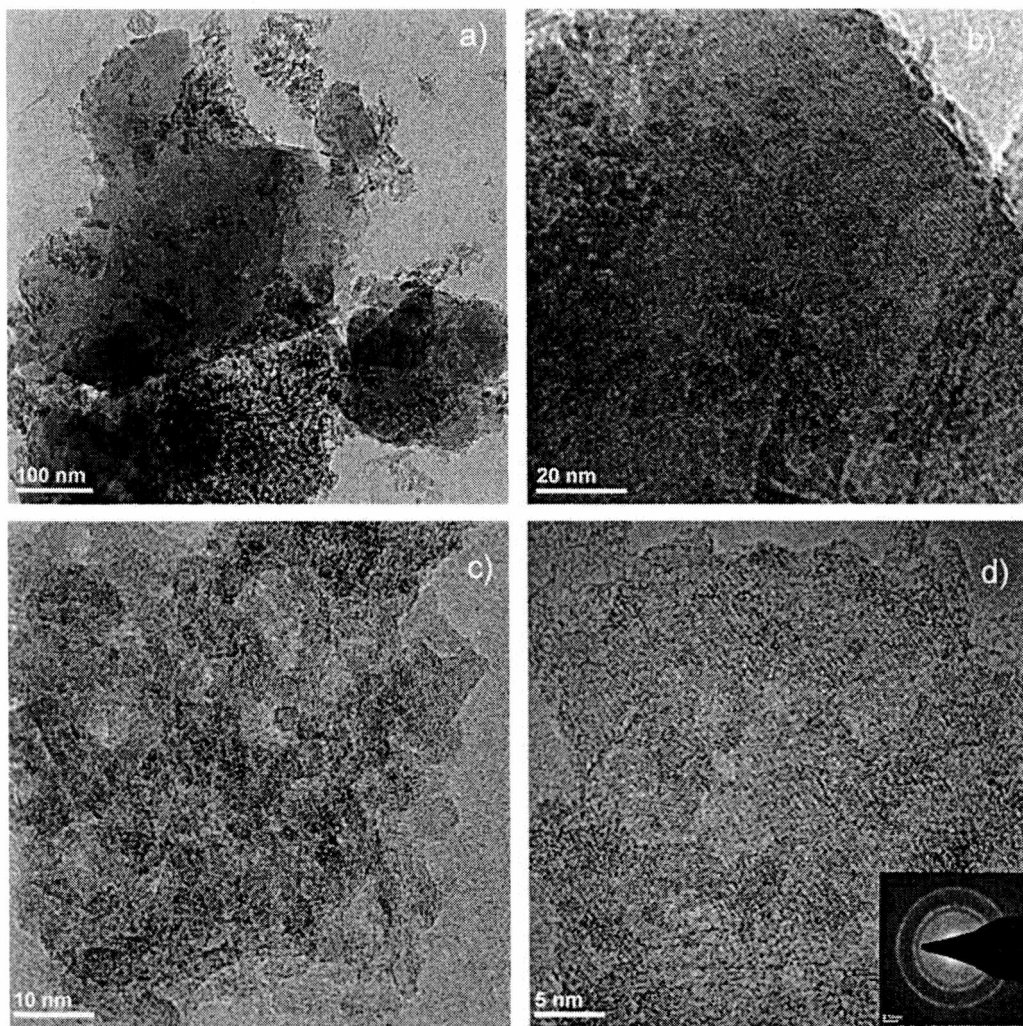
Powodem bardziej nierównomiernej dystrybucji Ru po zastosowaniu soli $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6]$ niż soli $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ było pH roztworu impregnującego. Gdy stosowano $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6]$, pH roztworu było równe 6, natomiast podczas impregnacji solą $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ pH roztworu wynosiło 10. Zgodnie z teorią adsorpcji, powyżej PZC nośnika preferencyjnie adsorbują się kationy, zaś poniżej jego PZC – aniony [146, 227, 259, 239]. Ponieważ PZC tlenku glinu wynosi 7–9 a PZC zeolitu ok. 4, więc zgodnie z tą teorią jony $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ preferencyjnie adsorbowały się na tlenku glinu, natomiast jony $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ zarówno na tlenku glinu, jak i na zeolicie.

Obrazy TEM wszystkich katalizatorów ukazują obecność dużych kryształów zeolitu, które pokryte są w różnym stopniu cząstkami Al_2O_3 (rys 5.2.3.5a–5.2.3.8a).



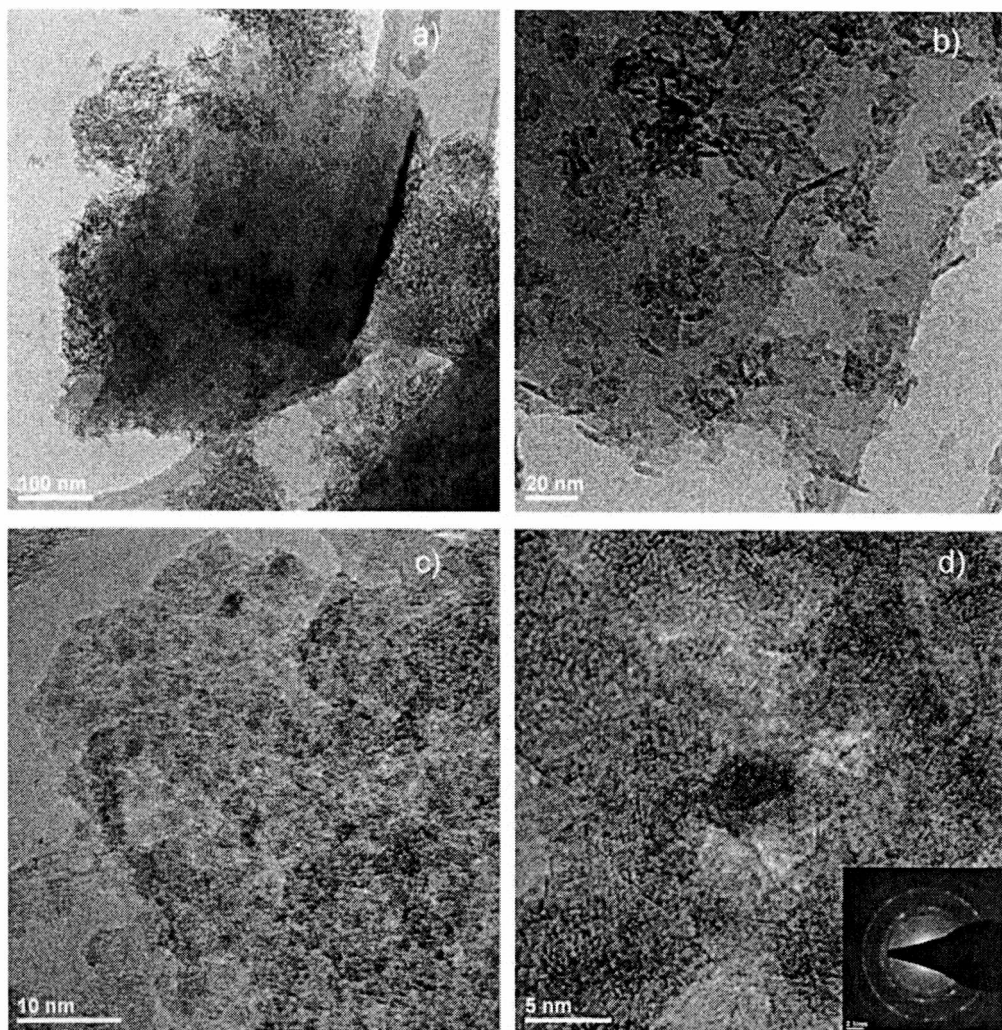
Rys. 5.2.3.5. Obrazy TEM katalizatora RuNi(A) (prekursor $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) [186]
Fig. 5.2.3.5. TEM micrographs of RuNi(A) catalyst (precursor $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) [186]

Zarówno na obrazach dyfrakcji elektronów, jak i na obrazach HRTEM nie zaobserwowano refleksów bądź prążków sieciowych charakterystycznych dla niklu (przy 2,03; 1,76; 1,24 oraz 1,05 Å) czy rutenu (przy 2,34, 2,14; 2,06; 1,58; 1,35 oraz 1,22 Å) znajdujących się na powierzchni kryształów zeolitu (rys 5.2.3.5b–5.2.3.8b). Częstek takich nie stwierdzono także na ziarnach Al_2O_3 w katalizatorach RuNi, które preparowano z zastosowaniem $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ oraz $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (5.2.3.5c, d; 5.2.3.6c, d), co może świadczyć o bardzo dużej dyspersji metali. Obrazy dyfrakcji elektronowej obu katalizatorów uwidoczniają jedynie pierścienie typowe dla $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (przy 2,37; 1,97 oraz 1,39 Å).

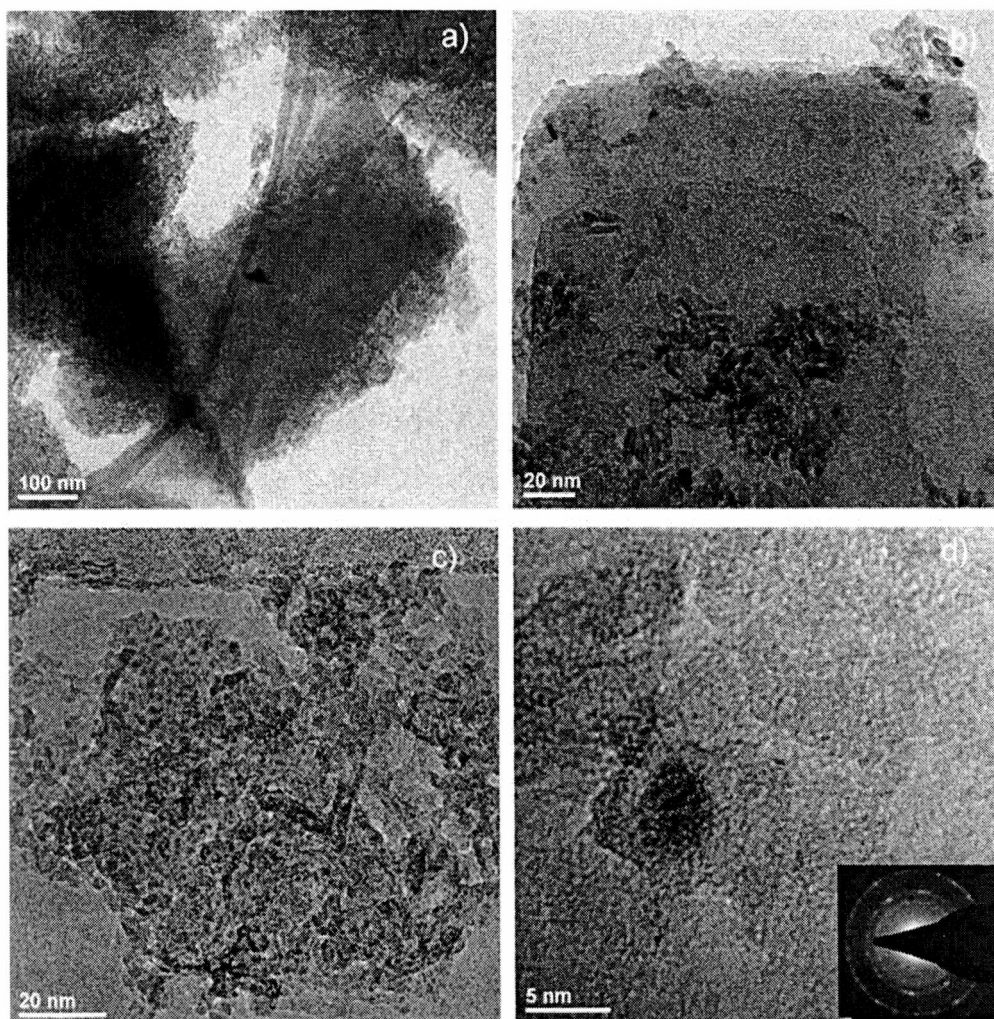


Rys. 5.2.3.6. Obrazy TEM katalizatora RuNi(B) (prekursor $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$) [186]
 Fig. 5.2.3.6. TEM micrographs of RuNi(B) catalyst (precursor $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$) [186]

Na większości obrazów ziaren Al_2O_3 w katalizatorach preparowanych z wykorzystaniem $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ oraz $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6]$ również nieobecne są sygnały pochodzące od metali, chociaż czasem znajdują się agregaty Al_2O_3 gęsto nimi pokryte, co udokumentowano na rysunkach 5.2.3.7c, d oraz 5.2.3.8c, d. Na zdjęciach 5.2.3.7d oraz 5.2.3.8d widoczne są cząstki metalu o wielkości 3 nm z prążkami sieciowymi 0,2 nm. Ponieważ odległości między płaszczyznami sieciowymi niklu i rutenu są podobne (Ni (111)-2,03 Å, Ru (101)-2,06 Å), trudno jest wyłącznie na podstawie obrazów HRTEM określić rodzaj metalu obecnego na powierzchni Al_2O_3 .



Rys. 5.2.3.7. Obrazy TEM katalizatora RuNi(C) (prekursor $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$) [186]
 Fig. 5.2.3.7. TEM micrographs of RuNi(C) catalyst (precursor $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$) [186]



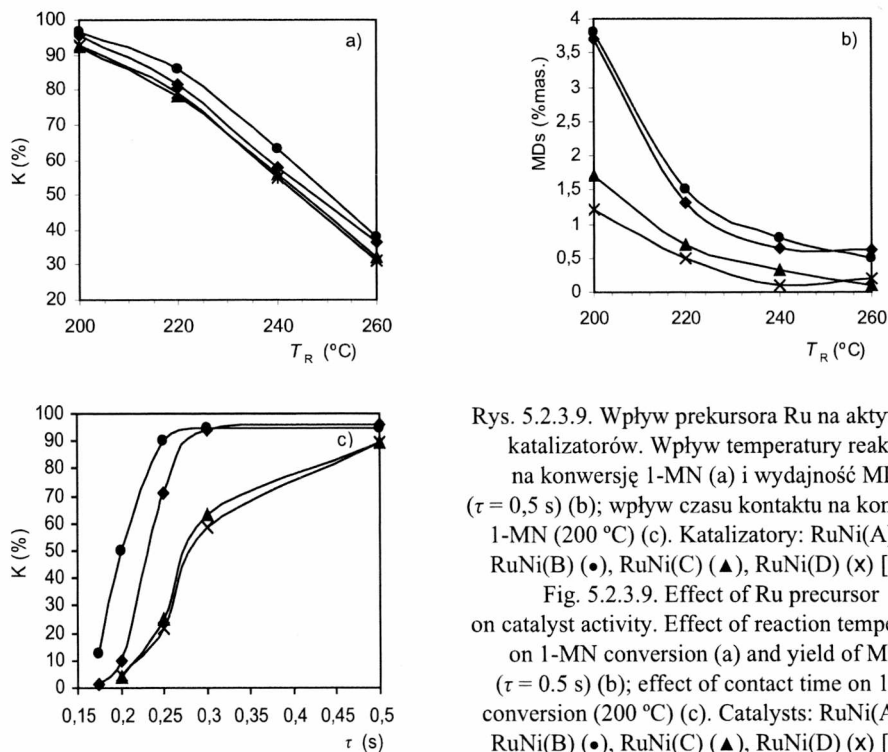
Rys. 5.2.3.8. Obrazy TEM katalizatora RuNi(D) (prekursor $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6]$) [186]
 Fig. 5.2.3.8. TEM micrographs of RuNi(A) catalyst (precursor $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6]$) [186]

Jak wspomniano wcześniej, w literaturze znajduje się wiele prac dotyczących wpływu rodzaju prekursora Ru na właściwości fizykochemiczne i aktywność katalizatorów. Porównanie z nimi wyników otrzymanych w tej monografii jest utrudnione, ponieważ w pracach opublikowanych wpływ prekursorów badany był „wybiórczo”. Ponadto przedmiotem badań były katalizatory, które znacznie różniły się składem chemicznym (ilość metalu/metali, typ nośnika) i metodami preparatyki (w tym warunkami obróbki termicznej nie zawsze podawanymi przez autorów). Wyniki badań własnych wskazujące na dużą dyspersję metali w katalizatorach RuNi/ZSM-5+ Al_2O_3 otrzymanych zarówno z użyciem $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, jak i $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ różnią się od tych, które otrzymano w pracach

[12, 169]. Álvarez-Rodríguez i wsp. [12], badając monometaliczne katalizatory zawierające 2% mas. Ru na zeolicie KL (próbki niekalcynowane, redukcja 400 °C, 2 h), stwierdzili na powierzchni katalizatora otrzymanego z użyciem $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ krystality Ru o średniej wielkości wynoszącej 2,8 nm ($D = 39\%$), natomiast na katalizatorze preparowanym z zastosowaniem $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ – o wielkości 7,3 nm ($D = 15\%$). Jeszcze większe różnice we wpływie tych prekursorów na właściwości fazy metalicznej zaobserwowali Maroto-Valiente i wsp. [169] w katalizatorach $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ zawierających 1% mas. Ru; średnia wielkość krystalitów Ru na katalizatorach otrzymanych z wykorzystaniem $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ i $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ wynosiła odpowiednio 4,1 nm ($D = 32\%$) i 21,7 nm ($D = 6\%$). Powodem tak dużej różnicy w dyspersji Ru była zapewne zastosowana procedura obróbki termicznej. W przeciwieństwie do katalizatora preparowanego z użyciem $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, katalizator otrzymany z użyciem $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ był kalcynowany w atmosferze powietrza (400 °C, 2 h). Preda i wsp. [229], badając monometaliczne katalizatory zawierające 5% mas. Ru na zeolitach β i Y, stwierdzili, że średnia wielkość krystalitów rutenu na katalizatorach otrzymanych z użyciem $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]$ wynosiła 23,1 nm na zeolicie β ($D = 5,8\%$) oraz 36,1 nm ($D = 3,7\%$) na zeolicie Y i była mniejsza niż na katalizatorach preparowanych z zastosowaniem $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$; wielkość krystalitów wynosiła odpowiednio 63,7 nm ($D = 2,1\%$) i 74,3 nm ($D = 1,8\%$). Powyższe wyniki odbiegają od tych, które otrzymała autorka niniejszej monografii.

Wyniki oznaczeń aktywności katalizatorów $\text{RuNi}/\text{ZSM-5}+\text{Al}_2\text{O}_3$ w reakcji uwodornienia 1-metylnaftalenu (1-MN) wykazały, że stopień przereagowania surowca na katalizatorach otrzymanych za pomocą $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ oraz $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ (katalizatory RuNi(B) oraz RuNi(A)) jest odpowiednio o 4–8% i 2–5% wyższy niż na preparowanych z wykorzystaniem $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ oraz $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6]$ (katalizatory RuNi(C) oraz RuNi(D)) (rys. 5.2.3.9a, tab. 5.2.3.4). Na katalizatorach RuNi(A) i RuNi(B) otrzymuje się też nieco większy udział izomerów metylodekaliny (MDs), co w warunkach prowadzenia testu świadczy o ich silniejszych właściwościach uwodorniających (ciśnienie atmosferyczne nie sprzyja przebiegowi reakcji uwodornienia drugiego pierścienia aromatycznego) (rys. 5.2.3.9b).

Katalizatory RuNi(A) oraz RuNi(B) charakteryzują się też większą stabilnością; nie stwierdzono istotnego obniżenia konwersji 1-MN po cyklu badań uwzględniającym wpływ temperatury reakcji w zakresie 200–260 °C (tab. 5.2.3.4). Większą aktywność i stabilność tych katalizatorów potwierdzają wyniki oznaczeń otrzymane przy różnym czasie kontaktu (rys. 5.2.3.9c). Należy jednak zauważyć, że katalizator RuNi otrzymany z zastosowaniem $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ wykazuje nieco lepsze właściwości katalityczne niż otrzymany z użyciem acetyloacetonianu Ru(III). Biorąc pod uwagę konwersję 1-MN przy czasie kontaktu poniżej 0,3 s (200 °C) aktywność katalizatorów można uszeregować następująco: $\text{RuNi(B)} > \text{RuNi(A)} > \text{RuNi(C)} \sim \text{RuNi(D)}$. W przypadku katalizatorów wykazujących lepsze właściwości uwodorniające stwierdzono większą podatność NiO na redukcję (TPR, XPS, TOF-SIMS), większą dyspersję (chemisorpcja H_2) oraz bardziej równomierną dystrybucję Ru (SEM, TEM).



Rys. 5.2.3.9. Wpływ prekursora Ru na aktywność katalizatorów. Wpływ temperatury reakcji na konwersję 1-MN (a) i wydajność MDs ($\tau = 0,5$ s) (b); wpływ czasu kontaktu na konwersję 1-MN (200 °C) (c). Katalizatory: RuNi(A) (♦), RuNi(B) (●), RuNi(C) (▲), RuNi(D) (x) [186]

Fig. 5.2.3.9. Effect of Ru precursor on catalyst activity. Effect of reaction temperature on 1-MN conversion (a) and yield of MDs ($\tau = 0.5$ s) (b); effect of contact time on 1MN conversion (200 °C) (c). Catalysts: RuNi(A) (♦), RuNi(B) (●), RuNi(C) (▲), RuNi(D) (x) [186]

Tabela 5.2.3.4. Wpływ prekursora Ru na aktywność i stabilność katalizatorów w reakcji uwodornienia 1-MN ($\tau = 0,5$ s) [186]

Table 5.2.3.4. Effect of Ru precursor on catalyst activity and stability in 1-MN hydrogenation ($\tau = 0.5$ s) [186]

Kod	T_R (°C)	Wydajność (% mas.)		Konwersja (%)
		MDs	MTs	
RuNi(A)	200	3,7	92,0	95,7
	200*	1,4	94,4	95,8
	200**	—	22,1	22,1
RuNi(B)	200	3,8	92,8	96,6
	200*	1,7	94,1	95,8
	200**	0,1	22,2	22,3
RuNi(C)	200	1,7	90,6	92,3
	200*	0,5	88,7	89,2
	200**	—	3,3	3,3
RuNi(D)	200	1,2	91,3	92,5
	200*	0,2	89,2	89,4
	200**	—	8,0	8,0

Po cyklu oznaczeń aktywności uwzględniającym: * wpływ temperatury reakcji 200–260 °C, ** wpływ temperatury reakcji 200–260 °C oraz czasu kontaktu 0,5–0,175 s.

W dostępnych informacjach literaturowych brak jest wyników badań dotyczących wpływu rodzaju prekursora rutenu na aktywność katalizatorów w reakcji uwodornienia węglowodorów aromatycznych.

5.2.4. Podsumowanie

1. Zwiększenie zawartości RuO_2 od 0,2 do 0,6% mas. w katalizatorach rutenowo-niklowych (nośnik $\text{Ni,H-ZSM-5+Al}_2\text{O}_3(1:1)$) wpływa na zwiększenie podatności NiO na redukcję na skutek występowania oddziaływania Ru-Ni , które osłabia oddziaływanie Ni –nośnik. Zwiększenie ilości rutenu powoduje podwyższenie stopnia przereagowania 1-metylnaftalenu o 23% w temperaturze 220 °C oraz o 9% w temperaturze 320 °C ($p = 6 \text{ MPa}$, $\text{LHSV} = 3 \text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2:\text{CH} = 350 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$). Stwierdza się również wzrost wydajności frakcji C_{11} (produkty uwodornienia, izomeryzacji, hydrodecyklizacji), natomiast zmniejszenie wydajności frakcji C_{6-9} (produkty reakcji krakingu) oraz LMW&T (lotne produkty reakcji krakingu oraz depozyty węglowe osadzone na katalizatorze).

2. Badania wpływu sposobu wprowadzenia niklu oraz warunków obróbki termicznej katalizatorów niklowych (8% mas. NiO) oraz rutenowo-niklowych (8% mas. NiO , 1,1% mas. RuO_2) zawierających jako nośnik $\text{Ni,H-ZSM-5+Al}_2\text{O}_3$ na ich właściwości fizykochemiczne i aktywność w uwodornieniu 1-metylnaftalenu ($p = 0,1 \text{ MPa}$, $T = 200\text{--}260 \text{ °C}$, $\tau = 0,15\text{--}0,5 \text{ s}$) pozwoliły ustalić, że:

- katalizator niklowy otrzymany metodą impregnacji wodnym roztworem azotanu(V) niklu(II) o pH równym 1,8, z powodu łatwiejszej migracji jonów Ni w głąb nośnika, jest mniej aktywny niż otrzymany przy pH równym 4,8,

- zastosowanie kalcynacji w powietrzu w celu rozkładu prekursora niklu zmniejsza aktywność i stabilność katalizatorów. Podczas kalcynacji również zachodzi migracja niklu do nośnika, co w rezultacie zwiększa oddziaływania metal–nośnik i prowadzi do powstania trudno redukowalnych spineli tlenków niklu i glinu,

- ruten nie tylko poprawia aktywność i stabilność katalizatorów niklowych, ale również zmniejsza różnice w ich aktywności spowodowane różną metodą wprowadzenia niklu i warunkami obróbki termicznej. Promotujące oddziaływanie rutenu jest w największym stopniu widoczne w przypadku najmniej aktywnych katalizatorów,

- większa aktywność i stabilność katalizatorów rutenowo-niklowych niż katalizatorów niklowych jest związana zarówno z obecnością rutenu, jak i z większym względnym stężeniem atomów Ni na ich powierzchni.

3. Rodzaj prekursora rutenu ($\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6]$) stosowanego w preparatyce katalizatorów rutenowo-niklowych istotnie wpływa na kwasowość katalizatora, dyspersję, rozmiar i lokalizację krystalitów rutenu, jak i na oddziaływanie metal–nośnik oraz metal–metal. Katalizatory otrzymane z zastosowaniem soli $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ oraz $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6]$ z powodu obecności na powierzchni jonów Cl^- charakteryzują się większą kwasowością. Dystrybucja Ru po zastosowaniu

$\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ oraz $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ jest bardziej równomierna niż przy użyciu $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ oraz $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6]$. Katalizatory pod względem zwiększającej się podatności na redukcję oraz zwiększającej się aktywności i stabilności ($p = 0,1 \text{ MPa}$, $T = 200\text{--}260 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 0,15\text{--}0,5 \text{ s}$) można uszeregować następująco: $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \sim (\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6] < \text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 < \text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Na powierzchni najbardziej aktywnego katalizatora stwierdzono obecność głównie klasterów binarnych tlenków rutenu i niklu, co wskazuje na najsilniejsze oddziaływania Ru–Ni. Katalizator ten charakteryzuje się również największym stosunkiem atomowym Ni/Al+Si oraz Ni/Ru.

Należy zwrócić uwagę na fakt, że wykorzystując prekursory $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6]$ oraz $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ zastosowano takie pH roztworów (odpowiednio pH = 6 oraz pH = 10), aby Ru osadził się na tlenku glinu. Procedura taka miała zapobiec ewentualnemu blokowaniu porów zeolitu przez ten metal.

6. Aktywność katalizatorów niklowych oraz rutenowo-niklowych w hydrokonwersji oleju napędowego

Wzrastające zapotrzebowanie na oleje napędowe zaspokajane między innymi na drodze zwiększenia udziału komponentów otrzymanych w procesach destrukcyjnych prowadzi nie tylko do zwiększenia w nich udziału związków o charakterze parafinowo-naftenowym (np. frakcja oleju napędowego z procesu hydrokrakingu) pogarszających właściwości niskotemperaturowe produktu [267], ale również zawartości węglowodorów aromatycznych (WA) (np. frakcja LCO z procesu krakingu katalizycznego o zawartości do 80% obj. WA [49, 272]). Badania wpływu węglowodorów aromatycznych obecnych w olejach napędowych na poziom emisji z silników Diesla prowadzone w ramach programu badawczego EPEFE [291] wykazały, że zmniejszenie całkowitej zawartości węglowodorów aromatycznych (WA) z 30 do 10% mas. wpływa na ograniczenie emisji NO_x o 4–5%, zaś redukcja ilości dwupierścieniowych węglowodorów z 9 do 1% mas. zmniejsza emisję cząstek stałych o 6 i 4% (odpowiednio pojazdy lekkie i ciężkie). Światowa Karta Paliw [291] dla olejów napędowych najwyższej kategorii 3 i 4 wprowadza ograniczenia sumarycznej zawartości węglowodorów aromatycznych (WA) odpowiednio do 20 i 15% mas., w tym wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) odpowiednio do 3,0 i 2,0% mas. Zastosowanie w procesach otrzymywania olejów napędowych katalizatorów selektywnego hydrokrakingu o podwyższonej funkcji uwodorniającej stwarza możliwość jednoczesnej konwersji węglowodorów *n*-parafinowych oraz aromatycznych, co jest bardzo interesujące z punktu widzenia wprowadzenia nowych rozwiązań technologicznych przy produkcji tego paliwa.

W dostępnych doniesieniach literaturowych brak jest wyników badań układów $\text{RuNi/ZSM-5+Al}_2\text{O}_3$ obejmujących ich właściwości fizykochemiczne i powiązanie z aktywnością w równoległe przebiegających reakcjach krakingu węglowodorów *n*-parafinowych oraz reakcjach uwodornienia policyklicznych węglowodorów aromatycznych.

6.1. Wpływ ilości rutenu

Wyniki badań przedstawione w rozdziałach 5.1.1, 5.1.2 oraz 5.2.1 wykazały, że w obecności katalizatora zawierającego 8% mas. NiO i 0,2% mas. RuO₂ (Ni,H-ZSM-5 + Al₂O₃), w temperaturze reakcji 240 °C uzyskano konwersję toluenu osiagającą 95%, natomiast konwersja 1-MN wynosiła tylko 30%. Zwiększenie zawartości RuO₂ od 0,20 do 0,60% mas. spowodowało podwyższenie konwersji 1-MN o 23%. W tej części pracy autorka określiła wpływ ilości rutenu (0,6–0,9% mas. RuO₂) na aktywność katalizatorów w uwodornieniu węglowodorów aromatycznych zawartych w surowcu rzeczywistym. Badania miały na celu nie tylko określenie aktywności katalizatorów w uwodornieniu policyklicznych węglowodorów aromatycznych, ale również ocenę ich aktywności w równoległym przebiegającym krakingu węglowodorów *n*-parafinowych. Jak wiadomo, reakcje uwodornienia są reakcjami egzotermicznymi, natomiast reakcje krakingu węglowodorów są reakcjami endotermicznymi. Wzrost temperatury reakcji powoduje więc obniżenie stałej równowagi reakcji uwodornienia i wzrost stałej równowagi reakcji krakingu. Z termodynamicznego punktu widzenia akceptowalne ilości produktów reakcji uwodornienia i krakingu powinny powstawać w temperaturze „optymalnej”¹.

Badania wstępne przeprowadzone na katalizatorach zawierających 0,6% mas. RuO₂ tj. E(0,6) oraz A(0,6), wykazały, że na E(0,6) uzyskano w temperaturze 240 °C zadowalające obniżenie temperatury mętnienia produktów (do T_M poniżej –20 stopni), natomiast stopień odaromatyzowania surowca (HDA) był niski (4% metodą IR; 2% metodą HPLC) (tab. 6.1.1). Aktywność uwodorniająca katalizatora A(0,6) otrzymanego według innej procedury preparatyki (taki sam skład chemiczny) była w obu temperaturach reakcji (220, 240 °C) wyższa, dlatego też dalsze badania nad wpływem ilości Ru prowadzone były z zastosowaniem właśnie tego katalizatora. Wpływ sposobu preparatyki katalizatorów na ich właściwości katalityczne przedyskutowano w rozdziale 6.2.

Wpływ zawartości RuO₂ w zakresie 0,6–0,9% mas. na właściwości fizykochemiczne katalizatorów przedstawiono w tabeli 6.1.2 oraz 6.1.3. W tej części pracy, w celach porównawczych, badano również katalizatory: rutenowy (A-0/0,6) oraz niklowe zawierające 8 lub 12% mas. NiO, tj. A-8/0 oraz A-12/0. W preparatyce katalizatorów zastosowano metodę A łączenia składników nośnika (mieszanie odpowiednich proszków), nikiel wprowadzano metodą dwuetapową (F+I). Analiza składu chemicznego katalizatorów wykazała, że rzeczywista zawartość metali jest zbliżona do założonej. Niezależnie od zawartości metali wszystkie katalizatory charakteryzują się podobną teksturą. Wprowadzenie 0,6% mas. RuO₂ i dalsze zwiększenie jego zawartości do 0,9% mas. powoduje zmniejszenie kwasowości katalizatorów od 0,82 do 0,74 mmol NH₃/g (prawdopodobnie na skutek pokrywania centrów kwasowych katalizatora przez klastery RuO₂).

¹ Stwierdzenie to nie uwzględnia efektów kinetycznych. Z obniżeniem temperatury stała równowagi reakcji egzotermicznej wprawdzie rośnie, ale szybkość reakcji może być dużo mniejsza w niższej temperaturze.

Tabela 6.1.1. Aktywność katalizatorów rutenowo-niklowych w hydrokonwersji frakcji hydrorafinatu oleju napędowego (HON: $d_{20\text{ }^{\circ}\text{C}} = 0,843 \text{ g/cm}^3$, $T_M = -3\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S = 20 \text{ ppm}$). Warunki prowadzenia testu: 6 MPa, LHSV = $2,5 \text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2:\text{CH} = 350 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ [187]

Table 6.1.1. Activity of ruthenium-nickel catalysts in hydroconversion of diesel oil hydrorafinate (HON: $d_{20\text{ }^{\circ}\text{C}} = 0.843 \text{ g/cm}^3$, $\text{CP} = -3\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S = 20 \text{ ppm}$). Test parameters: 6 MPa, LHSV = 2.5 h^{-1} , $\text{H}_2:\text{CH} = 350 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ [187]

Kod	T_R ($^{\circ}\text{C}$)	Wydajność frakcji <180 $^{\circ}\text{C}$ (% mas.)	T_M ($^{\circ}\text{C}$)	Zawartość węglowodorów aromatycznych metodą						
				IR przy 1610 cm^{-1}		HPLC (% mas.)				
				C_A (%)	HDA (%)	Mono	Di	Di^+	Σ	HDA (%)
E(0,6)	220	0,1	-11	12,5	26,9	20,1	0,3	<0,1	20,4	23,6
	240	0,5	-21	16,4	4,1	24,9	1,1	0,1	26,1	2,2
A(0,6)	220	1,6	-13	10,3	39,8	16,7	<0,1	<0,1	16,7	37,5
	240	2,1	-22	13,2	22,8	21,0	0,4	<0,1	21,4	19,8
Surowiec	–	–	-3	17,1	–	23,6	2,8	0,3	26,7	–

T_R – temperatura reakcji, T_M – temperatura mętnienia, C_A – zawartość węgla w strukturach aromatycznych, HDA – stopień odaromatyzowania surowca. Węglowodory aromatyczne: Mono – jednopierścieniowe, Di – dwupierścieniowe, Di^+ – poliaromatyczne.

Tabela 6.1.2. Charakterystyka funkcji metalicznej katalizatorów niklowych oraz rutenowo-niklowych [188]

Table 6.1.2. Characteristics of metal function of nickel and ruthenium-nickel catalysts [188]

Kod	NiO (% mas.)		RuO ₂ (% mas.)		Wielkość kryształitów RuO ₂ ^b (nm)	$V_{\text{H}_2}^c$ (cm^3/g)
	Założona	Oznaczona ^a	Założona	Oznaczona ^a		
A-8/0	8	8,3	0	–	–	0,404
A-12/0	12	11,5	0	–	–	0,730
A-0/0,6	0	0,9	0,6	0,57	–	–
A-8/0,6	8	7,8	0,6	0,58	52,6	–
A-8/0,75	8	7,7	0,75	0,76	43,6	–
A-8/0,9	8	7,8	0,9	0,85	42,1	0,689

Kod katalizatora: A – x/y ; gdzie x oraz y oznaczają założoną w preparatyce ilość odpowiednio NiO oraz RuO₂. ^a Metoda ICP, ^b metoda XRD, ^c objętość zaadsorbowanego H₂.

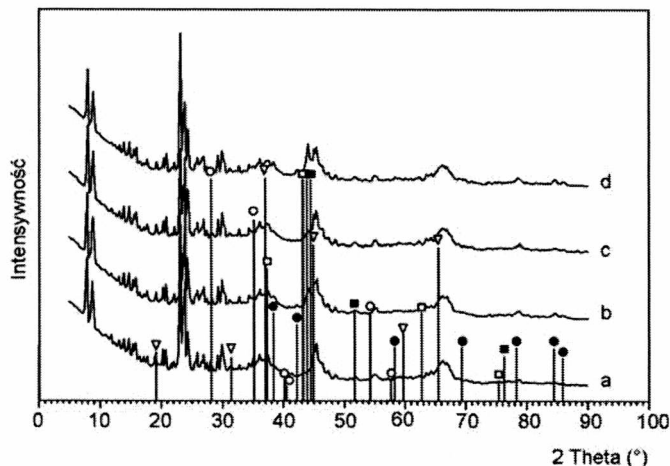
Tabela 6.1.3. Tekstura oraz kwasowość katalizatorów niklowych oraz rutenowo-niklowych [188]

Table 6.1.3. Textural parameters and acidity of nickel and ruthenium-nickel catalysts [188]

Kod	Powierzchnia właściwa (m^2/g)		Objętość porów (cm^3/g)		d_{BJH}^c (nm)	Kwasowość TPD-NH ₃ (mmol NH ₃ /g)
	S_{BET}	S_t^a	V_c^b	V_{MIK}^a		
A-8/0	269	233	0,35	0,039	5,6	0,82
A-12/0	215	127	0,31	0,037	5,7	0,84
A-0/0,6	278	207	0,35	0,041	5,8	0,81
A-8/0,6	256	181	0,36	0,035	6,4	0,78
A-8/0,75	262	187	0,32	0,034	6,4	0,75
A-8/0,9	266	190	0,35	0,035	6,5	0,74

^a Metoda t -plot, ^b przy $p/p_0 = 0,99$, ^c średnica porów wyznaczona z krzywej desorpcji metodą BJH.

Na rysunku 6.1.1 przedstawiono tylko wybrane dyfraktogramy XRD (A-8/0, A-8/0,6 i A-8/0,9), ponieważ badane katalizatory nieznacznie różnią się morfologią. Podobnie jak w przypadku katalizatorów niklowych oraz rutenowo-niklowych serii E nie stwierdzono obecności sygnałów pochodzących od Ni^0 , NiO oraz NiAl_2O_4 . Sygnały przy kącie ugięcia 2θ wynoszącym $28,2$ oraz $35,2^\circ$ były podstawą do obliczenia wielkości krystalitów RuO_2 . Na powierzchni katalizatorów zawierających 0,6, 0,75 i 0,9% mas. RuO_2 stwierdzono obecność krystalitów o rozmiarach odpowiednio: 52,6, 43,6 i $42,1$ nm.



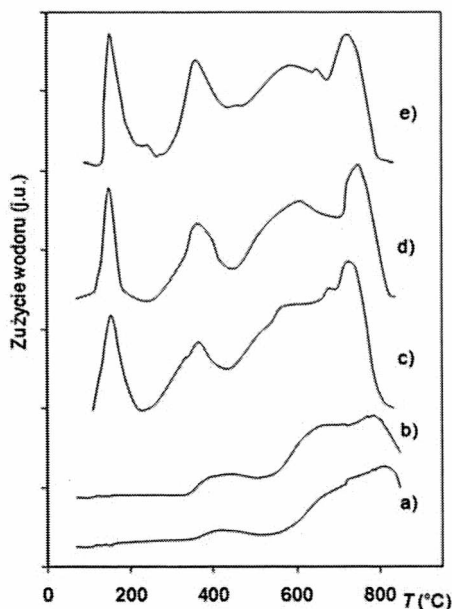
Rys. 6.1.1. Dyfraktogramy XRD katalizatorów przed redukcją:

A-8/0 (a), A-8/0,6 (b), A-8/0,9 (c) oraz po redukcji: A-8/0,9 (d).

Linie pionowe wskazują standardowe położenia wg ICDD PDF-2 (2004) dla: Ni (4-0850) (■), NiO (47-1049) (□), NiAl_2O_4 (10-0339) (▽), Ru (01-70-0274) (●), RuO_2 (40-1290) (○) [188]

Fig. 6.1.1. XRD patterns of catalysts before reduction: A-8/0 (a), A-8/0.6 (b), A-8/0.9 (c), and after reduction: A-8/0.9 (d). Vertical lines from ICDD PDF-2 (2004) for: Ni (4-0850) (■), NiO (47-1049) (□), NiAl_2O_4 (10-0339) (▽), Ru (01-70-0274) (●), RuO_2 (40-1290) (○) [188]

Wyniki oznaczeń TPR (rys. 6.1.2) potwierdzają, już wcześniej stwierdzoną, niewielką podatność na redukcję katalizatorów niklowych (rozdz. 4.2.1). Modyfikacja katalizatora A-8/0 za pomocą 0,6% RuO_2 wyraźnie zwiększa jego redukowalność (A-8/0,6). Obserwuje się zwiększenie udziału NiO , który ulega redukcji w zakresie $250\text{--}700^\circ\text{C}$, oraz prawie całkowitą redukcję Ni^{2+} w 850°C . Zwiększeniu zawartości RuO_2 z 0,6 do 0,9% mas. towarzyszy dalsze zwiększenie podatności fazy NiO na redukcję: udział NiO , który ulega redukcji w zakresie $250\text{--}450^\circ\text{C}$ zwiększa się z 15 do 21%, natomiast udział Ni^{2+} , który ulega redukcji powyżej 700°C , zmniejsza się z 29 do 23%. Wraz ze wzrostem zawartości RuO_2 obserwuje się również zwiększenie zużycia wodoru w zakresie do 200°C (redukcja fazy RuO_2 [254]).



Rys. 6.1.2. Profile TPR katalizatorów:

A-8/0 (a), A-12/0 (b), A-8/0,6 (c), A-8/0,75 (d), A-8/0,9 (e) [188]

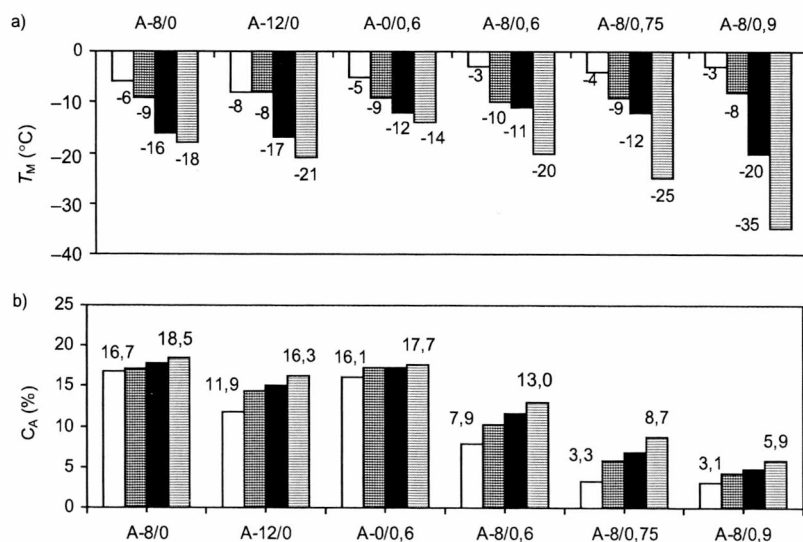
Fig. 6.1.2. TPR profiles of catalysts:

A-8/0 (a), A-12/0 (b), A-8/0.6 (c), A-8/0.75 (d), A-8/0.9 (e) [188]

Aktywność katalizatorów badano w zakresie 200–240 °C pod ciśnieniem 6 MPa przy $LHSV = 2,5 \text{ h}^{-1}$. Jako surowiec stosowano hydrorafinat frakcji oleju napędowego (HON: $d_{20}^{\circ\text{C}} = 0,845 \text{ g/cm}^3$, CFPP = –6 °C, $T_M = -2$ °C, S = 25 ppm, zawartość węglowodorów aromatycznych oznaczono metodą HPLC, 25,8% mas.; metodą IR, 16,9% C_A). Katalizator aktywowano w przepływie H_2 w temperaturze 300 i 480 °C przez 1 godzinę. Za miarę właściwości uwodorniających przyjęto zawartość węgla w strukturach aromatycznych (C_A ; IR przy 1610 cm^{-1} [143]) oraz zawartość węglowodorów aromatycznych oznaczaną metodą HPLC. Właściwości krakujące (odparafinowujące) katalizatorów były określane na podstawie temperatury mętnienia (T_M) produktów. Wyniki aktywności przedstawiono na rysunku 6.1.3.

W obecności katalizatora zawierającego 8% mas. NiO (A-8/0) oraz katalizatora zawierającego 0,6% mas. RuO_2 (A-0/0,6), obniżenie T_M produktów do założonej temperatury –20 °C wymaga zastosowania T_R wyższej niż 240 °C (rys. 6.1.3a). W badanym zakresie temperatury katalizatory te nie są aktywne w uwodornieniu węglowodorów aromatycznych, lecz mają właściwości odwodorniające (rys. 6.1.3b). Katalizator zawierający oba metale (A-8/0,6) wykazuje w porównaniu do katalizatorów monometalicznych zwiększoną aktywność, która może być związana z występowaniem efektu synergetycznego między rutenem i niklem. W temperaturze reakcji 240 °C obserwuje się,

w porównaniu do surowca, zadowalające obniżenie T_M (o 18 stopni) z jednoczesnym odaromatyzowaniem (obliczonym na podstawie obniżenia C_A) wynoszącym 23%. Zwiększenie aktywności katalizatora niklowego w wyniku wprowadzenia rutenu jest spowodowane zarówno obecnością rutenu (Ru charakteryzuje się wyższą aktywnością uwodorniającą niż Ni), jak i oddziaływaniem Ru–Ni, które wpływa na zwiększenie podatności NiO na redukcję. Jak już wcześniej sugerowano, prawdopodobnie RuO_2 , ulegający redukcji w niższych temperaturach, aktywuje wodór, który migruje do NiO i w ten sposób przyspiesza jego redukcję [53]. Promotujący wpływ rutenu (przy małej jego zawartości) na redukcję fazy NiO stwierdzono również w literaturze [254]. Na uwagę zasługuje fakt, że w wyniku modyfikacji katalizatora zawierającego 8% mas. NiO za pomocą 0,6% mas. RuO_2 otrzymuje się katalizator (A-8/0,6), który charakteryzuje się większą aktywnością uwodorniającą niż katalizator otrzymany poprzez dodatkowe wprowadzenie 4% mas. NiO (A-12/0) (rys. 6.1.3).



Rys. 6.1.3. Wpływ ilości rutenu na temperaturę mętnienia produktów (T_M) (a) oraz zawartość węglowodorów aromatycznych (C_A) (b) w temperaturze reakcji 200 (□), 220 (▤), 230 (■), 240 °C (◻) [188]

Fig. 6.1.3. Effect of Ru amount on cloud point of products (T_M) (a) and aromatics content (C_A) (b) at: 200 °C(□), 220 °C (▤), 230 °C (■), 240 °C (◻) [188]

Zwiększenie zawartości RuO_2 od 0,6 do 0,9% mas. prowadzi do obniżenia T_M produktów (rys. 6.1.3a), co jest szczególnie widoczne w 240 °C (o 15 stopni). Obserwuje się również zmniejszenie zawartości węgla w strukturach aromatycznych (C_A) (rys. 6.1.3b). I tak, wzrost zawartości RuO_2 we wspomnianym zakresie powoduje zwiększenie stopnia odaromatyzowania surowca (HDA obliczone na podstawie obniżenia C_A) od 53 do 82% (o 29%) w 200 °C oraz od 23 do 65% (o 42%) w 240 °C. Poprawa

właściwości uwodorniających jest nie tylko wynikiem większej zawartości RuO_2 , ale także dalszego zwiększenia podatności NiO na redukcję.

6.2. Wpływ sposobu preparatyki katalizatorów niklowych na aktywność katalizatorów rutenowo-niklowych

Występowanie efektu synergetycznego między NiO i RuO_2 oraz rezultaty badań wstępnych (rozdz. 6.1) skierowały uwagę autorki na badania mające na celu sprawdzenie, jak metoda preparatyki katalizatorów niklowych wpływa na aktywność katalizatorów rutenowo-niklowych w hydrokonwersji oleju napędowego. W rozdziale tym przedstawiono wyniki badań katalizatorów zawierających 8% mas. NiO oraz 0,9% mas. RuO_2 , które różniły się metodą łączenia zeolitu z wodorotlenkiem glinu (metoda A oraz E), jak również sposobem wprowadzania Ni (metoda F+I oraz F). Jak wynika z tabeli 6.2.1, katalizatory A-8/0,9 i E-8/0,9 charakteryzują się porównywalną strukturą porowatą, chociaż średnia średnica porów katalizatora A-8/0,9 jest nieco większa.

Tabela 6.2.1. Właściwości fizykochemiczne katalizatorów rutenowo-niklowych [188]

Table 6.2.1. Physicochemical properties of ruthenium-nickel catalysts [188]

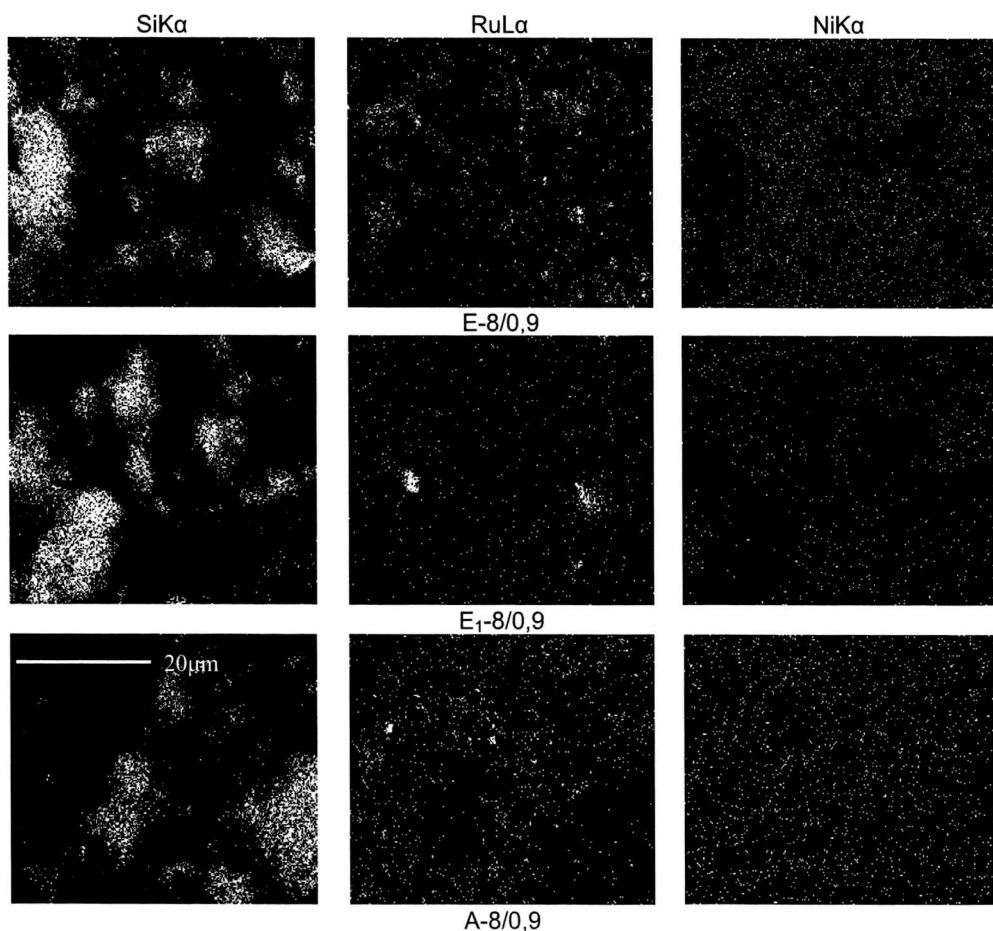
Kod	Metoda preparatyki	NiO^a (% mas.)	RuO_2^a (% mas.)	Wielkość krystalitów ^b RuO_2/Ru^0 (nm)	$V_{\text{H}_2}^c$ (cm^3/g)	S_{BET} (m^2/g)	Objętość porów (cm^3/g)		d_{BJH}^f (nm)	Kwasowość TPD- NH_3 (mmol NH_3/g)
							V_C^d	V_{MIK}^e		
A-8/0,9	A/F+I	7,8	0,85	42,1/11,6	0,689	266	0,35	0,035	6,5	0,74
E ₁ -8/0,9	E/F	8,1	0,89	45,7/17–23,8	0,599	231	0,29	0,025	5,2	0,82
E-8/0,9	E/F+I	7,8	0,87	42,0/13,8	0,623	261	0,34	0,035	5,6	0,77

Kod katalizatora: M-x/y; gdzie M oznacza metodę łączenia zeolitu z wodorotlenkiem glinu oraz wprowadzania niklu (opis tab. 4.2.1.1), x oraz y oznaczają założoną w preparacie ilość odpowiednio NiO oraz RuO_2 . ^aMetoda ICP, ^bśredni rozmiar krystalitów metodą XRD (przed i po redukcji w 500 °C przez 3h), ^cobjętość zaadsorbowanego wodoru, ^dprzy $p/p_0 = 0,99$, ^emetoda t-plot, ^fśrednica porów wyznaczana z krzywej desorpcji metodą BJH.

Katalizator E₁-8/0,9, w porównaniu do pozostałych wyżej wymienionych, ma mniejszą powierzchnię właściwą (231 m^2/g), mniejszą objętość porów (0,29 cm^3/g) oraz węższe pory (5,2 nm). Pomiary chemisorpcji amoniaku dowiodły, że kwasowość E₁-8/0,9 jest większa (0,82 mmol NH_3/g) niż kwasowość E-8/0,9 i A-8/0,9 (odpowiednio: 0,77 i 0,74 mmol NH_3/g). Na dyfraktogramach XRD tych katalizatorów (po redukcji w 500 °C; 3 h) obecne były tylko linie dyfrakcyjne charakterystyczne dla Ru^0 (dyfraktogramy XRD nie zostały zamieszczone). Najmniejsze krystality Ru^0 (obliczone na podstawie sygnałów przy kątach ugięcia 2 θ wynoszących 38,4 i 44,0°) stwierdzono na powierzchni A-8/0,9 (11,6 nm); w przypadku katalizatorów E-8/0,9

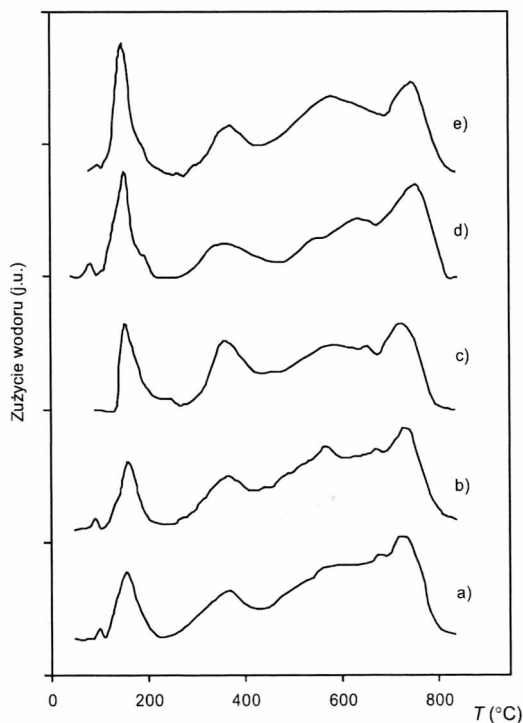
i E₁-8/0,9 wykazano obecność krystalitów o rozmiarach odpowiednio: 13,8 oraz 17,0–23,8 nm. Wyniki XRD pozostają w zgodzie z wynikami pomiarów chemisorpcji wodoru. Biorąc pod uwagę rosnącą objętość zaadsorbowanego wodoru, katalizatory można uszeregować następująco: E₁-8/0,9 < E-8/0,9 < A-8/0,9 (tab. 6.2.1).

Na rysunku 6.2.1 przedstawiono mapy rozmieszczenia Ru, Ni oraz Si (SEM) na powierzchni katalizatorów. Nikiel na A-8/0,9 jest rozłożony bardziej równomiernie niż na E-8/0,9 i E₁-8/0,9. Porównanie map rozmieszczenia Si (wskazujące na usytuowanie kryształów zeolitu) uwidocznia, że w katalizatorach E-8/0,9 i E₁-8/0,9 nikiel pokrywa głównie ziarna tlenku glinu. Z rozmieszczenia przestrzennego Ru wynika, że powierzchnia badanych katalizatorów charakteryzuje się obecnością większych (E-8/0,9) lub mniejszych (A-8/0,9) krystalitów Ru.



Rys. 6.2.1. Mapy rozmieszczenia Si, Ru oraz Ni na powierzchni katalizatorów (SEM) [188]
Fig. 6.2.1. SEM micrographs of catalysts: distribution of Si, Ru and Ni on catalyst surfaces [188]

Sposób preparatyki katalizatorów istotnie wpływa na ich podatność na redukcję (rys. 6.2.2). Udział jonów Ni^{2+} , które ulegają redukcji w temperaturze wyższej niż $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, jest znacznie większy dla $\text{E}_1\text{-8/0,9}$ (ok. 35%) niż dla A-8/0,9 (ok. 23%) oraz E-8/0,9 (ok. 25%) (rys. 6.2.2d, c, e). W preparatyce $\text{E}_1\text{-8/0,9}$, azotan(V) niklu(II) (8% mas. NiO) został dodany do wodorotlenku glinu na etapie jego peptyzacji (metoda F), dlatego występujące silne oddziaływania między Ni a wodorotlenkiem glinu sprzyjały powstawaniu spineli tlenków Ni–Al. Katalizator E-8/0,9 w porównaniu do $\text{E}_1\text{-8/0,9}$, (rys. 6.2.2) jest bardziej podatny na redukcję, ponieważ tylko połowa założonej ilości niklu została wprowadzona do wodorotlenku glinu. Największą podatnością charakteryzuje się A-8/0,9 (rys. 6.2.2 profil c); względne zużycie wodoru w zakresie $275\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$ wynosi 21%, podczas gdy dla katalizatorów $\text{E}_1\text{-8/0,9}$ oraz E-8/0,9 wynosi ok. 15%. Podczas preparatyki A-8/0,9 nikiel był także wprowadzany metodą F+I, ale w przeciwieństwie do E-8/0,9 taką samą ilość niklu dodawano do mieszaniny zeolitu i wodorotlenku glinu (a nie tylko do wodorotlenku), dlatego oddziaływanie Ni–Al w tym katalizatorze jest słabsze.



Rys. 6.2.2. Profile TPR dla katalizatorów:

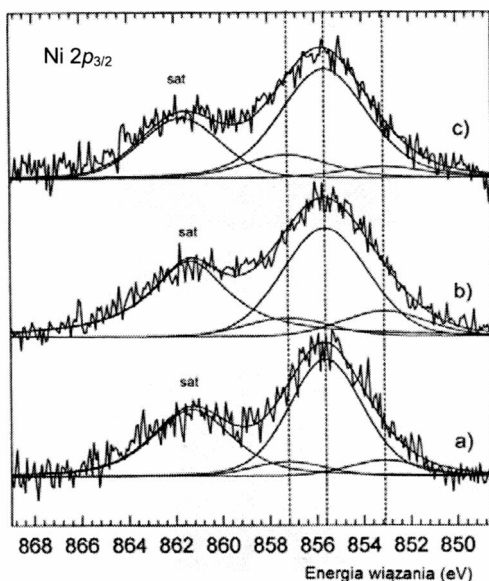
A-8/0,6 (a), E-8/0,6 (b) [187], A-8/0,9 (c), $\text{E}_1\text{-8/0,9}$ (d), E-8/0,9 (e) [188]

Fig. 6.2.2. TPR profiles for catalysts:

A-8/0.6 (a), E-8/0.6 (b) [187], A-8/0.9 (c), $\text{E}_1\text{-8/0.9}$ (d), E-8/0.9 (e) [188]

Kształty profili TPR pokazują, że RuO_2 na powierzchni katalizatorów występuje głównie jako oddzielna faza (zużycie wodoru w 150 °C). Jednak mniejsze pole pod sygnałem redukcji RuO_2 na profilu A-8/0,9 (mniejsze zużycie wodoru) świadczy o tym, że w tym katalizatorze jest większa, niż w pozostałych katalizatorach, ilość RuO_2 , który pozostaje w bliskim kontakcie z fazą NiO. Sugeruje to, że katalizator A-8/0,9 zawiera na swojej powierzchni większą liczbę klastrów binarnych tlenków rutenu i niklu (które łatwiej ulegają redukcji niż NiO). Jak wynika z rysunku 6.2.2 (profile a oraz b), również w przypadku katalizatorów zawierających 0,6% RuO_2 większą podatność na redukcję wykazuje katalizator preparowany metodą A niż metodą E.

W celu określenia składu chemicznego powierzchni katalizatorów i stopnia utlenienia metali zastosowano technikę XPS. Dla Ru wybrano linie wzbudzenia przy energii wiązania $\text{Ru } 3d_{5/2}$; na linie $\text{Ru } 3d_{3/2}$ nakładała się bowiem linia węgla kontaminacyjnego $\text{C } 1s$ (284,5 eV). Według danych literaturowych, dla $\text{Ru } 3d_{5/2}$ energie wiązań przy 279,6–279,9 eV, ok. 280,7 eV, oraz przy 282,5–283,0 eV mogą być rozważane jako pochodzące odpowiednio od Ru^0 , RuO_2 i RuO_3 [144, 204]. W przypadku wszystkich badanych katalizatorów, z powodu małej zawartości Ru (>0,1% at.), stwierdzono jedynie słabe sygnały pochodzące od $\text{Ru } 3d_{5/2}$.



Rys. 6.2.3. Widma XPS $\text{Ni } 3p_{3/2}$ dla katalizatorów: E-8/0,9 (a), A-8/0,9 (b), E₁-8/0,9 (c) [188]
 Fig. 6.2.3. XPS spectra of $\text{Ni } 3p_{3/2}$ region for catalysts: E-8/0.9 (a), A-8/0.9 (b), E₁-8/0.9 (c) [188]

Względne udziały niklu występującego w różnych związkach chemicznych (obliczone na podstawie dekonwolucji widma $\text{Ni } 2p_{3/2}$) przedstawiono na rysunku 6.2.3

oraz w tabeli 6.2.2. Oszacowane na podstawie widm, odpowiednie energie wiązań (E_W) 853,1 oraz 855,6 eV mogą być rozważane jako pochodzące od metalicznego Ni (853,0 eV [255]) oraz NiO (854,0–855,0 eV [223, 255]). Nieznacznie większe E_W niż 853,0 oraz 855,0 eV dla metalicznego Ni oraz stechiometrycznego NiO wskazują na słabe ich oddziaływania z nośnikiem. Według danych literaturowych [134, 156, 223, 255], sygnały przy większych E_W (856,5–857,8 eV) mogą pochodzić od glinianu niklu. Jak wynika z danych zamieszczonych w tabeli 6.2.2, względna liczba Ni^0 na powierzchni katalizatora A-8/0,9 jest większa niż na powierzchni E-8/0,9 oraz E₁-8/0,9. Wyniki badań katalizatorów otrzymane techniką XPS są zgodne z otrzymanymi metodą TPR.

Tabela. 6.2.2. Charakterystyka powierzchni katalizatorów metodą XPS (po redukcji w 500 °C) [188]
Table. 6.2.2. XPS characteristics of catalysts (after reduction at 500 °C) [188]

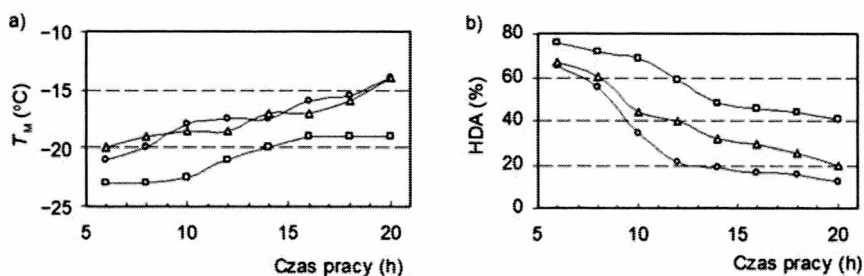
Kod	Skład chemiczny (% at.)					Stosunek atomowy		Względne udziały niklu* (% at.)			
	O	Al	Si	Ni	Ru	Ni/Ru	Ni/Al+Si	FWHM (eV)	Ni ⁰ /Ni _{całk.} (853,1 eV)	NiO/Ni _{całk.} (855,6 eV)	NiAlO ₄ /Ni _{całk.} (857,2 eV)
A-8/0,9	58,5	30,6	7,6	3,20	0,08	40	0,084	4,30	17	71	12
E ₁ -8/0,9	59,6	30,3	7,6	2,39	0,10	24	0,063	4,38	8	76	16
E-8/0,9	57,9	31,4	7,5	3,09	0,09	34	0,079	3,69	11	79	10

*Na podstawie dekonwolucji widma Ni 2p_{3/2}.

Wyniki badań aktywności i stabilności katalizatorów przedstawiono na rysunku 6.2.4 oraz w tabeli 6.2.3. Stabilność katalizatorów badano przez 20 godzin i rozpatrywano ją w odniesieniu do aktywności uwodorniającej (C_A), jak i aktywności hydrokrakującej (T_M). Porównując produkty otrzymane po szóstej i dwudziestej godzinie pracy stwierdzono, że zmiany temperatury mętnienia są mniejsze ($\Delta T_M = 4\text{--}6$ stopni) niż zmiany zawartości WA ($\Delta\%CA = 36\text{--}50\%$). Zmniejszenie aktywności uwodorniającej katalizatorów jest spowodowane głównie zatrutowaniem centrów metalicznych przez związki S obecne w surowcu (25 ppm). Największą stabilnością charakteryzował się katalizator A-8/0,9. Różnica T_M produktów otrzymanych po 6 i 20 h pracy wynosiła 4 °C, natomiast stopień odaromatyzowania surowca (HDA) obniżył się z 76 do 40% ($\Delta\%HDA = 36\%$). W przypadku katalizatorów E-8/0,9 oraz E₁-8/0,9 ΔT_M wynosiła do 7 °C, a $\Delta\%HDA$ odpowiednio 48 i 54%.

W celu porównania aktywności katalizatorów badano „uśrednione” produkty reakcji, tj. zebrane przez 10 h, a następnie stabilizowane (po oddestylowaniu frakcji wrzącej poniżej początkowej T_W surowca (tabela 6.2.3)). Porównanie zawartości WA oraz właściwości niskotemperaturowych produktów dowodzi, że procedura preparatyki zastosowana w przypadku A-8/0,9 prowadzi do otrzymania katalizatora, który charakteryzuje się dużą aktywnością zarówno w uwodornieniu WA, jak i w równocześnie przebiegającym selektywnym hydrokrakingu węglowodorów *n*-parafinowych. W temperaturze

reakcji wynoszącej 240 °C uzyskano produkty o T_M wynoszącej –22 °C oraz CFPP –24 °C przy jednoczesnym ponad 50-procentowym stopniu odaromatyzowania surowca (HDA).



Rys. 6.2.4. Stabilność katalizatorów rutenowo-niklowych w przemianie hydorafinatu oleju napędowego. Temperatura mętnienia (a) oraz stopień odaromatyzowania surowca (b).

Katalizatory: A-8/0,9 (□), E-8/0,9 (Δ), E1-8/0,9 (○) [190]

Fig. 6.2.4. Stability of ruthenium-nickel catalysts in transformation of diesel oil hydrafinate. Cloud point of products (a) and extent of hydrodearomatization of feed (b).

Catalysts: A-8/0.9 (□), E-8/0.9 (Δ), E1-8/0.9 (○) [190]

Tabela 6.2.3. Aktywność katalizatorów rutenowo-niklowych w przemianie hydrafinatu oleju napędowego ($T = 240$ °C, LHSV = 2,5 h⁻¹, H₂:CH = 350 Nm³/m³) [188]

Table 6.2.3. Activity of ruthenium-nickel catalysts in transformation of diesel oil hydrafinate ($T = 240$ °C, LHSV = 2.5 h⁻¹, H₂:CH = 350 Nm³/m³) [188]

Kod	Aktywność katalizatorów*								
	Właściwości niskotemperaturowe (°C)		Zawartość węglowodorów aromatycznych						
			IR (1610 cm ⁻¹)		HPLC (% mas.)				
	T_M	CFPP	C_A (%)	HDA (%)	Mono	Di	Di ⁺	Σ	HDA (%)
Surowiec	-2	-6	16,9	–	22,8	2,6	0,4	25,8	–
A-8/0,9	-22	-24	6,9	59,2	11,6	0,1	0,1	11,8	54,3
E1-8/0,9	-19	-22	13,6	19,5	21,0	0,6	0,1	21,7	15,9
E-8/0,9	-18	-22	10,7	36,7	16,9	0,4	0,1	17,4	32,6

* Produkty zbierane przez 10 h, po oddestylowaniu frakcji <180 °C, T_M – temperatura mętnienia, CFPP – temperatura blokady zimnego filtra, C_A – zawartość węgla w strukturach aromatycznych, HDA – stopień odaromatyzowania surowca. Węglowodory aromatyczne: Mono – jednopierścieniowe, Di – dwupierścieniowe, Di⁺ – poliaromatyczne.

Większa aktywność katalizatora A-8/0,9, w porównaniu do aktywności pozostałych katalizatorów, jest wynikiem większej podatności na redukcję jonów Ni²⁺ (TPR, XPS), lepszej dyspersji metali (chemisorpcja H₂, XRD), jak również bardziej równomiernego rozmieszczenia metali (SEM). Ponieważ Ru charakteryzuje się względnie dużą odpornością na zatrucie związkami siarki, większa stabilność katalizatora A-8/0,9 wydaje się być związana z lepszą dyspersją Ru.

Warto zwrócić uwagę na fakt, że w obecności wszystkich badanych katalizatorów ubytek masy (wynikający z bilansu atomów węgla i wskazujący na ilość powstających lekkich produktów krakingu i koksu) był niewielki i nie przekraczał 2,8% mas.

6.3. Podsumowanie

Badania katalizatorów rutenowo-niklowych zawierających jako nośnik Ni,H-ZSM-5 + Al₂O₃(1:1) w hydrokonwersji oleju napędowego (HON: $d_{20}^{\circ\text{C}} = 0,845 \text{ g/cm}^3$, CFPP = -6 °C, $T_M = -2$ °C, S = 25 ppm), które miały na celu określenie aktywności katalizatorów w uwodornieniu policyklicznych węglowodorów aromatycznych oraz w równolegle przebiegających reakcjach krakingu węglowodorów *n*-parafinowych pozwoliły na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. W obecności katalizatorów monometalicznych zawierających 8% mas. NiO lub 0,6% mas. RuO₂, założone obniżenie temperatury mętnienia (T_M) produktów do -20 °C wymaga stosowania temperatury reakcji wyższej niż 240 °C. W takich temperaturach katalizatory te wykazują właściwości odwodorniające. Na katalizatorze bimetalicznym zawierającym 8% mas. NiO oraz 0,6% mas. RuO₂, na skutek występującego efektu synergetycznego pomiędzy metalami, w temperaturze reakcji 240 °C uzyskano założone obniżenie T_M produktu przy równoległym stopniu odaromatyzowania surowca wynoszącym 23%.

2. Zwiększenie w katalizatorach ilości RuO₂ od 0,6 do 0,9% mas. powoduje, w temperaturze reakcji 240 °C, obniżenie T_M produktów o ok. 15 °C (do -35 °C) oraz zwiększenie o 42% stopnia odaromatyzowania surowca (do 65% w stosunku do surowca). Badania TPR wykazały, że wraz ze zwiększeniem ilości rutenu zwiększa się podatność NiO na redukcję.

3. Porównanie zawartości węglowodorów aromatycznych oraz właściwości nisko-temperaturowych produktów otrzymanych na katalizatorach rutenowo-niklowych dowodzi, że sposób preparatyki katalizatorów niklowych (8% mas. NiO) rzutuje na aktywność katalizatorów rutenowo-niklowych (8% mas. NiO, 0,9% mas. RuO₂). Największą aktywność i stabilność wykazał katalizator, którego preparatyka zakładała mieszanie proszków zeolitu i wodorotlenku glinu oraz dwuetapowy sposób wprowadzenia niklu. W temperaturze reakcji wynoszącej 240 °C, która dla tego katalizatora jest temperaturą optymalną, pozwalającą na otrzymanie zadowalających ilości produktów w dwóch, z termodynamicznego punktu widzenia, przeciwnych reakcjach (uwodornienie – reakcja egzotermiczna, kraking – reakcja endotermiczna) uzyskano produkty o temperaturze mętnienia wynoszącej -22 °C oraz CFPP -24 °C, przy jednoczesnym ponad 50-procentowym stopniu odaromatyzowania surowca (HDA). Większa aktywność katalizatora otrzymanego według powyższej preparatyki jest wynikiem większej podatności jonów Ni²⁺ na redukcję (TPR, XPS), lepszej dyspersji metali (chemisorpcja H₂, XRD), jak również bardziej równomiernego ich rozmieszczenia (SEM).

7. Badania podatności koksu na utlenianie

Jednym z najważniejszych problemów, jakim zajmuje się kataliza heterogeniczna, jest spadek aktywności katalizatora w czasie jego pracy, tj. dezaktywacja katalizatora. Dezaktywacja może być procesem chemicznym i/lub fizycznym. Dezaktywację katalizatora może powodować: jego zakoksowanie, zatrucie, spiekanie, przemiany fazowe, reakcja składników aktywnych w fazie stałej, jak również zmniejszenie zawartości aktywnych składników w wyniku ich ulatniania, erozji i ścierania [23, 73, 79].

Zakoksowanie katalizatora wiąże się z powstawaniem na powierzchni katalizatora makromolekuł (produkty ubocznych reakcji związków organicznych) zawierających skondensowane, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne definiowane jako „koks”, depozyty węglowe lub osady koksowe. Terminy „depozyt węglowy” oraz „koks” są niekiedy używane w dwóch różnych zwyczajowych znaczeniach. Termin „koks” częściej jest stosowany w odniesieniu do katalizatorów kwasowo-zasadowych, zaś „depozyt węglowy” do katalizatorów metalicznych. W niniejszej pracy oba terminy będą stosowane zamiennie.

W praktyce przemysłowej powstawanie koksu na katalizatorach jest jedną z częściej występujących przyczyn dezaktywacji. Z reguły wraz ze wzrostem ilości koksu aktywność i selektywność katalizatora zmniejszają się. W niektórych przypadkach stwierdzono jednak brak prostej zależności między szybkością dezaktywacji i ilością koksu [113, 234]. Powodem tego jest tworzenie się na powierzchni katalizatora oprócz „nieaktywnego” koksu również tzw. koksu „aktywnego”, który może brać udział w konwersji surowca [240]. Działanie dezaktywujące koksu zależy od miejsca jego lokalizacji. Równie ważny jest stopień jego uwęglenia; obniżenie stosunku atomowego H/C zwiększa dezaktywację katalizatora [150].

Za prekursorzy koksu uważa się związki nienasycone oraz węglowodory aromatyczne, ponieważ łatwo ulegają one reakcjom polimeryzacji, kondensacji, alkilacji, cykloaddycji. Do najważniejszych prekursorów zaliczane są: (alkilo)cyklopentany, (alkilo)cyklopentadieny, (alkilo)indany i tetraliny oraz spirany [39, 240]. Węglowodory parafinowe i naftenowe nie biorą „bezpośredniego” udziału w powstawaniu koksu; depozyty węglowe tworzą się w wyniku reakcji pośrednich produktów krakingu.

Powstawanie koksu jest procesem złożonym, który może przebiegać w różny sposób, z udziałem różnych związków pośrednich i według różnych mechanizmów

w zależności od rodzaju procesu, stosowanego katalizatora, surowca, parametrów prowadzenia procesu itd. [30, 95, 98, 110].

W ogólnym mechanizmie powstawania koksu zakłada się [98], że w początkowym etapie tworzą się związki nienasycone: w reakcji przenoszenia wodoru (na monofunkcyjnych kwaśnych katalizatorach) lub w reakcji odwodornienia (na centrach metalicznych dwufunkcyjnego katalizatora). Powstałe nienasycone związki lub nienasycone ugrupowania pośrednie migrują do centrów kwasowych katalizatora. Na tych centrach w reakcji oligomeryzacji lub ko-oligomeryzacji (krótkie alkeny) powstają oligomery. Z oligomerów w reakcji odwodornienia tworzą się dieny, które ulegają cyklizacji. Cykliczne olefiny są odwodorniane do cyklicznych dienów, a następnie do związków monoaromatycznych. Powstawanie związków poliaromatycznych jest rezultatem przebiegu wielu reakcji: alkilacji, cyklizacji, izomeryzacji i reakcji przenoszenia wodoru.

Stopień zakoksowania katalizatora oraz skład i struktura koksu zależą od rodzaju reakcji/procesu i stosowanego surowca [39, 128, 167], od warunków prowadzenia reakcji (temperatura, czas reakcji, rodzaj złoża) [5, 16, 17, 78, 79, 97, 98, 100, 110, 150, 168, 217, 218, 234], jak również od właściwości stosowanego katalizatora, tj. kwasowości, [25, 97, 158, 167, 240, 276], struktury porowatej [42, 43, 97, 98, 166, 199, 206], rodzaju i ilości metalu [32, 47].

Badania prowadzone z zastosowaniem różnych surowców wykazały, że ilość koksu powstającego na katalizatorze wzrasta wraz ze zwiększeniem masy molowej surowca i/lub podwyższeniem jego zakresu wrzenia. Szybkiemu zakoksowaniu sprzyja obecność związków azotu oraz asfaltenów [167]. Spośród surowców o podobnej temperaturze wrzenia reaktywność w kierunku powstawania koksu zmienia się następująco: wielopierścieniowe areny > jednopierścieniowe areny > alkeny > *i*-alkany > *n*-alkany. Prostołańcuchowe węglowodory olefinowe uczestniczą w reakcjach prowadzących do powstawania koksu w znacznie większym stopniu niż węglowodory olefinowe o rozgałęzionym łańcuchu [72, 73, 148].

Wpływ struktury porowatej na szybkość zakoksowania był badany głównie na zeolitach [43, 94–98, 110, 165, 166, 248, 276]. Liczne badania wykazały, że reakcje prowadzące do powstawania koksu są reakcjami kształtoselektywnymi. Zarówno szybkość powstawania koksu, jak i jego charakter oraz lokalizacja kontrolowane są przez wymiary komór i kanałów zeolitu. Szybkość koksovania jest większa wtedy, gdy (i) przestrzeń dostępna dla formowania prekursorów koksu jest większa niż ich rozmiary oraz (ii) szybkość dyfuzji prekursorów koksu z porów zeolitu do fazy gazowej jest mała. Jednakże w wąskich porach o średnicy zbliżonej do rozmiaru reagującej cząsteczki już stosunkowo mała ilość koksu może spowodować istotny spadek aktywności.

Pomimo że wpływ struktury porowatej na stopień zakoksowania został wielokrotnie potwierdzony, trudno jednoznacznie określić, co odgrywa większą rolę – struktura porowata, czy kwasowość katalizatorów. Wiadomo, że w początkowych etapach reak-

cji koks w sposób uprzywilejowany tworzy się na centrach kwasowych katalizatora [281, 203]. Szybkość powstawania koksu i jego ilość rośnie wraz ze wzrostem mocy centrów kwasowych i ich gęstością [25, 99, 158, 240]. Według Hopkinsa i wsp. [112] już w początkowych etapach reakcji szybkość zakoksowania zeolitu zależy zarówno od kwasowości, jak i jego struktury mikroporowatej.

W przypadku katalizatorów dwufunkcyjnych szybkość ich zakoksowania zależy również do ilości i rodzaju fazy metalicznej [274]. Małe krystality są bardziej odporne na zakoksowanie, gdyż depozyty węglowe łatwiej osadzają się na płaszczyznach niż na krawędziach i narożach krystalitu [15].

Techniki stosowane w celu scharakteryzowania ilości i natury koksu zostały szeroko opisane w literaturze [86, 95, 98, 262, 270]. Dla określenia reaktywności koksu najczęściej stosowane jest termoprogramowane utlenianie (TPO). Pozwala ono w sposób prosty i powtarzalny oznaczyć ilość, lokalizację oraz skład koksu (stosunek atomowy H/C), jak również badać kinetykę utleniania koksu [29, 62, 133, 149, 178, 195, 226, 228, 232, 233]. Metoda TPO była i jest powszechnie stosowana w badaniach zakoksowanych zeolitów [85, 200] oraz katalizatorów reformingu [68, 76, 86, 87, 168, 173, 214, 224, 225, 231, 263], FCC [24], izomeryzacji [48, 150] oraz hydrowy rafinacji [10, 21, 63, 118, 193, 296].

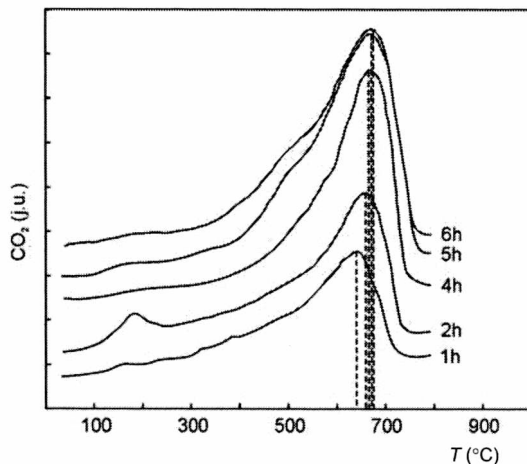
Koks jest najczęściej usuwany przez utlenianie, lecz jeśli proces jest prowadzony w „ostrzych warunkach” (wysoka temperatura, obecność wody), mogą temu towarzyszyć efekty niepożądane, takie jak spiekanie nośnika, utrata fazy aktywnej i inne. Uniemożliwiają one odzyskanie przez katalizator swej początkowej aktywności [77]. Przeto, z ekonomicznego punktu widzenia, ważne są badania mające na celu zdefiniowanie czynników, które wpływają na stopień zakoksowania katalizatora oraz na jego podatność na regenerację.

W tej części pracy autorka badała wpływ składu chemicznego katalizatorów na ich zakoksowanie oraz na charakter koksu (stosunek atomowy H/C), ze szczególnym uwzględnieniem podatności koksu na utlenienie (TPO). W badaniach uwzględniła wpływ czasu pracy katalizatora, ilości zeolitu, stopnia wymiany w zeolicie, ilości i rodzaju metali (nikiel, ruten) oraz metody preparatyki katalizatorów. Badała charakter depozytów węglowych powstałych w wyniku przebiegu reakcji ubocznych podczas oznaczania aktywności katalizatorów z zastosowaniem zarówno *n*-heksanu (*n*-C₆) jak i frakcji oleju napędowego.

Wpływ czasu pracy (1–6 h) katalizatora zawierającego 8% mas. NiO (NiO/ZSM-5+Al₂O₃) na jego zakoksowanie podczas przemiany *n*-C₆ (425 °C) przedstawiono w tabeli 7.1 oraz na rysunku 7.1.

Jak wynika z przebiegu profili TPO, przedłużeniu czasu pracy katalizatora od 1 do 6 h towarzyszy przesunięcie maksimum utleniania koksu ($T_{\max}$) w stronę wyższej temperatury (od 595 do 625 °C). Stwierdzono, że ok. 50% całkowitej ilości depozytów węglowych utworzyło się już po pierwszej godzinie pracy; stopień „uwęglenia” tego koksu był niski (H/C = 1,1). Według danych literaturowych [35, 215, 231] utlenianie

koksu w temperaturze powyżej 500 °C świadczy o jego lokalizacji na centrach kwasowych katalizatora. Po 4 h pracy ilość koksu na katalizatorze zwiększyła się z 6,5 do 13,2% mas., zaś stosunek atomowy H/C w depozycie obniżył się o 0,3. Na profilu TPO pojawiło się „przebiegnięcie” w temperaturze ok. 450 °C, którego występowanie według Dupreza i wsp. [68] jest wynikiem dodatkowego osadzania się depozytów węglowych na centrach kwasowych znajdujących się w sąsiedztwie krystalitów metalu. Wydłużenie czasu pracy katalizatora o następne 2 h nie spowodowało istotnych zmian zarówno w ilości koksu, jak i stopniu jego uwęglania.



Rys. 7.1. Wpływ czasu pracy katalizatora 8%NiO/ZSM-5+Al₂O₃ na podatność koksu na utlenianie (TPO)

Fig. 7.1. Effect of the 8%NiO/ZSM-5+Al₂O₃ catalyst time on stream on the coke oxidability

Tabela 7.1. Wpływ czasu pracy katalizatora 8%NiO/ZSM-5+Al₂O₃ na właściwości depozytów węglowych (TPO)

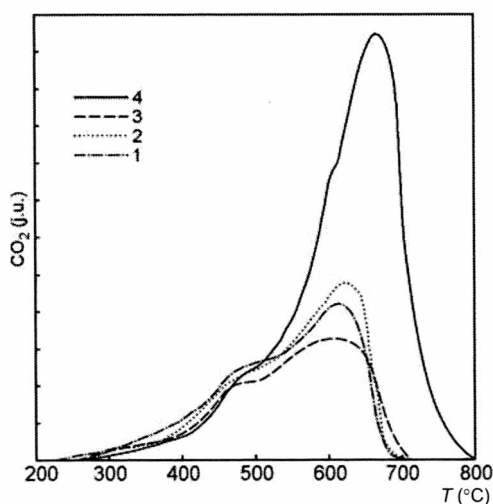
Table 7.1. Effect of the 8%NiO/ZSM-5+Al₂O₃ catalyst time on stream on the properties of carbonaceous deposits (TPO)

Czas pracy katalizatora (h)	$T_{\max}$ (°C)	Stosunek atomowy H/C	Ilość koksu (% mas.)
1	595	1,1	6,5
3	612	0,9	9,5
4	620	0,8	13,2
5	625	0,6	14,0
6	627	0,6	13,9

Badania wpływu ilości zeolitu na zakoksovanie katalizatorów (przemiana *n*-C₆; po 70 h pracy) zawierających 4% mas. NiO (NiO/ZSM-5+Al₂O₃) wykazały, że ilość koksu na katalizatorze zawierającym 20% mas. zeolitu (20-E/4) była najmniejsza, jednak koks ten charakteryzował się największym stosunkiem H/C, wynoszącym 1,9 (tab. 7.2). Stopień uwęglania depozytów na pozostałych katalizatorach był dużo wyższy. Na katalizatorach zawierających do 40% mas. zeolitu, nie obserwowano dużych różnic w ilości osadzanego koksu (3,5–5,2% mas.) natomiast zwiększenie zawarto-

ści zeolitu do 50% mas. spowodowało prawie trzykrotny wzrost ilości depozytu (do 15% mas.).

Jak wynika z przebiegu krzywych TPO, koks osadzony na katalizatorze charakteryzującym się najmniejszym stosunkiem funkcji metalicznej do kwasowej (50-E/4) jest najtrudniejszy do utlenienia. Jego całkowite usunięcie z powierzchni katalizatora wymaga stosowania temperatury o 100 °C wyższej niż z powierzchni pozostałych katalizatorów (rys. 7.2). Biorąc pod uwagę wyniki oznaczeń aktywności badanych katalizatorów (rozdz. 4.1.1) oraz ich zakoksowanie, stwierdzono, że w przypadku katalizatorów zawierających 50% mas. zeolitu ilość NiO powinna być większa niż 4% mas.



Rys. 7.2. Wpływ ilości zeolitu na podatność koksu na utlenianie (TPO) [176]:

20-E/4 ----, 30-E/4 - · - ·, 40-E/4 ·····, 50-E/4 —

Fig. 7.2. Effect of zeolite amount on the coke oxidability [176]:

20-E/4 ----, 30-E/4 - · - ·, 40-E/4 ·····, 50-E/4 —

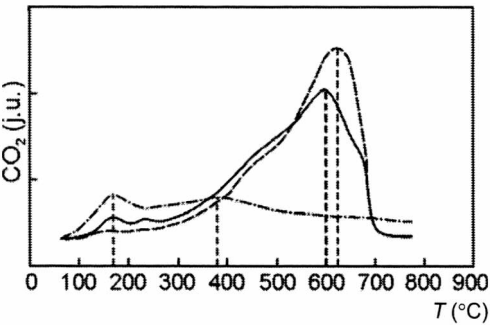
Tabela 7.2. Wpływ ilości zeolitu na charakter depozytów węglowych [176]

Table 7.2. Effect of zeolite amount on the properties of carbonaceous deposits [176]

Kod	Ilość zeolitu, (% mas.)	$T_{\max}$ (°C)	Stosunek atomowy H/C	Ilość koksu (% mas.)
20-E/4	20	610	1,9	3,5
30-E/4	30	615	1,1	4,8
40-E/4	40	625	1,0	5,2
50-E/4	50	670	0,9	15,1

W celu określenia zależności między stopniem wymiany jonowej w zeolicie a zakoksoowaniem katalizatorów badaniom TPO poddano katalizatory (8% mas. NiO, 50% mas. zeolitu) po cyklu oznaczeń aktywności w przemianie n -C₆ (425 °C, 6 h). Niskie zakoksowanie katalizatora zawierającego zeolit ZSM-5 w formie sodowej (0-8/0) wynikało z jego małej aktywności. Stwierdzono, że zwiększenie stopnia wymiany jonowej w zeolicie powoduje zwiększenie ilości koksu z 2,2 do 13,9% mas.

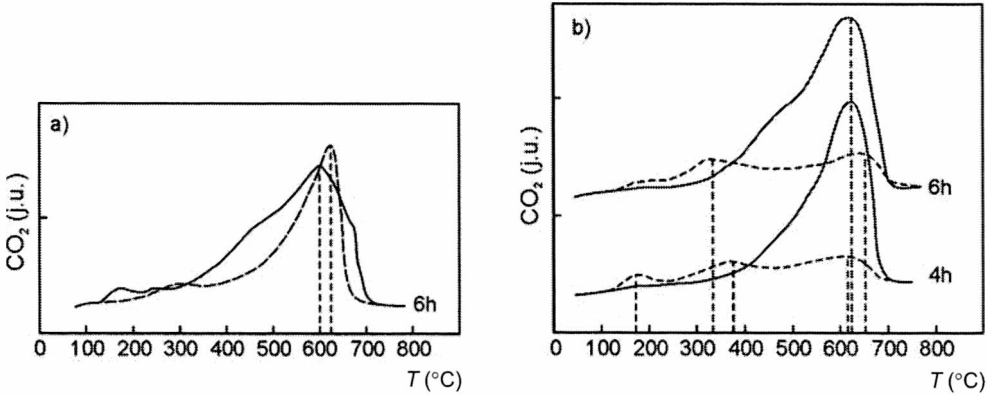
oraz obniżenie stosunku H/C w depozycie węglowym z 2,0 do 0,6 (tab. 7.3). Na profilach TPO obserwuje się przesunięcie $T_{\max}$ w stronę wyższej temperatury, co świadczy o powstawaniu na katalizatorze II(8/0), który charakteryzuje się największą kwasowością, depozytu węglowego o najwyższym stopniu uwęglania (rys. 7.3).



Rys. 7.3. Wpływ stopnia wymiany jonowej w zeolicie w katalizatorach 8%NiO/ZSM-5+Al₂O₃ (1:1) na podatność koksu na utlenianie (TPO). Katalizatory: 0-8/0 ----, I-8/0 —, II-8/0 -.- [177]
Fig. 7.3. Effect of the extent of zeolite ion exchange in 8%NiO/ZSM-5+Al₂O₃ (1:1) catalysts on the coke oxidability. Catalysts: 0-8/0 ----, I-8/0 —, II-8/0 -.- [177]

Tabela 7.3. Wpływ kwasowości katalizatora na charakter depozytów węglowych [177]
Table 7.3. Effect of catalyst acidity on the properties of carbonaceous deposits [177]

Kod	Krotność wymiany jonowej w zeolicie	$T_{\max}$ (°C)	Stosunek atomowy H/C	Ilość koksu (% mas.)
II-8/0	2	627	0,6	13,9
I-8/0	1	600	0,8	13,1
0-8/0	0	385	2,0	2,2



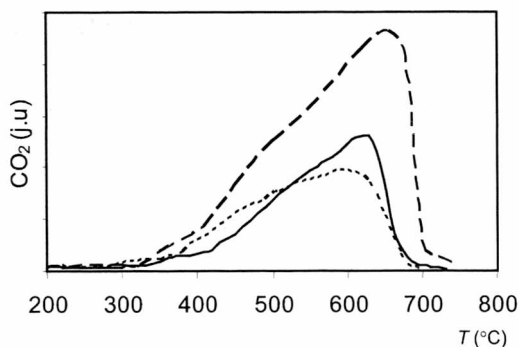
Rys. 7.4. Profile TPO zakokswanych katalizatorów. Wpływ ilości NiO na podatność koksu na utlenianie (TPO). Katalizatory: I-8/0 —, I-12/0 ---- (a); II-8/0 —, II-12/0 ---- (b) [177]
Fig. 7.4. TPO profiles of spent catalysts. Effect of NiO amount on the coke oxidability. Catalysts: I-8/0 —, I-12/0 ---- (a); II-8/0 —, II-12/0 ---- (b) [177]

Zwiększenie zawartości NiO z 8% do 12% mas. spowodowało zmniejszenie ilości koksu (po 6 h pracy) na katalizatorze zawierającym zeolit po jednokrotnej wymianie jonowej (I-8/0 i I-12/0) z ok. 13% do 9%, natomiast na katalizatorze zawierającym zeolit po dwukrotnej wymianie jonowej (II-8/0 i II-12/0) z 13 do 3% mas. (tab. 7.4). Depozyty węglowe osadzone na katalizatorach zawierających 12% mas. NiO, w porównaniu do zawierających 8% mas. NiO, charakteryzowały się wyższym stosunkiem H/C i, jak wynika z przebiegu profili TPO, ich całkowite usunięcie zachodziło w niższej temperaturze (rys. 7.4).

Tabela 7.4. Charakterystyka depozytów węglowych na katalizatorach o różnej zawartości metalu [177]
Table 7.4. Characteristics of carbonaceous deposits on the surfaces of catalysts differing in metal content [177]

Kod	NiO (% mas.)	Czas pracy (h)	$T_{\max}$ (°C)	Stosunek atomowy H/C	Ilość koksu (% mas.)
II-8/0	8	4	620	0,8	13,2
II-12/0	12	4	170, 372, 615	1,8	3,1
II-8/0	8	6	627	0,6	13,9
II-12/0	12	6	170, 330, 665	0,8	3,2
I-8/0	8	6	430, 600, 670	0,8	13,1
I-12/0	12	6	300, 630	1,2	8,7

Badaniom TPO poddano również wytypowane zakoksovane katalizatory, które miały taki sam skład chemiczny, różniły się natomiast sposobem preparatyki, która jak wykazano w rozdziale 4.2.1, istotnie wpływała na właściwości fizykochemiczne katalizatorów. Porównanie profili TPO (rys. 7.5) oraz stopnia zakoksovania katalizatorów (tab. 7.5) zawierających 8% mas. NiO (po cyklu oznaczeń aktywności w przemianie n -C₆) wykazało, że stopień zakoksovania katalizatora A_S/F jest dużo większy niż katalizatorów E/F oraz E_P/F (opis preparatyki i właściwości fizykochemiczne w rozdz. 4.2.1).



Rys. 7.5. Profile TPO katalizatorów:

E/F —, E_P/F ----, A_S/F - -

Fig. 7.5. TPO profiles of spent catalysts:

E/F —, E_P/F ----, A_S/F - -

Tabela 7.5. Wpływ sposobu preparatyki katalizatorów 8%NiO/ZSM-5+Al₂O₃ na ilość i charakter koksu (po cyklu oznaczeń aktywności z zastosowaniem *n*-heksanu)
 Table 7.5. Effect of 8%NiO/ZSM-5+Al₂O₃ preparation method on the amount and properties of carbonaceous deposits (after activity test with *n*-hexane)

Kod	Metoda preparatyki		Charakterystyka koksu		
	Łączenie zeolitu z wodorotlenkiem glinu	Wprowadzanie metalu	Stosunek atomowy H/C	$T_{\max}$ (°C)	Ilość (% mas.)
E/F	E	F	0,65	610	3,0
E _p /F	E _p	F	0,70	620	1,9
A _s /F	A _s	F	0,60	640	6,9

Największy jest też stopień kondensacji koksu na katalizatorze A_s/F; jak wykazują profile TPO, w celu całkowitego usunięcia depozytu konieczna jest temperatura o ok. 100 °C wyższa niż w przypadku pozostałych katalizatorów. Silne zakoksovanie tego katalizatora należy wiązać z dużym udziałem centrów kwasowych, uwalniających amoniak w temperaturze powyżej 450 °C (rozdz. 4.2.1, tab. 4.2.1.3).

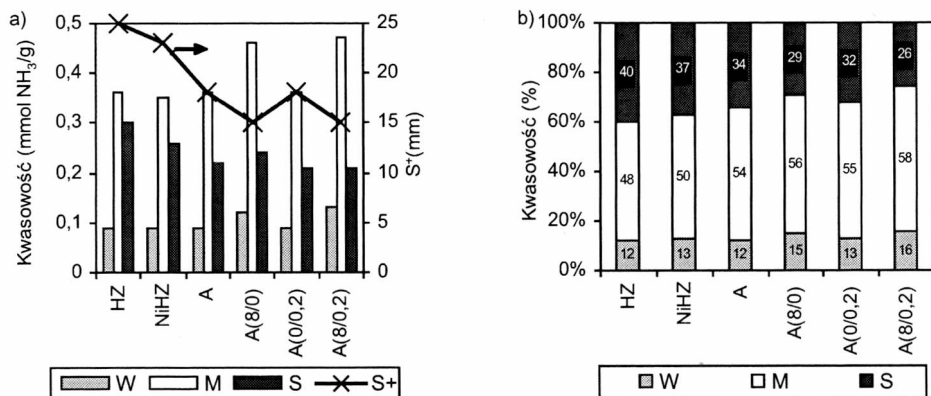
W celu określenia zależności między składem chemicznym, właściwościami fizykochemicznymi katalizatorów a charakterem depozytów węglowych, badaniom TPO poddano wytypowane katalizatory, które „zawęglono” w porównywalnych warunkach, t.j. podczas przemiany *n*-C₆ prowadzonej w zakresie temperatury 200–425 °C (co 25 °C); w każdej temperaturze reakcję prowadzono przez 1 h. Właściwości fizykochemiczne katalizatorów zestawiono w tabeli 7.6 i na rysunku 7.6.

Tabela 7.6. Właściwości fizykochemiczne katalizatorów [191]
 Table 7.6. Physicochemical properties of catalysts [191]

Kod	Skład katalizatora	NiO (% mas.)	RuO ₂ (% mas.)	$V_{H_2}^a$ (cm ³ /g)	S_{BET} (m ² /g)	Objętość porów (cm ³ /g)		Kwasowość (mmol/g)		
								TPD- NH ₃	Py-IR	
						V_C^b	V_{MIK}^c		B	L
HZ	H-ZSM-5	—	—	—	344	0,18	0,080	0,75	0,58	0,10
NiHZ	Ni,H-ZSM-5	1,8	—	—	338	0,17	0,074	0,70	0,48	0,07
A	NiHZ+Al ₂ O ₃	0,9	—	—	310	0,39	0,036	0,67	0,27	0,26
A(8/0)	NiO/NiHZ+Al ₂ O ₃	8,3	—	0,404	269	0,35	0,039	0,82	0,17	0,62
A(0/0,2)	RuO ₂ /NiHZ+Al ₂ O ₃	0,8	0,21	—	295	0,38	0,033	0,66	0,27	0,22
A(8/0,2)	NiO,RuO ₂ /NiHZ+Al ₂ O ₃	8,2	0,19	0,587	244	0,34	0,031	0,81	0,18	0,58

^a Objętość zaadsorbowanego H₂, ^b przy $p/p_0 = 0,99$, ^c metoda t -plot.

Na większości profilów TPO katalizatorów (rys. 7.7) widoczne są charakterystyczne przegięcia krzywych w temperaturze 370 °C i 450 °C. W celu porównania reaktywności koksu pole pod profilem TPO podzielono na trzy obszary temperaturowe.



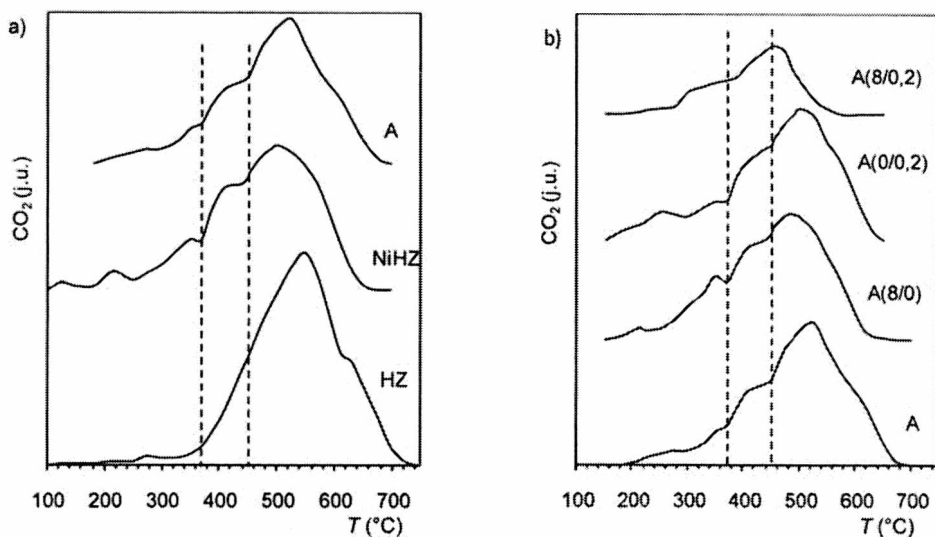
Rys. 7.6. Rozkład mocy centrów kwasowych (TPD-NH₃). Ilość amoniaku uwalnianego w zakresie temperatury 180–300 °C (W), 300–450 °C (M), 450–550 °C (S); wysokość sygnału w 550 °C (S⁺) [191]

Fig. 7.6. Acid site strength distribution (NH₃-TPD). Amount of ammonia desorbed at: 180–300 °C (W), 300–450 °C (M), 450–550 °C (S); height of the peak at 550 °C (S⁺) [191]

we: do 370 °C (S_1), 370–450 °C (S_2) oraz powyżej 450 °C (S_3). Ponieważ utlenianie koksu osadzonego na zeolicie HZ (brak centrów metalicznych) rozpoczęło się w 370 °C, założono, że w przypadku katalizatorów zawierających centra metaliczne w obszarze S_1 utlenieniu ulega koks, którego obecność na katalizatorze można wiązać właśnie z tymi centrami. Tak więc S_1 będzie reprezentować utlenianie najbardziej reaktywnego koksu pokrywającego albo znajdującego się w bezpośrednim sąsiedztwie centrów metalicznych (niewielki stopień spolimeryzowania koksu, wysoki stosunek atomowy H/C). Ten koks ulega utlenieniu jako pierwszy, ponieważ jest bogaty w wodór. Według danych literaturowych [68] pośrednia strefa utleniania (w przypadku badanych katalizatorów obszar S_2) odpowiada wypalaniu koksu o średnim stopniu polimeryzacji, osadzonego na centrach kwasowych katalizatora, ale w sąsiedztwie atomów metalu. Obszar S_3 jest charakterystyczny dla najmniej reaktywnego koksu (najniższy stosunek H/C); pokrywa on centra kwasowe usytuowane na nośniku, znajdujące się w dużej odległości od centrów metalicznych.

Utlennianie koksu powstałego na zeolicie HZ rozpoczyna się w temperaturze 370 °C, kończy zaś w temperaturze 740 °C (rys. 7.7). Na profilu TPO widoczny jest szeroki sygnał z maksimum w 550 °C oraz przegięcie w 630 °C. Koks ten (1,6% mas.) charakteryzuje się niskim H/C; więcej niż 80% depozytu usuwane jest w temperaturze powyżej 450 °C (S_3) (tab. 7.7). Według Guisneta i Magnouxa [98] stosunek atomowy H/C w koksie wynoszący od 0,35 do 0,7 jest charakterystyczny dla ugrupowań poliaromatycznych. Formowaniu poliaromatycznego koksu na HZ sprzyja duża zawartość silnych centrów kwasowych definiowanych jako S oraz S⁺ (tj. uwalniających amoniak w temperaturze powyżej 400 °C) (rys. 7.6) oraz brak funkcji uwodorniającej. Jest to zrozumiałe, ponieważ przy większej liczbie mocnych centrów kwasowych więcej węglowodorów nienasyconych ulega reakcji kondensacji, w wyniku której powstają prekursorzy koksu. Występowanie

przebiegu na profilu TPO w 630 °C jest przypuszczalnie związane z obecnością najsilniejszych centrów kwasowych. Taką interpretację otrzymanych wyników potwierdzają badania Martina i wsp. [173], którzy na profilu TPO, po wprowadzeniu zeolitu β do układu Pt/ Al_2O_3 , stwierdzili pojawienie się dodatkowego wysokotemperaturowego sygnału (w 610 °C). O ile według danych literaturowych panuje zgoda co do tego, że koks w sposób uprzywilejowany formuje się na silnych centrach kwasowych [278], w tym centrach Brønsteda, to zdania na temat roli centrów Lewisa są podzielone. I tak, Cerqueira i wsp. [38], badając zeolit po przemianie *m*-ksylenu, nie zaobserwowali obecności depozytów na centrach Lewisa, pomimo że większość tych centrów stanowiły centra silne. Natomiast Lin i wsp. [155] stwierdzili, że koks powstający podczas hydrotorafinacji frakcji benzynowej (z instalacji krakingu katalitycznego) utworzył się na silnych centrach Lewisa.



Rys. 7.7. Profile TPO zakoksowanych katalizatorów: wpływ wymiany jonowej w zeolicie i wprowadzenia Al_2O_3 (a), wpływ ilości i rodzaju metalu (b) [191]

Fig. 7.7. TPO profiles of spent catalysts: effect of ion-exchange of ZSM-5 and alumina incorporation (a), effect of type and metal content (b) [191]

Wprowadzenie Ni do zeolitu H-ZSM-5 (NiHZ) zmniejszyło zawartość koksu o 0,4% mas. Na profilu TPO zeolitu NiHZ widoczne są niewielkie niskotemperaturowe zakresy utleniania z maksimum w 220 oraz 350 °C, przebieg w 410 °C oraz główny zakres utleniania z maksimum w 500 °C. Depozyty węglowe utworzone na powierzchni NiHZ są bardziej reaktywne niż na HZ. Główny temperaturowy zakres utleniania jest węższy i przesunięty w stronę temperatury niższej o ok. 50 °C. W porównaniu do zeolitu HZ, udział koksu na NiHZ, który ulega utlenieniu do temperatury 450 °C (S_1+S_2 , tab.7.7), jest większy o 20%, a temperatura, w której depozyt zostaje całkowicie usunięty z powierzchni katalizatora, jest o ok. 80 °C niższa. Stosunek H/C

depozytu na NiHZ jest o 0,2 wyższy niż na HZ. Zmiany w reaktywności koksu są związane z jednej strony ze zmniejszeniem udziału silnych centrów kwasowych (rys. 7.6), a z drugiej strony (co wydaje się być ważniejsze) z obecnością centrów metalicznych, które biorą udział w uwodornieniu depozytów, co prowadzi do obniżenia temperatury utlenienia koksu.

Tabela 7.7. Wydajność produktów HBH (węglowodory wyżej wrzące, $T_w > n-C_6$) podczas przemiany *n*-heksanu oraz charakterystyka depozytów węglowych [191]

Table 7.7. Yield of HBH (high boiling hydrocarbons, $T_w > n-C_6$) during *n*-hexane conversion and characteristics of carbonaceous deposits [191]

Kod	Wydajność HBH (% mas.)				T_{max}^a (°C)	Ilość koksu (% mas.)	Stosunek atomowy H/C	Powierzchnia ^b (%)		
	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C				S_1	S_2	S_3
HZ	3,1	14,8	21,6	28,7	550 (630)	1,6	0,7	3	12	85
NiHZ	3,2	16,7	24,2	27,0	500 (220, 350, 410)	1,2	0,9	14	22	64
A	1,5	6,2	12,5	21,7	520 (350, 410)	1,0	0,7	12	19	69
A(8/0)	2,1	6,0	8,0	12,3	480 (350, 410)	0,9	0,8	20	26	54
A(0/0,2)	2,3	4,9	23,4	55,2	500 (250, 400)	0,9	0,9	18	22	60
A(8/0,2)	1,3	0,7	1,5	0,3	460 (300)	0,4	1,2	27	39	34

^a Temperatura, w której na profilach TPO występują maksima lub przegięcia sygnałów. ^b S_1 , S_2 oraz S_3 – udział powierzchni pod profilami TPO, w zakresie temperatury: <370 °C, 370–450 °C oraz > 450 °C.

Ilość koksu osadzonego na nośniku A (NiHZ+Al₂O₃) jest mniejsza o 0,2% mas. w porównaniu do NiHZ. Prawdopodobnie wynika to z mniejszego udziału silnych centrów kwasowych. Depozyty te wyróżniają się również niższym stosunkiem H/C, co jest związane z zmniejszeniem o połowę zarówno liczby atomów niklu, jak i ilości zeolitu w porównywanym katalizatorze. Koks, powstający wewnątrz struktury porowatej zeolitu, charakteryzuje się wyższym stosunkiem H/C niż koks na katalizatorze zawierającym amorficzny nośnik, ponieważ stopień jego kondensacji jest ograniczony przez rozmiar kanałów zeolitu [98].

Po wprowadzeniu 8% mas. NiO do układu NiHZ+Al₂O₃ (katalizator A(8/0)) pomimo większej kwasowości całkowitej tego katalizatora, obserwuje się zarówno zmniejszenie ilości koksu, jak i stopnia jego grafityzacji (wyższy stosunek H/C). Powodem tego jest silna funkcja uwodorniająca oraz dalsze zmniejszenie kwasowości w zakresie silnych centrów kwasowych definiowanych jako S⁺ (tj. uwalniających amoniak w temperaturze powyżej 550 °C) (rys. 7.6a). Podobne zmiany w ilości i reaktywności koksu stwierdzono po wprowadzeniu do układu NiHZ+Al₂O₃ (A) rutenu w ilości 0,2% mas. RuO₂ (katalizator A(0/0,2)). Pomimo istotnych różnic w zawartości metali na katalizatorach A(0/0,2) oraz A(8/0), powodem porównywalnej ilości i reaktywności utworzonego na nich koksu może być większa aktywność uwodorniająca Ru niż Ni oraz mała podatność na redukcję katalizatora A(8/0) (obecność trudnoredukowalnych, katalitycznie nieaktywnych spineli NiAlO₄, rozdz. 4.2.1).

Najniższy stopień zakoksovania (0,4% mas.) stwierdzono w przypadku katalizatora A(8/0,2); depozyt węglowy charakteryzował się najwyższym stosunkiem H/C i uległ całkowitemu utlenieniu w temperaturze poniżej 550 °C (rys. 7.7b). Mniejsze zakoksovanie bimetalicznego katalizatora i wyższy stosunek H/C depozytu (w porównaniu do badanych monofunkcyjnych katalizatorów) może być wyjaśniony następująco: obecność drugiego metalu, promotora (i) zwiększa liczbę centrów, które są aktywne w reakcji uwodornienia lub hydrogenolizy koksu/prekursorów koksu [164], (ii) zwiększa dyspersję podstawowego metalu, przez co ogranicza przebieg reakcji ubocznych, które zachodzą na względnie dużych klasterach metali (efekt geometryczny) [36] oraz (iii) zmniejsza oddziaływanie między atomami metalu podstawowego a zaadsorbowanym węglowodorem w wyniku tworzenia stopu z metalem podstawowym lub silnej z nim interakcji (efekt elektronowy) [32].

Rozważając produkty HBH jako prekursory koksu stwierdzono, że w przypadku katalizatorów niklowych zwiększeniu zawartości tego metalu towarzyszy zmniejszenie wydajności HBH, co koreluje z małą zawartością koksu (tab. 7.7). Na katalizatorze A(0/0,2) ilość koksu jest mała, pomimo wysokiej selektywności tego katalizatora do HBH. Małe zakoksovanie A(0/0,2) jest prawdopodobnie spowodowane przebiegiem reakcji gazyfikacji/hydrogenolizy koksu, która jest katalizowana przez ruten.

Wpływ modyfikacji funkcji uwodorniającej katalizatorów na ilość i właściwości koksu badano również po cyklu pracy z surowcem rzeczywistym, tj. frakcji hydrorafinatu oleju napędowego (HON: $d_{20}^{\circ\text{C}} = 0,845 \text{ g/cm}^3$, $T_M = -2^{\circ}\text{C}$, $S = 25 \text{ ppm}$). Przedmiotem badań były katalizatory Ni oraz RuNi, różniące się ilością i rodzajem metalu (8% i 12% mas. NiO, 0,6–0,9% mas. RuO₂), których aktywność opisano w rozdziale 6 (testy katalityczne: 200–240 °C, 6 MPa, LHSV = 2,5 h⁻¹, 10 h). Wyniki oznaczeń TPO przedstawiono w tabeli 7.8 i na rysunku 7.8.

Tabela 7.8. Wpływ modyfikacji funkcji uwodorniającej katalizatora na charakter depozytów węglowych (HON, 10 h) [190]

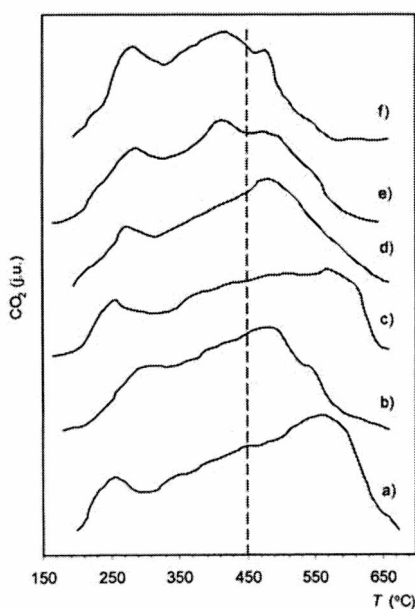
Table 7.8. Effect of metal function modification on the properties of carbonaceous deposits (HON, 10 h) [190]

Kod	$T_{\max \text{ CO}_2}$ (°C)	$S^*_{>450^{\circ}\text{C}}$ (%)	Stosunek atomowy H/C	Ilość koksu (% mas.)
A-8/0	560 (250)	57,6	0,8	9,1
A-12/0	490 (300)	42,4	1,0	6,0
A-0/0,6	570 (250)	53,1	0,5	7,1
A-8/0,6	475 (270)	44,1	1,4	6,3
A-8/0,75	420–500 (270)	34,7	1,6	6,1
A-8/0,9	275, 420, 470	22,1	2,0	5,9

Kod katalizatora: A – x/y; gdzie x oraz y oznaczają założoną w preparatyce ilość odpowiednio NiO oraz RuO₂, metoda A łączenia zeolitu z wodorotlenkiem glinu. *Udział powierzchni pod profilem CO₂ w temperaturze powyżej 450 °C.

Badania pokazały, że ilość koksu na katalizatorze zawierającym 8% mas. NiO (A-8/0) była o 2% mas. większa niż na katalizatorze dotowanym rutenem w ilości 0,6% mas. RuO_2 (A-0/0,6); depozyt ten charakteryzował się wyższym o 0,3 stosunkiem atomowym H/C. Po modyfikacji funkcji uwodorniającej katalizatora A-8/0, poprzez wprowadzenie 0,6% mas. RuO_2 lub dodatkowo 4% mas. NiO, stwierdzono zmniejszenie ilości koksu o 3% mas., przy czym dotowanie katalizatora rutenem (katalizator A(8/0,6)) w znacznie większym stopniu zmieniło charakter depozytu niż dodatkowe wprowadzenie 4% mas. NiO (katalizator A-12/0). Stosunek atomowy H/C koksu na A-8/0,6 był o 0,4 większy niż koksu na katalizatorze A-12/0.

Zwiększenie zawartości RuO_2 z 0,6 do 0,9% mas. w katalizatorach spowodowało niewielkie zmniejszenie ilości koksu (o 0,4% mas.), natomiast dalsze zwiększenie stopnia jego uwodornienia (zwiększenie stosunku atomowego H/C o 0,6). Zmniejszył się również udział koksu, który jest najtrudniejszy do utlenienia ($> 450^\circ\text{C}$). Udział powierzchni pod profilem CO_2 w temperaturze powyżej 450°C ($S_{>450^\circ\text{C}}$) zmienia się następująco: A-8/0 (58%) $>$ A-8/0,6 (44%) $>$ A-8/0,75 (35%) $>$ A-8/0,9 (22%) (tab. 7.8). Przebieg profili TPO (rys. 7.8) udowadnia, że najłatwiejszy do utlenienia jest koks powstały na katalizatorze A-8/0,9; ulega on całkowitemu utlenieniu do temperatury 575°C . Na tym katalizatorze udział najtrudniej usuwalnego koksu ($S_{>450^\circ\text{C}}$) jest prawie dwa razy mniejszy niż na katalizatorze zawierającym 12% mas. NiO (A-12/0).



Rys. 7.8. Profile TPO zakoksowanych katalizatorów: A-8/0 (a), A-12/0 (b), A-0/0,6 (c), A-8/0,6 (d), A-8/0,75 (e), A-8/0,9 (f) (HON, 10 h) [190]

Fig. 7.8. TPO profiles of spent catalysts: A-8/0 (a), A-12/0 (b), A-0/0.6 (c), A-8/0.6 (d), A-8/0.75 (e), A-8/0.9 (f) (HON, 10 h) [190]

Określenie zawartości koksu oraz stosunku H/C w depozytach powstałych na katalizatorach różniących się sposobem preparatyki (8% mas. NiO, 0,9% mas. RuO₂) po badaniach konwersji frakcji hydrotorafinu oleju napędowego (HON, 20 h, 230–240 °C) ukazały, że ilość depozytów na katalizatorze A-8/0,9, tj. otrzymanym metodą łączenia proszków (nikiel wprowadzono dwuetapowo), jest o 1,5% mas. mniejsza niż na katalizatorach E-8/0,9 oraz E₁-8/0,9 tj. preparowanych metodą łączenia odpowiednich past (nikiel wprowadzono odpowiednio: dwuetapowo lub jednoetapowo przed etapem formowania nośnika). Depozyty węglowe utworzone na katalizatorach można pod względem zwiększającego się stosunku atomowego H/C (malejący stopień uwęglenia) uszeregować następująco: E₁-8/0,9 (0,5) < E-8/0,9 (0,7) < A-8/0,9 (0,8). Udział najmniej podatnego na utlenienie koksu ($S_{>450\text{ °C}}$) na A-8/0,9 był o 8–9% mniejszy niż na katalizatorach E-8/0,9 oraz E₁-8/0,9 (tab. 7.9) i – jak wynika z przebiegu profili TPO (rys. 7.9) – ulegał on całkowitemu utlenieniu w temperaturze o ok. 40–60 °C niższej niż koks na pozostałych katalizatorach. Porównując strukturę porowatą katalizatorów świeżych i katalizatorów po teście aktywności (po ekstrakcji CH₂Cl₂) stwierdzono, że po 20 h pracy struktura mikroporowata wszystkich katalizatorów była niedostępna dla cząsteczek N₂, natomiast najmniejsze zmiany S_{BET} i objętości porów zanotowano dla A-8/0,9 (tab. 7.9).

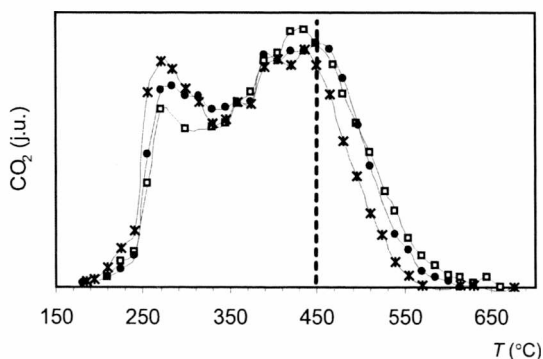
Tabela 7.9. Wpływ sposobu preparatyki katalizatorów RuNi na teksturę zakoksoowanych katalizatorów oraz na charakter depozytów węglowych (HON, 20 h) [190]

Table 7.9. Effect of RuNi catalyst preparation method on the texture of spent catalysts and the properties of carbonaceous deposits (HON, 20 h) [190]

Kod	Metoda preparatyki	Obniżenie S_{BET} (%)	Obniżenie objętości porów (%)		$T_{\text{max CO}_2}$ (°C)	$S_{>450\text{ °C}}^*$ (%)	Stosunek atomowy H/C	Ilość koksu (% mas.)
			V_{C}	V_{MIK}				
A-8/0,9	A/F+I	37,1	8,8	100	270, 430	20,1	0,8	7,1
E ₁ -8/0,9	E/F	55,7	11,4	100	270, 430	29,3	0,5	8,6
E-8/0,9	E/F+I	49,8	10,3	100	270, 450	27,8	0,7	8,5

Kod katalizatora: M – x/y; gdzie M oznacza metodę łączenia zeolitu z wodorotlenkiem glinu oraz wprowadzania niklu, x oraz y oznaczają założoną w preparatyce ilość odpowiednio NiO oraz RuO₂.

*Udział powierzchni pod profilem CO₂ powyżej 450 °C.



Rys. 7.9. Profile TPO katalizatorów: A-8/0,9 (x), E₁-8/0,9 (□), E-8/0,9 (●) [190]

Fig. 7.9. TPO profiles of spent catalysts: A-8/0,9 (x), E₁-8/0,9 (□), E-8/0,9 (●) [190]

Powodem mniejszego zakoksovania katalizatora A-8/0,9 oraz wyższego stopnia uwodornienia powstałych na nim depozytów węglowych, w porównaniu do E-8/0,9 oraz E₁-8/0,9, są silniejsze właściwości uwodorniające tego katalizatora (duża podatność fazy NiO na redukcję – TPR, XPS, wysoka dyspersja metali – chemisorpcja H₂, XRD, bardziej równomierne rozmieszczenie metali na powierzchni katalizatora – SEM; rozdz. 6).

7.1. Podsumowanie

1. Badania depozytów węglowych (koksu) powstałych podczas przemiany *n*-heksanu na zeolitach, katalizatorach niklowych oraz rutenowo-niklowych (nośnik – układ Ni,H-ZSM-5+Al₂O₃), wykonane metodą termoprogramowanego utleniania, pozwoliły na określenie następujących zależności:

- szybkość powstawania koksu jest największa w początkowym okresie pracy katalizatora; wydłużenie czasu pracy powoduje obniżenie stosunku atomowego H/C w depozycie węglowym,

- depozyty węglowe na zeolicie H-ZSM-5 charakteryzują się wysokim stopniem skondensowania struktur aromatycznych; powstawaniu tych struktur sprzyja duża kwasowość zeolitu w zakresie centrów kwasowych uwalniających amoniak w temperaturze powyżej 450 °C. Po wprowadzeniu 1,4% mas. Ni do zeolitu H-ZSM-5 stwierdzono zmniejszenie ilości koksu osadzonego na katalizatorze oraz zwiększenie jego podatności na utlenienie (wysoki stosunek H/C),

- zwiększenie zawartości zeolitu w katalizatorze zawierającym 4% mas. NiO z 40 do 50% mas. spowodowało trzykrotne zwiększenie ilości koksu,

- ilość koksu na katalizatorze zawierającym 8% mas. NiO (nośnik–układ Ni,H-ZSM-5+Al₂O₃ (1:1)) oraz zeolit po jednokrotnej (0,61% mas. Na) i dwukrotnej wymianie jonowej (0,01% mas. Na) jest zbliżona, przy czym koks utworzony na katalizatorze, w składzie którego znajduje się zeolit po dwukrotnej wymianie, z powodu większej kwasowości tego katalizatora (o 0,1 mmol NH₃/g), charakteryzuje się niższym stosunkiem atomowym H/C,

- wprowadzenie do układu Ni,H-ZSM-5+Al₂O₃ niklu w ilości 8% mas. NiO i dalsze jego zwiększenie do 12% mas. powoduje zmniejszenie ilości koksu osadzonego na katalizatorze oraz zwiększenie jego podatności na utlenienie (wysoki stosunek atomowy H/C),

- w wyniku występowania synergetycznego oddziaływania między NiO (8% mas. NiO) oraz RuO₂ (0,2 % mas. RuO₂) ilość depozytów węglowych na bimetalicznym katalizatorze była najmniejsza. Depozyty te charakteryzowały się wysokim stosunkiem H/C i ulegały całkowitemu utlenieniu do temperatury 550 °C.

2. Badania depozytów węglowych powstałych podczas przemiany surowca rzeczywistego (frakcja oleju napędowego) na katalizatorach niklowych oraz rutenowo-niklowych pozwoliły na następujące ustalenia:

- modyfikacja funkcji metalicznej katalizatora niklowego (8% mas. NiO) na drodze wprowadzenia rutenu (0,6% mas. RuO₂) obniża stopień zakoksovania katalizato-

rów. Koks na katalizatorze rutenowo-niklowym (8% mas. NiO, 0,6% mas. RuO₂) jest bardziej uwodorniony i ulega utlenieniu w temperaturze niższej niż koks utworzony na powierzchni katalizatora niklowego zawierającego 12% mas. NiO,

– zwiększenie zawartości RuO₂ z 0,6 do 0,9% mas. w katalizatorach rutenowo-niklowych w niewielkim stopniu wpłynęło na stopień zakoksovania katalizatorów, natomiast spowodowało zwiększenie stopnia jego uwodornienia (zwiększenie stosunku atomowego H/C o 0,6) i prawie dwukrotne zmniejszenie udziału koksu, który jest najtrudniejszy do utlenienia (>450 °C),

– spośród katalizatorów rutenowo-niklowych (8% mas. NiO, 0,9% mas. RuO₂) różniących się sposobem preparatyki, ilość koksu (HON, 20 h, 230–240 °C) na katalizatorze otrzymanym metodą łączenia proszków (nikiel wprowadzono dwuetapowo) była o 1,5% mas. mniejsza niż na pozostałych katalizatorach oraz udział koksu najmniej podatnego na utlenienie (>450 °C) był mniejszy o 8–9%. Właściwości depozytów węglowych są konsekwencją silniejszych właściwości uwodorniających tego katalizatora.

8. Podsumowanie końcowe

Przedstawione w tej monografii badania można podzielić na trzy grupy zagadnień.

Pierwsza z nich obejmuje badania właściwości fizykochemicznych zeolitów, układów dwuskładnikowych ZSM-5+Al₂O₃ oraz katalizatorów niklowych i rutenowo-niklowych w powiązaniu ze składem chemicznym, sposobem ich otrzymywania i aktywnością w reakcji krakingu/selektywnego krakingu węglowodorów parafinowych o łańcuchu normalnym (oraz ich monometylowych izomerów).

1. Wymiana jonowa w zeolicie Na-ZSM-5 na formę wodorową za pomocą HCl, w przeciwieństwie do wymiany z użyciem soli NH₄Cl, prowadzi do zwiększenia kwasowości zeolitu oraz do częściowego zniszczenia struktury mikroporowatej. Wprowadzenie jonów niklu do zeolitu H-ZSM-5 powoduje nieznaczne blokowanie kanałów zeolitu (Ni,H-ZSM-5).

Niezależnie od zastosowanej metody łączenia zeolitu z wodorotlenkiem glinu (mieszanie proszków, łączenie odpowiednich past), nie stwierdzono blokowania kanałów zeolitu przez tlenek glinu. Zastosowanie metody mieszania proszków zeolitu z wodorotlenkiem glinu sprzyja lokowaniu się zeolitu wewnątrz mezoporów tlenku glinu. W nośniku otrzymanym metodą mieszania proszków, na skutek migracji glinu z wodorotlenku/tlenku glinu do zeolitu, więcej glinu występuje w pozycjach sieciowych zeolitu niż w nośniku otrzymanym metodą łączenia past.

Układy dwuskładnikowe Ni,H-ZSM-5+Al₂O₃(1:1) charakteryzują się mniejszą kwasowością Brønsteda (ok. półtora raza), natomiast większą kwasowością Lewisa (ok. trzy razy) niż odpowiednie zeolity. W porównaniu do zeolitów, w układach dwuskładnikowych udział centrów kwasowych Lewisa o średniej mocy (IR, 1615 cm⁻¹) jest większy, a udział mocnych centrów Lewisa jest mniejszy (IR, 1621 cm⁻¹).

2. Wprowadzenie metali (8%, 12% mas. NiO, 0,2% mas RuO₂) do układu Ni,H-ZSM-5+Al₂O₃ (1:1) powoduje zmniejszenie powierzchni właściwej katalizatorów oraz objętości porów (w tym objętości mikroporów), jak również obniżenie stężenia centrów kwasowych Brønsteda przy równoczesnym wzroście stężenia centrów Lewisa.

Wprowadzenie 8% NiO lub 0,2% RuO₂ do Ni,H-ZSM-5+Al₂O₃ zmienia w istotny sposób selektywność katalizatorów. Przy niskich konwersjach *n*-heksanu (do 30%),

obserwuje się obniżenie selektywności katalizatorów do produktów reakcji hydrokrykingu (C_3-C_5), i równoczesne zwiększenie selektywności do produktów reakcji izomeryzacji. Modyfikacja funkcji uwodorniającej katalizatora zawierającego 8% mas. NiO, przez dodatkowe wprowadzenie 4% NiO lub 0,2% mas. RuO_2 , zwiększa aktywność katalizatorów w niskiej temperaturze reakcji. Selektywność tych katalizatorów w reakcji hydrogenolizy do węglowodorów C_1-C_2 jest większa, natomiast w reakcji kringu do węglowodorów C_3-C_5 oraz reakcji dehydrocyklizacji i aromatyzacji jest mniejsza niż pozostałych katalizatorów.

Badania depozytów węglowych powstałych podczas przemiany *n*-heksanu wykazały, że wprowadzeniu do układu Ni,H-ZSM-5+ Al_2O_3 niklu w ilości 8% mas. NiO lub RuO_2 w ilości 0,2% mas. towarzyszy zmniejszenie ilości koksu osadzonego na katalizatorze oraz zwiększenie jego podatności na utlenienie. W wyniku występowania efektu synergetycznego między niklem i rutenem ilość depozytów węglowych na bi-metalicznym katalizatorze (0,2% mas. RuO_2 , 8% mas. NiO) była najmniejsza. Depozyty te charakteryzowały się wysokim stosunkiem H/C i ulegały całkowitemu utlenieniu do temperatury 550 °C.

3. Pomiary aktywności katalizatorów zawierających 2, 4, 8% mas. NiO (nośnik – Ni,H-ZSM-5+ Al_2O_3 (1:1)) w przemianie węglowodorów *n*-parafinowych zawartych we frakcji oleju parafinowego dowiodły, że w celu zmniejszenia w produktach reakcji zawartości węglowodorów aromatycznych konieczne jest zwiększenie zawartości NiO do poziomu wyższego niż 4% mas.

4. Badania wpływu sposobu preparatyki katalizatorów zawierających 8% NiO oraz jako nośnik Ni,H-ZSM-5+ Al_2O_3 (1:1) uwzględniające różne metody łączenia zeolitu z wodorotlenkiem glinu i sposoby wprowadzenia metalu aktywnego na ich właściwości fizykochemiczne pozwoliły ustalić, że:

- oddziaływania metal–nośnik we wszystkich katalizatorach są silne i prowadzą do powstawania trudno redukowalnych tlenków niklu oraz spineli tlenków Ni–Al. Dyspersja niklu wynosiła 0,9–3,7%, a udział Ni^0 na powierzchni katalizatorów nie przekraczał 20% at. (po redukcji w 500 °C),

- w katalizatorach, w których preparatyce nikiel wprowadzano jednoetapowo metodą impregnacji uformowanego i wykalcyowanego nośnika lub dwuetapowo (tj. połowę metalu wprowadzano przed formowaniem katalizatora a połowę наносono metodą impregnacji uformowanego i wykalcyowanego katalizatora) oddziaływania metal–nośnik są nieco słabsze ($D = 2,2-3,7\%$; 11–18% at. Ni^0) niż w katalizatorach, w których preparatyce całą założoną ilość prekursora niklu wprowadzano jednoetapowo przed formowaniem katalizatora ($D = 0,9-2,0\%$, 7–10% at. Ni^0).

Zastosowanie w preparatyce katalizatorów metody impregnacji pozwoliło otrzymać katalizatory o większym stosunku liczby centrów metalicznych do liczby centrów kwasowych niż przy zastosowaniu metody polegającej na jednoetapowym wprowadzeniu prekursora niklu przed formowaniem nośnika.

5. Badania wpływu sposobu preparatyki katalizatorów niklowych (8% mas. NiO) na ich aktywność w przemianie *n*-heksanu wykazały, że:

- ze względu na ograniczenia steryczne wydajność produktów reakcji izomeryzacji nie przekraczała 20% mas.,
- na katalizatorach charakteryzujących się większym stosunkiem liczby centrów metalicznych do liczby centrów kwasowych (n_{Ni_a}/n) i w których preparatyce nikiel wprowadzano dwuetapowo, wydajność produktów izomeryzacji była większa (o ok. 5–10% mas.), natomiast produktów reakcji dehydrocyklizacji i aromatyzacji mniejsza (o ok. 15–30% mas.) niż na katalizatorach o niższym stosunku n_{Ni_a}/n i w których preparatyce nikiel wprowadzano jednoetapowo przed etapem formowania,
- pomimo względnie wysokiego stosunku n_{Ni_a}/n w katalizatorze otrzymanym metodą jednoetapowej impregnacji uformowanego nośnika wydajność produktów izomeryzacji była niska; uprzywilejowane były reakcje odwodornienia i cyklizacji zachodzące na „odizolowanych” centrach metalicznych.

6. Testy na katalizatorach niklowych (8% mas. NiO) z zastosowaniem rzeczywistego surowca, tj. frakcji oleju napędowego (0,13–0,15% mas. siarki), prowadzone po wstępnym nasiarowaniu zredukowanych katalizatorów, pozwoliły na określenie ich aktywności początkowej (która uwzględnia odporność na zatrucie związkami siarki) oraz stabilności. Badania dowiodły, że:

- wpływ sposobu wprowadzenia niklu na aktywność katalizatorów zależy od metody łączenia zeolitu z wodorotlenkiem glinu,
- największą aktywnością początkową oraz stabilnością charakteryzowały się katalizatory otrzymywane metodą:

- łączenia past, w których całą założoną ilość niklu (8% mas. NiO) wprowadzono jednoetapowo (do wodorotlenku glinu) przed formowaniem katalizatora,
- łączenia proszków zeolitu z wodorotlenkiem glinu, w których nikiel wprowadzano dwuetapowo (4% mas. NiO do mieszaniny proszków, 4% mas. NiO przez impregnację uformowanego i wykalcyowanego katalizatora).

Najbardziej aktywne katalizatory charakteryzowały się największą objętością mikroporów oraz największą kwasowością Brønsteda.

W drugiej grupie badań uwagę skoncentrowano na właściwościach uwodorniających katalizatorów niklowych i rutenowo-niklowych zawierających jako nośnik Ni,H-ZSM-5+Al₂O₃(1:1) w powiązaniu ze składem chemicznym, sposobem ich otrzymywania i aktywnością w konwersji węglowodorów aromatycznych, tj. toluenu i 1-metylnaftalenu.

1. Badania właściwości uwodorniających katalizatorów (zawierających 8 oraz 12% mas. NiO oraz zeolit o różnym stopniu wymiany jonowej) w konwersji toluenu (160–320 °C, 3,5 MPa, H₂:CH = 350 Nm³/m³, LHSV = 3 h⁻¹) pozwoliły ustalić, że:

- modyfikacja funkcji uwodorniającej katalizatorów na drodze zwiększenia zawartości NiO z 8 do 12% mas. prowadzi do podwyższenia stopnia przereagowania

toluenu o 35–60%. Udział reakcji ubocznych zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury reakcji i zmniejszeniem w katalizatorach stosunku liczby centrów metalicznych do centrów kwasowych Brønsteda (n_{Ni_a}/n_B),

- zwiększenie stosunku n_{Ni_a}/n_B powoduje zmniejszenie selektywności katalizatora do pochodnych cyklopentanu (PCP), szczególnie w temperaturze reakcji powyżej 200 °C. Na katalizatorach o niskim stosunku n_{Ni_a}/n_B zmiana tego stosunku prowadzi do wyraźnie większych różnic w selektywności do PCP niż na katalizatorach o wysokim stosunku n_{Ni_a}/n_B ,

- w obecności katalizatora rutenowo-niklowego zawierającego 8% mas. NiO i 0,2% mas. RuO₂ stopień przereagowania toluenu, porównywalny do osiągniętego na katalizatorze zawierającym 12% mas. NiO, można uzyskać w temperaturze o 40 stopni niższej,

- stwierdzono występowanie efektu synergetycznego między niklem a rutenem.

2. Badania właściwości uwodorniających katalizatorów w konwersji 1-metylonafталenu ($p = 0,1$ MPa, $T = 200\text{--}260$ °C, $\tau = 0,15\text{--}0,5$ s) doprowadziły do następujących ustaleń:

- sposób obróbki termicznej katalizatorów niklowych (8% mas. NiO) oraz metoda wprowadzania niklu istotnie modyfikują właściwości uwodorniające katalizatorów:

- rozkład azotanu(V) niklu(II) w strumieniu wodoru (500 °C), w porównaniu do rozkładu podczas kalcynacji w powietrzu, wyraźnie podnosi aktywność i stabilność katalizatorów. Powodem tego jest mniejsza migracja niklu do nośnika, co w konsekwencji zmniejsza oddziaływanie Ni–nośnik i zwiększa podatność tlenu niklu na redukcję,

- oddziaływanie Ni–nośnik w katalizatorze otrzymanym metodą impregnacji wodnym roztworem azotanu(V) niklu(II) przy pH równym 1,8 (jony niklu w formie monomerów) są mocniejsze niż w katalizatorze otrzymanym przy pH równym 4,8 (jony niklu w formie tetramerów), ponieważ w pierwszym przypadku jony niklu penetrują nośnik, natomiast w drugim osadzają się głównie na powierzchni zewnętrznej. Będąc konsekwencją silnych oddziaływań gorsza podatność na redukcję katalizatora otrzymanego przy pH równym 1,8 znajduje odbicie w mniejszej aktywności i stabilności tego katalizatora,

- modyfikacja funkcji uwodorniającej katalizatorów zawierających 8% mas. NiO za pomocą rutenu (1,1% mas. RuO₂) osłabia oddziaływanie Ni–nośnik, co prowadzi do zwiększenia podatności NiO na redukcję. Większa aktywność i stabilność katalizatorów rutenowo-niklowych (w porównaniu do katalizatorów niklowych) jest spowodowana nie tylko dużą aktywnością uwodorniającą rutenu, ale również zmianą składu powierzchni katalizatorów, tj. zwiększeniem względnego stężenia atomów niklu na ich powierzchni. Wprowadzenie rutenu do katalizatorów niklowych zmniejsza różnice w aktywności katalizatorów rutenowo-niklowych wynikające z zastosowanej metody wprowadzenia niklu i obróbki termicznej; największe zmiany zachodzą w przypadku najmniej aktywnych katalizatorów,

– badania nad określeniem wpływu rodzaju prekursora rutenu na właściwości fizykochemiczne i aktywność katalizatorów rutenowo-niklowych (1,1% mas. RuO_2 , 8% mas. NiO) wykazały, że spośród zastosowanych prekursorów rutenu: $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6]$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ największą aktywność i stabilność wykazał katalizator, w którego preparatyce zastosowano dodekakarbonyltriruten. Oddziaływania Ru-Ni w katalizatorze preparowanym z użyciem $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ były najsilniejsze. Katalizator ten charakteryzował się najlepszą dyspersją (chemisorpcja H_2) i równomierną dystrybucją rutenu (SEM, TEM), jak również największą podatnością NiO na redukcję (TPR, XPS, TOF-SIMS).

3. Stwierdzono, że podczas uwodornienia toluenu uzyskano o ok. 45% wyższy stopień przereagowania surowca przy mniejszej zawartości rutenu (0,2% mas. RuO_2) niż przy uwodornieniu 1-metylonaftalenu (0,6% mas. RuO_2). Pomijając różnice w gęstości chmury elektronowej π elektronów w cząsteczce toluenu i 1-metylonaftalenu, jest to spowodowane m.in. większą dostępnością centrów kwasowych katalizatora dla cząsteczek toluenu, których wielkość pozwala na penetrację kanałów zeolitu niż dla 1-metylonaftalenu, którego cząsteczki mogą być zaadsorbowane jedynie na centrach kwasowych usytuowanych na powierzchni zewnętrznej kryształów zeolitu.

Trzecia grupa zagadnień dotyczy badania właściwości fizykochemicznych katalizatorów rutenowo-niklowych (nośnik – układ $\text{Ni,H-ZSM-5}+\text{Al}_2\text{O}_3(1:1)$) w powiązaniu ze składem chemicznym, sposobem ich otrzymywania i aktywnością w równoległe przebiegających reakcjach krakingu i uwodornienia. Aktywność katalizatorów badano w hydrokonwersji oleju napędowego (HON: $d_{20^\circ\text{C}} = 0,845 \text{ g/cm}^3$, CFPP = -6°C , $T_M = -2^\circ\text{C}$, S = 25 ppm).

1. Katalizator bimetaliczny rutenowo-niklowy (0,6% mas. RuO_2 , 8% mas. NiO), w porównaniu do katalizatorów monometalicznych zawierających tylko nikiel (8% mas. NiO) lub ruten (0,6% mas. RuO_2), na skutek występowania efektu synergetycznego między tymi metalami, charakteryzuje się dużą aktywnością uwodorniającą. Ilość depozytów węglowych (koks) utworzonych na tym katalizatorze po teście aktywności (HON, 10 h) była mniejsza niż na katalizatorach monometalicznych. Koks ten charakteryzował się znacznie wyższym stopniem uwodornienia (stosunek atomowy H/C większy o 0,6–0,9) i był bardziej podatny na utlenienie.

2. W temperaturze reakcji wynoszącej 240°C zmianie zawartości RuO_2 od 0,6 do 0,9% mas. towarzyszy zwiększenie stopnia odaromatyzowania surowca o 42% oraz równoczesne obniżenie temperatury mętnienia produktów do poniżej założonej wynoszącej -20°C . Taka poprawa aktywności katalitycznej jest rezultatem nie tylko zwiększenia zawartości rutenu w katalizatorze, lecz także wynikiem równoległego zwiększenia podatności NiO na redukcję. Badania katalizatorów po teście aktywności (HON, 10 h) wykazały, że zwiększenie zawartości rutenu nieznacznie wpływa na ilość osadzonego na nich koks, natomiast zmniejsza udział koks, który jest najtrudniejszy do utlenienia. Depozyty węglowe utworzone na katalizatorze o najsilniejszej funkcji

uwodorniającej (8% mas. NiO, 0,9% mas. RuO₂) uległy całkowitemu utlenieniu do temperatury 575 °C.

3. Wpływ modyfikacji właściwości uwodorniających katalizatorów niklowych (8% mas. NiO) przez wprowadzenie 0,9% mas. RuO₂ zależy od sposobu preparatyki katalizatorów niklowych. Największą aktywnością i stabilnością w jednoczesnej konwersji węglowodorów *n*-parafinowych oraz węglowodorów aromatycznych charakteryzował się katalizator rutenowo-niklowy otrzymany przez impregnację prekursorem rutenu katalizatora niklowego, którego preparatyka uwzględniała łączenie proszków zeolitu z wodorotlenkiem glinu oraz wprowadzenie niklu metodą dwuetapową. W optymalnej dla tego katalizatora temperaturze reakcji wynoszącej 240 °C otrzymano w dwóch termodynamicznie przeciwstawnych reakcjach uwodornienia i krakingu produkty o T_M wynoszącej -22 °C i CFPP -24 °C oraz, w porównaniu do surowca, o połowę mniejszą zawartość węglowodorów aromatycznych.

Badania depozytów węglowych dowiodły (HON, 20 h), że ilość koksu na najbardziej aktywnym katalizatorze jest nieco mniejsza niż na pozostałych katalizatorach oraz że utlenianie koksu wysokotemperaturowego (> 450 °C) z powierzchni tego katalizatora zachodzi w temperaturze o ok. 30–60 °C niższej. Takie właściwości koksu wynikają z silniejszych właściwości uwodorniających tego katalizatora (duża podatność fazy NiO na redukcję, wysoka dyspersja metali oraz bardziej równomierne rozmieszczenie metali na powierzchni katalizatora).

Piśmiennictwo cytowane

- [1] ABBOT J., WOJCIECHOWSKI B.W., *Catalytic Cracking and Skeletal Isomerization of n-Hexene on ZSM-5 Zeolite*, Can. J. Chem. Eng., 1985, Vol. 63, 451–461.
- [2] ABOUL-GHEIT A.K., ABOUL-GHEIT N.A.K., *Iridium/H-ZSM-5 zeolite catalyst promoted via hydrochlorination or hydrofluorination for the hydroconversion of cyclohexene*, Appl. Catal. A: Gen., 2006, Vol. 303, 141–151.
- [3] ABOUL-GHEIT A.K., ABOUL-FOTOUH S.M., ABDEL-HAMID S.M., ABOUL-GHEIT N.A.K., *Hydroconversion of cyclohexene using H-ZSM-5 zeolite catalysts promoted via hydrochlorination and/or platinum incorporation*, J. Mol. Catal. A, Chem., 2006, Vol. 245, 167–177.
- [4] ABOUL-GHEIT A.K., AWADALLAH A.E., ABOUL-GHEIT N.A.K., SOLYMAN E.S.A., ABDEL-AATY M.A., *Effect of hydrochlorination and hydrofluorination of Pt/H-ZSM-5 and Pt-Ir/H-ZSM-5 catalysts for n-hexane hydroconversion*, Appl. Catal. A: Gen., 2008, Vol. 334, 304–310.
- [5] AGUAYO A.T., GAYUBO A.G., ORTEGA J.M., OLAZAR M., BILBAO J., *Catalyst deactivation by coking in the MTG process in fixed and fluidized bed reactors*, Catal. Today, 1997, Vol. 37, 239–248.
- [6] AKHMEDOV V.M., AL-KHOWAITER S.H., AKHMEDOV E., SADIKHOV A., *Low temperature hydrocracking of hydrocarbons on Ni-supported catalysts*, Appl. Catal. A, 1999, Vol. 181, 51–61.
- [7] AKHMEDOV V.M., AL-KHOWAITER S.H., *Hydroconversion of hydrocarbons over Ru-containing supported catalysts prepared by metal vapor method*, Appl. Catal. A, 2000, Vol. 197, 201–212.
- [8] AKHMEDOV V.M., AL-KHOWAITER S.H., AL-REFAI J.K., *Hydroconversion of C5–C8 alkanes over Zr-containing supported catalysts prepared by metal vapor method*, Appl. Catal. A: Gen., 2003, Vol. 252, 353–361.
- [9] ALHUMAIZI K.I., AKHMEDOV V.M., AL-ZAHRANI S.M., AL-KHOWAITER S.H., *Low temperature hydrocracking of n-heptane over Ni-supported catalysts: study of global kinetics*, Appl. Catal. A: Gen., 2001, Vol. 219, 131–140.
- [10] AL-DALAMA K., STANISLAUS A., *Comparison between deactivation pattern of catalysts in fixed-bed and ebullating-bed residue hydroprocessing units*, Chem. Eng. J., 2006, Vol. 120, 33–42.
- [11] ALI A., ALI L.I., ABOUL-FOTOUH S.M., ABOUL-GHEIT A.K., *Hydrogenation of aromatics on modified platinum–alumina catalysts*, Appl. Catal. A: Chem., 1998, Vol. 170, 285–296.
- [12] ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ J., GUERRERO-RUIZ A., RODRÍGUEZ-RAMOS I., ARCOYA-MARTIN A., *Modifications of the citral hydrogenation selectivities over Ru/KL-zeolite catalysts induced by the metal precursors*, Catal. Today, 2005, Vol. 107–108, 302–309.
- [13] ARCOYA A., SEOANE X.L., GÓMEZ-SAINERO L.M., *Activity of Pd/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ catalysts in the hydrogenation of o-xylene: Effect of thiophene*, Appl. Surf. Sci., 2003, Vol. 211, 341–351.
- [14] ASSAF E.M., JESUS L.C., ASSAF J.M., *The active phase distribution in Ni/Al₂O₃ catalysts and mathematical modelling of the impregnation process*, Chem. Eng. J., 2003, Vol. 94, 93–98.

- [15] BARBIER J., CARRO G., ZHAG Y., BOURNORICILLE I.P., FRANK P., *Coke formation on platinum-alumina catalyst of wide varying dispersion*, Appl. Catal., 1985, Vol. 13, 245–255.
- [16] BARBIER J., *Deactivation of reforming catalysts by coking – a review*, Appl. Catal., 1986, Vol. 23, 225–243.
- [17] BARBIER J., CHURIN E., MARECOT P., MENEZO J.C., *Deactivation by coking of platinum/alumina catalysts: Effects of operating temperature and pressure*, Appl. Catal. 1988, Vol. 36, 277–285.
- [18] BARRIO V.L., ARIAS P.L., CAMBRA J.F., GÜEMEZ M.B., PAWELEC B., FIERRO J.L.G., *Aromatics hydrogenation on silica–alumina supported palladium–nickel catalysts*, Appl. Catal. A: Gen., 2003, Vol. 242, 17–30.
- [19] BARRIO V.L., ARIAS P.L., CAMBRA J.F., GÜEMEZ M.B., CAMPOS-MARTIN J.M., PAWELEC B., FIERRO J.G.L., *Evaluation of silica-alumina-supported nickel catalysts in dibenzothiophene hydrodesulphurisation*, Appl. Catal. A: Gen., 2003, Vol. 248, 211–225.
- [20] BARRIO V.L., ARIAS P.L., CAMBRA J.F., GÜEMEZ M.B., PAWELEC B., FIERRO J.L.G., *Modification of the Pd/SiO₂–Al₂O₃ catalyst's thioresistance by the addition of a second metal (Pt, Ru, and Ni)*, Catal. Commun., 2004, Vol. 5, 173–178.
- [21] BARTHOLDY J., ZEUTHEN P., MASSOTH F.E., *Temperature-programmed oxidation studies of aged hydroprocessing catalysts*, Appl. Catal. A, 1995, Vol. 129, 33–42.
- [22] BARTHOLOMEW C.H., AGRAWAL P.K., KATZER J.R., *Sulfur poisoning of metals*, Advances in Catalysis, 1982, Vol. 31, 135–242.
- [23] BARTHOLOMEW C.H., *Mechanisms of catalyst deactivation*, Appl. Catal. A:Gen., 2001, Vol. 212, 17–60.
- [24] BAYRAKTAR O., KUGLER E.L., *Temperature-programmed oxidation of equilibrium fluid catalytic cracking catalysts effects of pretreatment on coke formation*, J. Therm. Anal. Cal., 2004, Vol. 75, 989–998.
- [25] BEHRSING T., JAEGER H., SANDERS J.V., *Coke Deposits on H-ZSM-5 Zeolite*, Appl. Catal., 1989, Vol. 54, 289–302.
- [26] BERNAS A., KUMAR N., LAUKKANEN P., VÄYRYNEN J., SALMI T., MURZIN D.YU., *Influence of ruthenium precursor on catalytic activity of Ru/Al₂O₃ catalyst in selective isomerization of linoleic acid*, Appl. Catal. A: Gen., 2004, Vol. 267, 121–133.
- [27] BETANCOURT P., RIVES A., HUBAUT R., SCOTT C.E., GOLDWASSER J., *A study of the ruthenium-alumina system*, Appl. Catal., 1998, Vol. 170, 307–314.
- [28] BHAT Y.S., DAS J., HALGERI A.B., *Effect of extrusion and silylation of ZSM-5 on para selectivity of diethylbenzenes*, Appl. Catal. A: Gen., 1995, Vol. 122, 161–168.
- [29] BHATIA S., BELTRAMINI J., DO D.D., *Temperature programmed analysis and its applications in catalytic systems*, Catal. Today, 1990, Vol. 7, 309–438.
- [30] BIBBY D.M., HOWE R.F., MC LELLAN G.D., *Coke formation in high-silica zeolites*, Appl. Catal., 1992, Vol. 93, 1–34.
- [31] BLOMSMA E., MARTENS J.A., JACOBS P.A., *Mechanisms of heptane isomerization on bifunctional Pd/H-Beta zeolites*, J. Catal., 1996, Vol. 159, 323–331.
- [32] BORGNA A., GARETTO T.F., APESTEGUÍA C.R., *Simultaneous deactivation by coke and sulfur of bimetallic Pt–Re(Ge, Sn)/Al₂O₃ catalysts for n-hexane reforming*, Appl. Catal. A:Gen., 2000, Vol. 197, 11–21.
- [33] CAIRON O., THOMAS K., CHAMBELLAN A., CHEVREAU T., *Acid-catalysed benzene hydro-conversion using various zeolites: Brönsted acidity, hydrogenation and side-reactions*, Appl. Catal. A:Gen., 2003, Vol. 238, 167–183.
- [34] CANIZARES P., DE LUCAS A., DORADO F., DURAN A., ASCENCIO I., *Characterization of Ni and Pd supported on H-mordenite catalysts: Influence of the metal loading method*, Appl. Catal. A: Gen., 1998, Vol. 169, 137–150.

- [35] CARUSO F., JABLONSKI E.L., GRAU J.M., PARERA J.M., *Crystallinity of coke on platinum-rhenium/alumina reforming catalyst during the commercial cycle*, Appl. Catal., 1989, Vol. 51, 195–202.
- [36] CARVALHO L.S., PIECK C.L., RANGEL M.C., FIGOLI N.S., VERA C.R., PARERA J.M., *Tri-metallic naphtha reforming catalysts II. Properties of the acid function and influence of the order of addition of the metallic precursors on Pt-Re-Sn/ γ -Al₂O₃-Cl*, Appl. Catal. A: Gen., 2004, Vol. 269, 105–116.
- [37] CATTENOT M., GEANTET C., GLASSON C., BREYSSE M., *Promoting effect of ruthenium on NiMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts*, Appl. Catal. A: Gen., 2001, Vol. 213, 217–224.
- [38] CERQUEIRA H.S., AYRAULT P., DATKA J., GUISNET M., *Influence of coke on the acid properties of a USHY zeolite*, Micropor. Mesopor. Mater., 2000, Vol. 38, 197–205.
- [39] CERQUEIRA H.S., MAGNOUX P., MARTIN D., GUISNET M., *Coke formation and coke profiles during the transformation of various reactants at 450 °C over USHY zeolite*, Appl. Catal. A: Gen., 2001, Vol. 208, 359–367.
- [40] CERRO-ALARCON M., MAROTO-VALIENTE A., RODRIGUEZ-RAMOS I., GUERRERO-RUIZ A., *Further insights into the Ru nanoparticles–carbon interactions and their role in the catalytic properties*, Carbon, 2005, Vol. 43, 2711–2722.
- [41] CHAO K.J., WU H.C., LEU L.J., *Hydroisomerization of light normal paraffins over series of platinum-loaded mordenite and beta catalysts*, Appl. Catal. A: Gen., 1996, Vol. 143, 223–243.
- [42] CHATTERJEE C., GREENE H.L., PARK Y.J., *Deactivation of metal exchanged zeolite catalysts during exposure to chlorinated hydrocarbons under oxidizing conditions*, Catal. Today, 1992, Vol. 11, 569–596.
- [43] CHEAH K.V., ALEXANDER P., GLADDEN L.F., *Investigation of coking phenomena in zeolite HY using deuterium NMR*, Appl. Catal. A: Gen., 1997, Vol. 148, 387–403.
- [44] CHEN N.Y., GORRING R.L., IRELAND H.R., STEIN T.R., *New process cut pour point of distillates*, Oil and Gas J., 1977, Vol. 75, Nr 23, 165–170.
- [45] CHOU P., VANNICE M.A., *Benzene hydrogenation over supported and unsupported palladium: I. Kinetic behavior*, J. Catal., 1987, Vol. 107, 129–139.
- [46] CHOUDHARY V.R., DEVADAS P., KINAGE A.K., GUISNET M., *Influence of binder on the acidity and performance of H-Gallosilicate (MFI) zeolite in propane aromatization*, Appl. Catal. A: Gen., 1997, Vol. 162, 223–233.
- [47] CHUPIN J., GNEP N.S., LACOMBE S., GUISNET M., *Influence of the metal and of the support on the activity and stability of bifunctional catalysts for toluene hydrogenation*, Appl. Catal. A: Gen., 2001, Vol. 206, 43–56.
- [48] COMELLI R.A., CANAVESE S.A., QUERINI C.A., FIGOLI N.S., *Coke deposition on platinum promoted WO_x-ZrO₂ during n-hexane isomerization*, Appl. Catal. A: Gen., 1999, Vol. 182, 275–283.
- [49] COOPER B.H., DONNIS B.B.L., *Aromatic saturation of distillates: an overview*, Appl. Catal. A: Gen., 1996, Vol. 137, 203–223.
- [50] CORDOBA G., FIERRO J.L.G., LOPEZ-GAONA A., MARTIN N., VINIEGRA M., *Probing Ru-Pd/SiO₂ catalysts by gas phase o-xylene hydrogenation*, J. Mol. Catal. A: Chem., 1995, Vol. 96, 155–161.
- [51] CRISAFULLI C., MAGGIORE R., SCIRE S., GALVAGNO S., *Ru-Cu/SiO₂ catalysts: characterization by FTIR spectroscopy*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1994, Vol. 90, 2809–2813.
- [52] CRISAFULLI C., SCIRE S., MAGGIORE R., MINICO S., GALVAGNO S., *CO₂ reforming of methane over Ni-Ru and Ni-Pd bimetallic catalysts*, Catal. Lett., 1999, Vol. 59, 21–26.
- [53] CRISAFULLI C., SCIRE S., MINICO S., SOLARINO L., *Ni-Ru bimetallic catalysts for the CO₂ reforming of methane*, Appl. Catal. A: Gen., 2002, Vol. 225, 1–9.

- [54] CZERWIŃSKA B., MOSTOWICZ R., MEJSNER J., PIENIAŻEK J., SZTYLLER J., WOSZEK B., MAŁECKI Z., Poland Patent 156 978 (1990), to IChP Warsaw.
- [55] DAI P.S.E., TAYLOR R.J. Jr., PETTY R.H., *Zeolite catalyst for dewaxing hydrocarbon feed stocks*, U.S. 5,391,286 Feb., 21, 1995; Appl. Nov. 3, 1993.
- [56] DEAN J.W., DADYBURJOR D.B., *Activity and coke deposition on a composite acid catalyst and its components*, Ind. Eng. Chem. Res., 1989, Vol. 28, 271–276.
- [57] DEGNAN, T.F. Jr., *Applications of zeolites in petroleum refining*, Topics in Catalysis, 2000, Vol. 13, 349–356.
- [58] DEGNAN T.F., *The implications of the fundamentals of shape selectivity for the development of catalysts for the petroleum and petrochemical industries*, J. Catal., 2003, Vol. 216, 32–46.
- [59] DESSAU R.M., MIDDLESEX N.J., *Shape selective hydrogenation of aromatics over modified non-acidic platinum/ZSM-5 catalysts*, US Patent 5350504, 1994, to Mobil Oil Corporation.
- [60] DING C., WANG X., GUO X., ZHANG S., *Characterization and catalytic alkylation of hydrothermally dealuminated nanoscale ZSM-5 zeolite catalyst*, Catal. Commun., 2007, Vol. 9, 487–493.
- [61] DOESBURG E.B.M., van HOOFF J.H.C., *Preparation of catalyst support and zeolites*, Stud. Surf. Sci. Catal., 1993, Vol. 79, 309–333.
- [62] van DOORN J., VERHEUL R.C.S., SINGOREDJO L., MOULIJN J.A., *Characterization of carbon deposits on alumina supported cobalt and nickel by temperature programmed gasification with O₂, CO₂ and H₂*, Fuel, 1986, Vol. 65, 1385–1385.
- [63] van DOORN J., BARBOLINA H.A.A., MOULIJN J.A., *Temperature-programmed gasification of the coke on spent hydrotreating catalysts with oxygen and hydrogen*, Ind. Eng. Chem. Res., 1992, Vol. 31, 101–107.
- [64] DORADO F., ROMERO R., CAÑIZARES P., *Influence of clay binders on the performance of Pd/HZSM-5 catalysts for the hydroisomerization of n-butane*, Ind. Eng. Chem. Res., 2001, Vol. 40, 3428–3434.
- [65] DORADO F., ROMERO R., CAÑIZARES P., *Hydroisomerization of n-butane over Pd/HZSM-5 and Pd/H β with and without binder*, Appl. Catal. A: Gen., 2002, Vol. 236, 235–243.
- [66] DUCHET J.C., GUILLAUME D., MONNIER A., DUJARDIN C., GILSON J.P., van GESTEL J., SZABO G., NASCIMENTO P., *Isomerization of n-hexane over sulfated zirconia: Influence of hydrogen and platinum*, J. Catal., 2001, Vol. 198, 328–337.
- [67] DUPREZ D., MENDEZ M., *The effect of partial reduction on the thioresistance of Ni/Al₂O₃ catalysts*, Stud. Surf. Sci. Catal., 1987, Vol. 34, 523–534.
- [68] DUPREZ D., HADJ-AISSA M., BARBIER J., *Effect of steam on coking of Pt catalysts*, Appl. Catal., 1989, Vol. 49, 67–74.
- [69] ELICHE-QUESADA D., MÉRIDA-ROBLES J.M., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN E., JIMÉNEZ-LÓPEZ A., *Ru, Os and Ru–Os supported on mesoporous silica doped with zirconium as mild thio-tolerant catalysts in the hydrogenation and hydrogenolysis/ hydrocracking of tetralin*, Appl. Catal. A: Gen., 2005, Vol. 279, 209–221.
- [70] ELICHE-QUESADA D., MÉRIDA-ROBLES J.M., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN E., JIMÉNEZ-LÓPEZ A., *Influence of the incorporation of palladium on Ru/MCM hydrotreating catalysts*, Appl. Catal. B: Environ., 2006, Vol. 65, 118–126.
- [71] FERNANDES L.D., MONTEIRO J.L.F., SOUSA-AGUIAR E.F., MARTINEZ A., CORMA A., *Ethylbenzene hydroisomerization over bifunctional zeolite based catalysts: The influence of framework and extraframework composition and zeolite structure*, J. Catal., 1998, Vol. 177, 363–377.
- [72] FOGASH K.B., HONG Z., KOBE J.M., DUMESIC J.A., *Deactivation of sulfated-zirconia and H-mordenite catalysts during n-butane and isobutane isomerization*, Appl. Catal. A: Gen., 1998, Vol. 172, 107–116.
- [73] FORZATTI P., LETTI L., *Catalyst deactivation*, Catal. Today, 1999, Vol. 52, 165–181.

- [74] FOUGERIT J.M., GNEP N.S., GUINET M., AMIGUES P., DUPLAN J.H., HUGUES F.E., *Effect of binder on the properties of a mordenite catalysts for the selective conversion of the methanol into light olefins*, Stud. Surf. Sci. Catal., 1994, Vol. 84, 1723–1730.
- [75] FROMENT G. F., *Kinetics of the hydroisomerization and hydrocracking of paraffins on a platinum containing bifunctional Y-zeolite*, Catal. Today, 1987, Vol. 1, 455–473.
- [76] FUNG S.C., QUERINI C.A., *A highly sensitive detection method for temperature programmed oxidation of coke deposits: Methanation of CO₂ in the presence of O₂*, J. Catal., 1992, Vol. 138, 240–254.
- [77] FURIMSKY E., MASSOTH F.E., *Regeneration of hydroprocessing catalysts. Introduction*, Catal. Today, 1993, Vol. 17, 537–659.
- [78] FURIMSKY E., *Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing*, Appl. Catal. A: Gen., 1998, Vol. 171, 177–206.
- [79] FURIMSKY E., MASSOTH F.E., *Deactivation of hydroprocessing catalyst*, Catal. Today, 1999, Vol. 52, 381–495.
- [80] GALPERIN L.B., BRADLEY S.A., MEZZA T.M., *Hydroisomerization of n-decane in the presence of sulfur: Effect of metal–acid balance and metal location*, Appl. Catal. A: Gen., 2001, Vol. 219, 79–88.
- [81] GAVRILIDIS A., VARMA A., *Optimal distribution of catalyst in pellets*, Catal. Rev. Sci. Eng., 1993, Vol. 35, 399–456.
- [82] GERVASINI A., *Characterization of the textural properties of metal loaded ZSM-5 zeolites*, Appl. Catal. A: Gen., 1999, Vol. 180, 71–82.
- [83] GEUS J.W., van VEEN J.A.R., *Catalysis. An integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis*, Stud. Surf. Sci. Catal., 1993, Vol. 79, 335–362.
- [84] GIL A., DIAZ A., GANDIA L.M., MONTES M., *Influence of the preparation method and the nature of the support on the stability of nickel catalysts*, Appl. Catal. A: Gen., 1994, Vol. 109, 167–179.
- [85] GOPAL S., SMIRNIOTIS P.G., *Deactivation behavior of bifunctional Pt/H-zeolite catalysts during cyclopentane hydroconversion*, J. Catal., 2002, Vol. 205, 231–243.
- [86] GÓRALSKI J., GRAMS J., LUDOMIRSKA I., PARYJCZAK T., RZEŹNICKA I., *Carbonaceous deposits and their investigations by various techniques*, Wiadomości Chemiczne, 2000, Vol. 54, 591–614.
- [87] GRAU J.M., PARERA J.M., *Deactivation of Pt-Re/Al₂O₃ catalysts with different metallic charge*, Appl. Catal., 1991, Vol. 70, 9–18.
- [88] GRZECOWIAK R.J., MASALSKA A., ROMOTOWSKI T., KOMOREK J., *The role of ion exchange method of Na ZSM-5 zeolite and influence of hydrogenation components on properties and activity of dewaxing catalysts*, Collect. Czech. Chem. Commun., 1992, Vol. 57, 969–977.
- [89] GRZECOWIAK R.J., MASALSKA A., *Zeolite catalysts Ni,H-ZSM-5/Al₂O₃ in ecologically friendly process*, Scientific Papers of the Institute of Chemistry and Technology of Petroleum and Coal of the Wrocław University of Technology, 1994, No. 52, 147–152.
- [90] GRZECOWIAK R.J., MASALSKA A., *Influence of heteropoly acid and USY zeolite on activity of ZSM-5 containing catalysts*, Scientific Papers of the Institute of Chemistry and Technology of Petroleum and Coal of the Wrocław University of Technology, 2002, No. 57, 343–348.
- [91] GRZECOWIAK R.J., MASALSKA A., GRZECOWIAK J., *Katalizatory dla procesu katalitycznego odparafinowania*, Materiały I Kongresu Technologii Chemicznej, p. 462, 19–22 września, 1994, Wydawnictwo Politechniki Szczecińskiej, Szczecin, 1995, 462–465.
- [92] GRZECOWIAK R. J., MASALSKA A., GRZECOWIAK J., *Z badań nad opracowaniem katalizatora dla procesu katalitycznego odparafinowania olejów napędowych*, Przem. Chem., 1996, Vol. 75, Nr 8, 295–298.
- [93] GRZECOWIAK R.J., MASALSKA A., KĘPIŃSKI L., RYNKOWSKI J., *Deactivation studies on Ni,H-ZSM-5 containing catalysts: Effect of nickel incorporation*, Stud. Surf. Sci. Catal., 1997, Vol. 111, 681–686.

- [94] GUISNET M., ALVAREZ F., GIANETTA G., PEROT G., *Hydroisomerization and hydrocracking of n-heptane on PtH zeolites. Effect of the porosity and of the distribution of metallic and acid sites*, Catal. Today, 1987, Vol. 1, 415–433.
- [95] GUISNET M., MAGNOUX P., *Coking and deactivation of zeolites: Influence of the pore structure*, Appl. Catal., 1989, Vol. 54, 1–27.
- [96] GUISNET M., MAGNOUX P., *Fundamental description of deactivation and regeneration of acid zeolites*, Stud. Surf. Sci. Catal., 1994, Vol. 88, 53–68.
- [97] GUISNET M., MAGNOUX P., *Deactivation by coking of zeolite catalyst. Prevention of deactivation. Optimal condition for regeneration*, Catal. Today, 1997, Vol. 36, 477–483.
- [98] GUISNET M., MAGNOUX P., *Organic chemistry of coke formation*, Appl. Catal. A: Gen., 2001, Vol. 212, 83–96.
- [99] GUISNET M., COSTA L., RIBEIRO F.R., *Prevention of zeolite deactivation by coking*, J. Mol. Catal. A: Chem., 2009, Vol. 305, 69–83.
- [100] HADJILOIZOV G.C., BUTT J.B., DRANOFF J.S., *Piperidine hydrogenolysis on a commercial hydrocracking catalyst: II. The effects of initial piperidine concentration, temperature, catalyst presulfidation, and hydrogen partial pressure on catalyst activity, deactivation, and coke formation*, J. Catal., 1992, Vol. 135, 27–44.
- [101] HAGEN A., SCHNEIDER E., KLEINERT A., ROESSNER F., *Modification of acid supports by solid-state redox reaction: Part I. Preparation and characterization*, J. Catal., 2004, Vol. 222, 227–237.
- [102] HAGEN A., SCHNEIDER E., BENTER M., KROGH A., KLEINERT A., ROESSNER F., *Modification of acid supports by solid-state redox reaction: Part II. Acid and catalytic properties*, J. Catal., 2004, Vol. 226, 171–182.
- [103] HARGROVE J.D., ELKES G.J., RICHARDSON A.H., *New dewaxing process in operations*, Oil and Gas J., 1979, Vol. 77, 103–105.
- [104] HARTMANN M., BISHOF C., LUAN Z., KEVAN L., *Preparation and characterization of ruthenium clusters on mesoporous supports*, Micropor. Mesopor. Mater., 2001, Vol. 44–45, 385–394.
- [105] HARVEY T.G., PRATT K.C., *The effect of ruthenium loading on Ru-zeolite/NiMo HDN catalysts*, Appl. Catal. A: Gen., 1996, Vol. 146, 317–321.
- [106] HELTON T.E., DEGNAN T.F. JR, MAZZONE D.N., Mc GUINNESS M.P., HILBERT T.L., DOUGHERTY R.C., *Catalytic hydroprocessing a good alternative to solvent processing*, Oil and Gas J., 1998, Vol. 96, Nr 29, 58–63.
- [107] HERACLEOUS E., LEE A.F., WILSON K., LEMONIDOU A.A., *Investigation of Ni-based alumina-supported catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: structural characterization and reactivity studies*, J. Catal., 2005, Vol. 231, 159–171.
- [108] HOANG D.L., BERNDT H., MIESSNER H., SCHREIER E., VÖLTER J., LIESKE H., *Nickel modified H-ZSM-5 catalysts*, Appl. Catal. A: Gen., 1994, Vol. 114, 295–311.
- [109] HOFFER B.W., LANGEVELD A.D., JANSSENS J.-P., BONNÉ R.L.C., LOK C.M., MOULIJN J.A., *Stability of highly dispersed Ni/Al₂O₃ catalysts: Effects of pretreatment*, J. Catal., 2000, Vol. 192, 432–440.
- [110] HOLMES S.M., GARFORTH A., MAUNDERS B., DWYER J., *A solvent extraction method to study the location and concentration of coke formed on zeolite catalysts*, Appl. Catal. A: Gen., 1997, Vol. 151, 355–372.
- [111] HOMAN FREE H.W., SCHOCKAERT T., SONNEMANS I.W.M., *The Akzo-Fina cold flow improvement process*, Fuel Process. Technol., 1993, Vol. 35, 111–117.
- [112] HOPKINS P.D., MILLER J.T., MEYERS B.L., RAY G.J., ROGINSKI R.T., KUEHNE M.A., KUNG H.H., *Acidity and cracking activity changes during coke deactivation of ultrastable Y zeolite*, Appl. Catal. A: Gen., 1996, Vol. 136, 29–48.

- [113] HOUZVICKA J., HANSILDAAR S., NIENHUIS J.G., PONEC V., *The role of deposits in butene isomerisation*, Appl. Catal. A: Gen., 1999, Vol. 176, 83–89.
- [114] HUANG T.C., KANG B.C., *Kinetic study of naphthalene hydrogenation over Pt/Al₂O₃ catalyst*, Ind. Eng. Chem. Res., 1995, Vol. 34, 1140–1148.
- [115] HUYBRECHTS W., THYBAUT J.W., DE WAELE B.R., VANBUTSELE G., HOUTHOOFT K.J., BERTINCHAMPS F., DENAYER J.F.M., GAIGNEAUX E.M., MARIN G.B., BARON G.V., JACOBS P.A., MARTENS J.A., *Bifunctional catalytic isomerization of decane over MTT-type aluminosilicate zeolite crystals with siliceous rim*, J. Catal., 2006, Vol. 239, 451–459.
- [116] INUI T., SUZUKI T., INOUE M., MURAKAMI Y., TAKEGAMI Y., *Relation between acidic properties of ZSM-5 and catalyst performance of methanol conversion to gasoline, Structure and reactivity of modified zeolites*, Stud. Surf. Sci. Catal., 1984, Vol. 18, 201–208.
- [117] IRELAND H.R., REDINI C., RAFF A.S., FAVA L., *Distillate dewaxing in operation*, Hydrocar. Proc., 1979, Vol. 58, Nr 5, 119–122.
- [118] ISAZA M.N., PACHON Z., KAFAROV V., RESASCO D.E., *Deactivation of Ni–Mo/Al₂O₃ catalysts aged in a commercial reactor during the hydrotreating of deasphalted vacuum residuum*, Appl. Catal. A: Gen., 2000, Vol. 199, 263–273.
- [119] ISHIHARA A., QIAN E.W., FINAHARI I.N., SUTRISNA I.P., KABE T., *Addition effect of ruthenium on nickel steam reforming catalysts*, Fuel, 2005, Vol. 84, 1462–1468.
- [120] JACOBS P.A., MARTENS J.A., *Introduction to acid catalysis with zeolites in hydrocarbon reactions*, Stud. Surf. Sci. Catal., 1991, Vol. 58, 445–496.
- [121] JACOBSEN C.J.H., MADSEN C., JANSSENS T.V.W., JAKOBSEN H.J., SKIBSTED J., *Zeolites by confined space synthesis – characterization of the acid sites in nanosized ZSM-5 by ammonia desorption and ²⁷Al/²⁹Si-MAS NMR spectroscopy*, Micropor. Mesopor. Mater., 2000, Vol. 39, 393–401.
- [122] JACONO M.L., SCHHIAVELLO M., CIMINO A., *Structural, magnetic, and optical properties of nickel oxide supported on η- and γ-aluminas*, J. Phys. Chem., 1971, Vol. 75, 1044–1050.
- [123] JACQUIN M., JONES D.J., ROZIERE J., ALBERTAZZI S., VACCARI A., LENARDA M., STORARO L., GANZERLA R., *Novel supported Rh, Pt, Ir and Ru mesoporous aluminosilicates as catalysts for the hydrogenation of naphthalene*, Appl. Catal. A: Gen., 2003, Vol. 251, 131–141.
- [124] JENTYS A., LUGSTEIN A., VINEK H., *Characterization of metallic species on Ni- and Co-containing ZSM-5 catalysts – reduction behavior and catalytic properties*, Zeolites, 1997, Vol. 18, 391–397.
- [125] JIMÉNEZ C., ROMERO F.J., ROLDÁN R., MARINAS J.M., GÓMEZ J.P., *Hydroisomerization of a hydrocarbon feed containing n-hexane, n-heptane and cyclohexane on zeolite-supported platinum catalysts*, Appl. Catal. A: Gen., 2003, Vol. 249, 175–185.
- [126] JOLLY S., SAUSSEY J., BETTAHAR M.M., LAVALLEY J.C., BENAZZI E., *Reaction mechanisms and kinetics in n-hexane cracking over zeolites*, Appl. Catal. A: Gen., 1997, Vol. 156, 71–96.
- [127] JÓZWIAK W.K., NOWOSIELSKA M., RYNKOWSKI J., *Reforming of methane with carbon dioxide over supported bimetallic catalysts containing Ni and noble metal: I. Characterization and activity of SiO₂ supported Ni–Rh catalysts*, Appl. Catal. A: Gen., 2005, Vol. 280, 233–244.
- [128] KARGE H.G., BOLDINGH E.P., *Spectroscopic investigations on deactivation of zeolite catalysts during reactions of olefins*, Catal. Today, 1988, Vol. 3, 379–386.
- [129] KASTURE M.W., NIPHADKAR P.S., BOKADE V.V., JOSHI P.N., *On the catalytic performance in isopropylation of benzene over H/β zeolite catalysts: Influence of binder*, Catal. Commun., 2007, Vol. 8, 1003–1008.
- [130] KE J.A., WANG I., *Elucidation of the role of potassium fluoride in the chemical and physical nature of ZSM-5 zeolite*, Mater. Chem. Phys., 2001, Vol. 68, 157–165.
- [131] KEANE M.A., *The hydrogenation of o-, m-, and p-xylene over Ni/SiO₂*, J. Catal. 1997, Vol. 166, 347–355.

- [132] KEANE M.A., PATTERSON P.M., *The role of hydrogen partial pressure in the gas-phase hydrogenation of aromatics over supported nickel*, Ind. Eng. Chem. Res., 1999, Vol. 38, 1295–1305.
- [133] KESKITALO T.J., LIPIÄINEN K.J.T., KRAUSE A.O.I., *Modelling of carbon and hydrogen oxidation kinetics of a coked ferrierite catalyst*, Chem. Eng. J., 2006, Vol. 120, 63–71.
- [134] KHARAT A.N., PENDLETON P., BADALYAN A., ABEDINI M., AMINI M.M., *Decomposition of nickel formate on sol–gel alumina and characterization of product by X-ray photoelectron and TOF-SIMS Spectroscopies*, J. Catal., 2002, Vol. 205, 7–15.
- [135] KINGER G., LUGSTEIN A., SWAGERA R., EBEL M., JENTYS A., VINEK H., *Comparison of impregnation, liquid- and solid-state ion exchange procedures for the incorporation of nickel in HMF1, HMOR and HBEA: Activity and selectivity in n-nonane hydroconversion*, Micropor. Mesopor. Mater., 2000, Vol. 39, 307–317.
- [136] KIRUMAKKI S.R., SHPEIZER B.G., SAGAR G.V., CHARY K.V.R., CLEARFIELD A., *Hydrogenation of naphthalene over NiO/SiO₂–Al₂O₃ catalysts: Structure–activity correlation*, J. Catal., 2006, Vol. 242, 319–331.
- [137] KLUG H.P., ALEXANDER L.E., *X-ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York (1974), 661.
- [138] KOTANIGAWA T., YAMAMOTO M., YOSHIDA T., *Selective nuclear hydrogenation of naphthalene, anthracene and coal-derived oil over Ru supported on mixed oxide*, Appl. Catal. A: Gen., 1997, Vol. 164, 323–332.
- [139] KOUGIONAS V., CATTENOT M., ZOTIN J.L., PORTEFAIX J.L., BREYSSE M., *Enhancement of the catalytic properties of NiMo and CoMo alumina-supported sulfide catalysts by addition of ruthenium sulfide dispersed in Y zeolite*, Appl. Catal. A: Gen., 1995, Vol. 124, 153–164.
- [140] KOUSSATHANA M., VAMVOUKA D., ECONOMOU H., VERYKIOS X., *Slurry-phase hydrogenation of aromatic compounds over supported noble metal catalysts*, Appl. Catal., 1991, Vol. 77, 283–301.
- [141] KOUSSATHANA M., VAMVOUKA D., TSAPATSIS M., VERYKIOS X., *Hydrogenation of aromatic compounds over noble metals dispersed on doped titania carriers*, Appl. Catal. A: Gen., 1992, Vol. 80, 99–113.
- [142] KRIZ F., SHIMADA H., YOSHIMURA Y., MATSUBAYASHI N., NISHIJIMA A., *Nickel-containing catalysts for hydroprocessing of aromatic oils*, Fuel, 1995, Vol. 74, 1852–1857.
- [143] KUKLINSKII A.YA., PUSHKINA R.A., *A study of the structure of saturated hydrocarbons of oils, petroleum products and organic rock matter from infrared absorption spectra*, Neftekhimiya, 1980, No. 20, 3, 346–353.
- [144] LEDERHOS C.R., L'ARGIENTIERE P.C., COLOMA-PASCUAL F., FIGOLI N.S., *A study about the effect of the temperature of hydrogen treatment on the properties of Ru/Al₂O₃ and Ru/C and their catalytic behavior during 1-heptyne semi-hydrogenation*, Catal. Lett., 2006, Vol. 110, 23–28.
- [145] LEE M.H., CHENG C.F., HEINE V., KLINOWSKI J., *Distribution of tetrahedral and octahedral Al sites in gamma alumina*, Chem. Phys. Lett., 1997, Vol. 265, 673–676.
- [146] LEKHAL A., GLASSER B.J., KHINAST J.G., *Influence of pH and ionic strength on the metal profile of impregnation catalysts*, Chem. Eng. Sci., 2004, Vol. 59, 1063–1077.
- [147] LI C.H., CHEN Y.W., *Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts*, Thermochemica Acta, 1995, Vol. 256, 457–465.
- [148] LI B., GONZALEZ R.D., *The effect of coke deposition on the deactivation of sulfated zirconia catalysts*, Appl. Catal. A: Gen., 1998, Vol. 174, 109–119.
- [149] LI C., MINH C.L., BROWN T.C., *Kinetics of CO and CO₂ evolution during the temperature-programmed oxidation of coke deposited on cracking catalysts*, J. Catal., 1998, Vol. 178, 275–283.
- [150] LI C.L., NOVARO O., MUNOZ E., BOLDU J.L., BOKHIMI X., WANG J.A., LOPEZ T., GOMEZ R., *Coke deactivation of Pd/H-mordenite catalysts used for C5/C6 hydroisomerization*, Appl. Catal. A, 2000, Vol. 199, 211–220.

- [151] LI G., HU L., HILL J.M., *Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and co-precipitation*, Appl. Catal. A: Gen., 2006, Vol. 301, 16–24.
- [152] LI F., YI X., FANG W., *Effect of organic nickel precursor on the reduction performance and hydrogenation activity of Ni/Al₂O₃ catalysts*, Catal. Lett., 2009, Vol. 130, 335–340.
- [153] LIAW S.J., LIN R., RAJE A., DAVIS B.H., *Hydrotreatment of coal-derived naphtha. Properties of zeolite-supported Ru sulfide catalysts*, Appl. Catal. A: Gen., 1997, Vol. 151, 423–435.
- [154] LIN S.D., VANNICE M.A., *Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons over Supported Pt Catalysts*, J. Catal., 1993, Vol. 143, 554–562.
- [155] LIN X., FAN Y., SHI G., LIU H., XIAOJUN B., *Coking and deactivation behavior of HZSM-5 zeolite-based FCC gasoline hydro-upgrading catalyst*, Energy and Fuels, 2007, Vol. 21, 2517–2524.
- [156] LONG-XIANG T., FENG-MEI Z., LU-BIN Z., *XPS study of nickel deposited on USY zeolites*, React. Kinet. Catal. Lett., 1996, Vol. 57, 99–104.
- [157] LOPEZ T., BOSCH P., ASOMOZA M., GOMEZ R., *Ru/SiO₂-impregnated and sol-gel-prepared catalysts: synthesis, characterization, and catalytic properties*, J. Catal., 1992, Vol. 133, 247–259.
- [158] De LUCAS A., CANIZARES P., DURAN A., CARRERO A., *Coke formation, location, nature and regeneration on dealuminated HZSM-5 type zeolites*, Appl. Catal. A: Gen., 1997, Vol. 156, 299–317.
- [159] De LUCAS A., VALVERDE J.L., SANCHEZ P., DORADO F., RAMOS M.J., *Influence of the binder on the n-octane hydroisomerization over palladium-containing zeolite catalysts*, Ind. Eng. Chem. Res., 2004, Vol. 43, 8217–8225.
- [160] De LUCAS A., VALVERDE J.L., DORADO F., ROMERO A., ASECIO I., *Influence of the ion exchanged metal (Cu, Co, Ni and Mn) on the selective catalytic reduction of NO_x over mordenite and ZSM-5*, J. Mol. Catal. A: Chem., 2005, Vol. 225, 47–58.
- [161] De LUCAS A., RAMOS M.J., DORADO F., SANCHEZ P., VALVERDE J.L., *Influence of the Si/Al ratio in the hydroisomerization of n-octane over platinum and palladium beta zeolite-based catalysts with or without binder*, Appl. Catal. A: Gen., 2005, Vol. 289, 205–213.
- [162] De LUCAS A., VALVERDE J.L., SANCHEZ P., DORADO F., RAMOS M.J., *Hydroisomerization of n-octane over platinum catalysts with or without binder*, Appl. Catal. A: Gen., 2005, Vol. 282, 15–24.
- [163] LUGSTEIN A., JENTYS A., VINEK H., *Hydroisomerization and cracking of n-octane and C₈ isomers on Ni-containing zeolites*, Appl. Catal. A: Gen., 1999, Vol. 176, 119–128.
- [164] MACLEOD N., FRYER J.R., STIRLING D., WEBB G., *Deactivation of bi- and multimetallic reforming catalysts: influence of alloy formation on catalyst activity*, Catal. Today, 1998, Vol. 46, 37–54.
- [165] MAGNOUX P., CARTRAUD P., MIGNARD S., GUINET M., *Coking, aging, and regeneration of zeolites: III. Comparison of the deactivation modes of H-mordenite, HZSM-5, and HY during n-heptane cracking*, J. Catal., 1987, Vol. 106, 242–250.
- [166] MAGNOUX P., CANAFF C., MACHADO F., GUINET M., *Coking, aging, and regeneration of zeolites XIII: Composition of the carbonaceous compounds responsible for the deactivation of a USHY zeolite during toluene disproportionation*, J. Catal., 1992, Vol. 134, 286–298.
- [167] MARAFI M., STANISLAUS A., *Influence of catalyst acidity and feedstock quality on hydrotreating catalyst deactivation by coke deposition*, Petroleum Science and Technology, 2001, Vol. 19, 697–710.
- [168] MARÉCOT P., AKHACHANE A., MICHEAUD C., BARBIER J., *Deactivation by coking of supported palladium catalysts. Effect of time and temperature*, Appl. Catal. A: Gen., 1998, Vol. 169, 189–196.
- [169] MAROTO-VALIENTE A., CERRO-ALARCÓN M., GUERRERO-RUIZ A., RODRÍGUEZ-RAMOS I., *Effect of the metal precursor on the surface site distribution of Al₂O₃-supported Ru catalysts: catalytic effects on the n-butane/H₂ test*, Appl. Catal. A: Gen., 2005, Vol. 283, 23–32.

- [170] MARTENS J.A., JACOBS P.A., WEITKAMP J., *Attempts to rationalize the distribution of hydrocracked products. II. Relative rates of primary hydrocracking modes of long chain paraffins in open zeolites*, Appl. Catal., 1986, Vol. 20, 283–303.
- [171] MARTENS J.A., JACOBS P.A., WEITKAMP J., *Attempts to rationalize the distribution of hydrocracked products. I. Qualitative description of the primary hydrocracking modes of long chain paraffins in open zeolites*, Appl. Catal., 1986, Vol. 20, 239–281.
- [172] MARTENS J.A., TIELEN M., JACOBS P.A., *Attempts to rationalize the distribution of hydrocracked products. III. Mechanistic aspects of isomerization and hydrocracking of branched alkanes on ideal bifunctional large-pore zeolite catalysts*, Catal. Today, 1987, Vol. 1, 435–453.
- [173] MARTIN N., VINIEGRA M., LIMA E., ESPINOSA G., *Coke characterization on Pt/Al₂O₃- β -zeolite reforming catalysts*, Ind. Eng. Chem. Res., 2004, Vol. 43, 1206–1210.
- [174] MARTINS A., SILVA J.M., BLANCHARD J., MASSIANI P., BREYSSE M., RIBEIRO F.R., RIBEIRO M.F., *Transformation of n-hexane on PtAl/MCM-41 and PtAl/SBA-15*, React. Kinet. Catal. Lett., 2004, Vol. 82, 139–147.
- [175] MASALSKA A., GRZECOWIAK R.J., *Effect of acidic properties of ZSM-5 containing catalysts on cracking of n-hexane*, Proc. 7th Int. Sym. Heterogeneous Catalysts, Burgas, Bulgarian 1991, part 1, 319–324.
- [176] MASALSKA A., GRZECOWIAK R.J., *Coke deposits on Ni,H-ZSM-5 containing catalysts*, Proc. 36th Int. Conf. Petrol., Bratislava, Slovakia, 1993, 263–270.
- [177] MASALSKA A., GRZECOWIAK R.J., *Deactivation studies on Ni,H-ZSM-5 containing catalysts. I. Effect of chemical composition*, Stud. Surf. Sci. Catal., 1994, Vol. 88, 561–566.
- [178] MASALSKA A., GRZECOWIAK R.J., *Charakteryzowanie techniką TPO depozytów węglowych osadzonych na katalizatorach*, Przem. Chem., 1996, Vol. 75, nr 10, 382–384.
- [179] MASALSKA A., *Some aspects of the preparation and catalytic activity of Ni,H-ZSM-5 containing catalysts*, Praca przedstawiona na EuropaCat-VI, Innsbruck, Austria, 2003.
- [180] MASALSKA A., *Preparation and properties of Ni,H-ZSM-5 containing catalysts*, Scientific Papers of the Institute of Chemistry and Technology of Petroleum and Coal of the Wrocław University of Technology, 1999, No. 56, 193–198.
- [181] MASALSKA A., *The effect of catalysts composition on the hydrocracking activity*, Scientific Papers of the Institute of Chemistry and Technology of Petroleum and Coal of the Wrocław University of Technology, 1999, No. 56, 199–204.
- [182] MASALSKA A., *Activity and stability of alumina zeolite nickel catalysts*, Catal. Today, 2001, Vol. 65, 271–277.
- [183] MASALSKA A., *Ni-loaded catalyst containing ZSM-5 zeolite for toluene hydrogenation*, Appl. Catal. A: Gen., 2005, Vol. 294, 260–272.
- [184] MASALSKA A., DATKA J., *Transformation of n-hexane over ZSM-5 containing catalysts*, Polish J. Environ. Stud., 2005, Vol. 14, 251–254.
- [185] MASALSKA A., *The effect of ruthenium loading on the catalytic properties of alumina-zeolite-nickel catalysts*, Polish J. Environ. Stud., 2005, Vol. 14, 247–250.
- [186] MASALSKA A., *Effect of Ru precursors on the activity of Ni-Ru catalysts containing zeolite ZSM-5*, Praca przedstawiona na 14th ICC, Seoul, Korea, 2008. Materiały przygotowane do druku w Catal. Today.
- [187] MASALSKA A., *Activity of NiRu catalysts containing ZSM-5 zeolite in 1-MN hydrogenation and in gas oil hydrodewaxing*, Mat. Konf. XV. Forum Zeolitowe, Kocierz 2008, 227–232.
- [188] MASALSKA A., *Hydrogenation of aromatic compounds during gas oil hydrodewaxing: I. Effect of ruthenium content and method of nickel catalyst preparation*, Catal. Today, 2008, Vol. 137, 439–445.
- [189] MASALSKA A., *Properties and activity of Al₂O₃+ZSM-5 supported Ni and NiRu catalysts in 1-methylnaphthalene hydrogenation: Effect of Ni incorporation method and calcining procedure*, Catal. Lett., 2009, Vol. 127, 158–166.

- [190] MASALSKA A., *Wpływ rutenu na zakoksowanie katalizatorów NiO/ZSM-5+Al₂O₃ podczas hydronkonwersji frakcji oleju napędowego*, Praca przedstawiona na VI Kongresie Technologii Chemicznej, Warszawa 2009, Materiały przygotowane do druku w czasopiśmie Przemysł Chemiczny.
- [191] MASALSKA A., *Carbonaceous deposits on ZSM-5 containing catalysts. Effect of metal and acid function*, Polish J. Environ. Stud., 2009, Vol. 18, 129–134.
- [192] MASALSKA A., *Effect of metal content on the activity and selectivity of ZSM-5 containing catalyst in n-hexane hydroconversion*, Polish J. Environ. Stud., 2009, Vol. 18, 135–140.
- [193] MATSUSHITA K., HAUSER A., MARAFI A., KOIDE R., STANISLAUS A., *Initial coke deposition on hydrotreating catalysts. Part 1. Changes in coke properties as a function of time on stream*, Fuel, 2004, Vol. 83, 1031–1038.
- [194] MAZZIERI V., COLOMA-PASCUAL F., ARCOYA A., L'ARGENTIÈRE P.C., FÍGOLI N.S., *XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al₂O₃ catalysts*, Appl. Surf. Sci., 2003, Vol. 210, 222–230.
- [195] MAZZIERI V.A., PIECK C.L., VERA C.R., YORI J.C., GRAU J.M., *Analysis of coke deposition and study of the variables of regeneration and rejuvenation of naphtha reforming trimetallic catalysts*, Catal. Today, 2008, Vol. 133–135, 870–878.
- [196] MICHIELS P., DE HERDT O.C.E., *Molecular Sieve Catalysts*, European Patent Office, Pergamon Press, 1987.
- [197] MILONE C., NERI G., DONATO A., MUSOLINO M.G., MERCADANTE L., *Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene on Ru/γ-Al₂O₃*, J. Catal., 1996, Vol. 159, 253–258.
- [198] MINCHEV C., ZUBKOV S.A., VALTCHEV V., MINKOV V., MICHEVA N., KANAZIREV V., *Nature of the active sites and catalytic activity of SAPO-5 synthesized in the presence of nickel cations*, Appl. Catal. A: Gen., 1994, Vol. 119, 195–204.
- [199] MOLJORD K., MAGNOUX P., GUISNET M., *Coking, aging and regeneration of zeolites. XV. Influence of the composition of HY zeolites on the mode of formation of coke from propene at 450 °C*, Appl. Catal. A: Gen., 1995, Vol. 122, 21–32.
- [200] MOLJORD K., MAGNOUX P., GUISNET M., *Coking, aging and regeneration of zeolites. XVI. Influence of the composition of HY zeolites on the removal of coke through oxidative treatment*, Appl. Catal., 1995, Vol. 121, 245–259.
- [201] MONTEIRO-GEZORK A.C., EFFENDI A., WINTERBOTTOM J.M., *Hydrogenation of naphthalene on NiMo- and Ni/Al₂O₃ catalysts: Pre-treatment and deactivation*, Catal. Today, 2007, Vol. 128, 63–73.
- [202] MONTEIRO-GEZORK A.C., NATIVIDAD R., WINTERBOTTOM J.M., *Hydrogenation of naphthalene on NiMo- Ni- and Ru/Al₂O₃ catalysts: Langmuir–Hinshelwood kinetic modelling*, Catal. Today, 2008, Vol. 130, 471–485.
- [203] MORI N., NISHIYAMA S., TSURUYA S., MASAI M., *Deactivation of zeolites in n-hexane conversion*, Appl. Catal., 1991, Vol. 74, 37–52.
- [204] NAGAI M., KOIZUMI K., OMI S., *NH₃-TPD and XPS studies of Ru/Al₂O₃ catalyst and HDS activity*, Catal. Today, 1997, Vol. 35, 393–405.
- [205] NAWDALI M., BIANCHI D., *The impact of the Ru precursor on the adsorption of CO on Ru/Al₂O₃: amount and reactivity of the adsorbed species*, Appl. Catal. A: Gen., 2002, Vol. 231, 45–54.
- [206] NIU F., HOFMANN H., *Activity and deactivation behavior of various zeolite catalysts*, Appl. Catal. A., 1995, Vol. 128, 107–118.
- [207] NOMURA M., AKAGI K., MURATA S., MATSUI H., *Hydrocracking of polycyclic aromatics compounds using zeolite catalysts: Explanation of product distribution based on a computer aided molecular design study on the interaction of zeolite and substrates*, Catal. Today, 1996, Vol. 29, 235–240.

- [208] NOWOSIELSKA M., JÓŹWIAK W.K., RYNKOWSKI J., *Physicochemical characterization of Al_2O_3 supported Ni–Rh systems and their catalytic performance in CH_4/CO_2 reforming*, Catal. Lett., 2009, Vol. 128, 83–93.
- [209] O'REAR D.J., LOK B.K., *Kinetics of dewaxing neutral oils over ZSM-5*, Ind. Eng. Chem. Res., 1991, Vol. 30, 1100–1105.
- [210] OKAMOTO Y., ARIMA Y., NAKAI K., UMENO S., KATADA N., YOSHIDA H., TANAKA T., YAMADA M., AKAI Y., SEGAWA K., NISHIJIMA A., MATSUMOTO H., NIWA M., UCHIJIMA T., *A study on the preparation of supported metal oxide catalysts using JRC-reference catalysts. I. Preparation of a molybdena–alumina catalyst. Part 1. Surface area of alumina*, Appl. Catal. A: Gen., 1998, Vol. 170, 315–328.
- [211] OKAMOTO Y., ARIMA Y., HAGIO M., NAKAI K., UMENO S., AKAI Y., UCHIKAWA K., INAMURA K., USHIKUBO T., KATADA N., HASEGAWA S., YOSHIDA H., TANAKA T., ISODA T., MOCHIDA I., SEGAWA K., NISHIJIMA A., YAMADA M., MATSUMOTO H., NIWA M., UCHIJIMA T., *A study on the preparation of supported metal oxide catalysts using JRC-reference catalysts. I. Preparation of a molybdena–alumina catalyst. Part 2. Volume of an impregnation solution*, Appl. Catal. A: Gen., 1998, Vol. 170, 329–342.
- [212] OKAMOTO Y., UMENO S., ARIMA Y., NAKAI K., TAKAHASHI T., UCHIKAWA K., INAMURA K., AKAI Y., CHIYODA O., KATADA N., SHISHIDO T., HATTORI H., HASEGAWA S., YOSHIDA H., SEGAWA K., KOIZUMI N., YAMADA M., NISHIJIMA A., KABE T., ISHIHARA A., ISODA T., MOCHIDA I., MATSUMOTO H., NIWA M., UCHIJIMA T., *A study on the preparation of supported metal oxide catalysts using JRC-reference catalysts. I. Preparation of a molybdena–alumina catalyst. Part 3. Drying process*, Appl. Catal. A: Gen., 1998, Vol. 170, 343–357.
- [213] OKAMOTO Y., UMENO S., SHIRAKI Y., ARIMA Y., NAKAI K., CHIYODA O., YOSHIDA H., UCHIKAWA K., INAMURA K., AKAI Y., HASEGAWA S., SHISHIDO T., HATTORI H., KATADA N., SEGAWA K., KOIZUMI N., YAMADA M., MOCHIDA I., ISHIHARA A., KABE T., NISHIJIMA A., MATSUMOTO H., NIWA M., UCHIJIMA T., *A study on the preparation of supported metal oxide catalysts using JRC-reference catalysts. I. Preparation of a molybdena–alumina catalyst. Part 4. Preparation parameters and impact index*, Appl. Catal. A: Gen., 1998, Vol. 170, 359–379.
- [214] PARERA J.M., FIGOLI N.S., TRAFFANO E.M., *Catalytic action of platinum on coke burning*, J. Catal. 1983, Vol. 79, 481–484.
- [215] PARERA J.M., QUERINI C.A., FIGOLI N.S., *Deactivation of the Pt-Re/ Al_2O_3 catalytic functions during a commercial cycle*, Appl. Catal., 1988, Vol. 44, 1–8.
- [216] PARK K., IHM S., *Comparison of Pt/zeolite catalysts for n-hexadecane hydroisomerization*, Appl. Catal. A: Gen., 2000, Vol. 203, 201–209.
- [217] PAWEEWAN B., BARRIE P.J., GLADDEN L.F., *Coking during ethene conversion on ultrastable zeolite Y*, Appl. Catal. A: Gen., 1998, Vol. 167, 353–362.
- [218] PAWEEWAN B., BARRIE P.J., GLADDEN L.F., *Coking and deactivation during n-hexane cracking in ultrastable zeolite Y*, Appl. Catal. A: Gen., 1999, Vol. 185, 259–268.
- [219] PAWELEC B., MARISCAL R., NAVARRO R.M., van BOKHORST S., ROJAS S., FIERRO J.L.G., *Hydrogenation of aromatics over supported Pt-Pd catalysts*, Appl. Catal. A: Gen., 2002, Vol. 225, 223–237.
- [220] PAWELEC B., MARISCAL R., NAVARRO R.M., CAMPOS-MARTIN J.M., FERRO J.L.G., *Simultaneous 1-pentene hydroisomerisation and thiophene hydrodesulphurisation over sulphided Ni/FAU and Ni/ZSM-5 catalysts*, Appl. Catal. A: Gen., 2004, Vol. 262, 155–166.
- [221] PAWELEC B., CASTAÑO P., ARANDES J.M., BILBAO J., THOMAS S., PEÑA M.A., FIERRO J.L.G., *Factors influencing the thioresistance of nickel catalysts in aromatics hydrogenation*, Appl. Catal. A: Gen., 2007, Vol. 317, 20–33.

- [222] PEREGO C., VILLA P., *Catalyst preparation methods*, Catal. Today, 1997, Vol. 34, 281–305.
- [223] PETTI T.F., TOMCZAK D., PEREIRA C.J., CHENG W.C., *Investigation of nickel species on commercial FCC equilibrium catalysts-implications on catalyst performance and laboratory evaluation*, Appl. Catal. A: Gen., 1998, Vol. 169, 95–109.
- [224] PIECK C.L., JABLONSKI E.L., PARERA J.M., *Recovering of the catalytic functions of naphtha reforming catalysts by partial coke burning*, Appl. Catal., 1991, Vol. 70, 19–28.
- [225] PIECK C.L., MARECOT P., PARERA J.M., BARBIER J., *Influence of chlorine content on Pt-Re interaction and coke deposition*, Appl. Catal. A: Gen., 1995, Vol. 126, 153–163.
- [226] PIECK C.L., VERA C.R., QUERINI C.A., PARERA J.M., *Differences in coke burning-off from Pt-Sn/Al₂O₃ catalyst with oxygen or ozone*, Appl. Catal. A: Gen., 2005, Vol. 278, 173–180.
- [227] PINNA F., *Supported metal catalysts preparation*, Catal. Today, 1998, Vol. 41, 129–137.
- [228] PRASERTHDAM P., ISARANGURA N.A., AYUTTHAYA S., *Roles of NO and O₂ on coke deposition and removal over Cu-ZSM-5*, Catal. Today, 2004, Vol. 97, 137–143.
- [229] PREDĂ R., PÂRVULESCU V.I., PETRIDE A., BÂNCIU A., POPESCU A., BÂNCIU M.D., *Hydrogenolysis of 1,1a,6,10b-tetrahydro-1,6-methano-dibenzo[a,e]cyclopropa[c] cycloheptene over Ru-zeolites*, J. Mol. Catal. A: Chem., 2002, Vol. 178, 79–87.
- [230] PSARO R., RECCHIA S., *Supported metals derived from organometallics*, Catal. Today, 1998, Vol. 139–147.
- [231] QUERINI C.A., FIGOLI N.S., PARERA J.M., *Hydrocarbons reforming on Pt-Re-S/Al₂O₃-Cl coked in a commercial reactor*, Appl. Catal., 1989, Vol. 52, 249–262.
- [232] QUERINI C.A., FUNG S.C., *Temperature-programmed oxidation technique: kinetics of coke-O₂ reaction on supported metal catalysts*, Appl. Catal. A, 1994, Vol. 117, 53–74.
- [233] QUERINI C.A., FUNG S.C., *Coke characterization by temperature programmed techniques*, Catal. Today, 1997, Vol. 37, 277–283.
- [234] RADWAN A.M., KYOTANI T., TOMITA A., *Characterization of coke deposited from cracking of benzene over USY zeolite catalyst*, Appl. Catal. A: Gen., 2000, Vol. 192, 43–50.
- [235] RAHAMAN M.V., VANNICE M.A., *The hydrogenation of toluene and o-, m-, and p-xylene over palladium*, J. Catal., 1991, Vol. 127, 267–275.
- [236] Di RENZO F., *Zeolites as tailor-made catalysts: Control of the crystal size*, Catal. Today, 1998, Vol. 41, 37–40.
- [237] DE LOS REYES J.A., VRINAT M., GEANTET C., BREYSSE M., *Ruthenium sulphide catalysts supported on alumina: physicochemical characterization and catalytic properties in hydrotreating reactions*, Catal. Today, 1991, Vol. 10, 645–664.
- [238] REYES P., KÖNIG M.E., PECCHI G., CONCHA I., LOPEZ-GRANADOS M., FIERRO J.L.G., *o-Xylene hydrogenation on supported ruthenium catalysts*, Catal. Lett., 1997, Vol. 46, 71–75.
- [239] REYMOND J.P., KOLENDA F., *Estimation of the point of zero charge of simple and mixed oxides by mass titration*, Powder Technology, 1999, Vol. 103, 30–36.
- [240] REYNIERS M.-F., BEIRNAERT H., MARIN G.B., *Influence of coke formation on the conversion of hydrocarbons: I. Alkanes on a USY-zeolite*, Appl. Catal. A: Gen., 2000, Vol. 202, 49–63.
- [241] REYNOLDS J.G., *Nickel in Petroleum Refining*, Petroleum Science and Technology, 2001, Vol. 19, 979–1009.
- [242] RHODES A.K., *Refinery operating variables key to enhanced lube oil quality*, Oil and Gas J., 1993, Vol. 91, No 1, 45–51.
- [243] RHODES A.K., *New lubes plants use state-of-the-art hydrodewaxing technology*, Oil and Gas J., 1997, Vol. 95, No 35, 63–67.
- [244] RIBEIRO F.R., ALVAREZ F.A., HENRIQUES C., LEMOS F., LOPEZ J.N., RIBEIRO M.F., *Structure-activity relationship in zeolites*, J. Mol. Catal. A: Chem., 1995, Vol. 96, 245–270.

- [245] RICHARDSON J.T., TWIGG M.V., *Reduction of impregnated NiO/ α -Al₂O₃ association of Al³⁺ ions with NiO*, Appl. Catal. A: Gen., 1998, Vol. 167, 57–64.
- [246] RINGELHAN C., BURGFELS G., NEUMAYR J.G., SEUFFERT W., KLOSE J., KURTH V., *Conversion of naphthenes to a high value steamcracker feedstock using H-ZSM-5 based catalysts in the second step of the ARINO 1-process*, Catal. Today, 2004, Vol. 97, 277–282.
- [247] RODRÍGUEZ J.C., ROMEO E., FIERRO J.L.G., SANTAMARÍA J., *Deactivation by coking and poisoning of spinel-type Ni catalysts*, Catal. Today, 1997, Vol. 37, 255–265.
- [248] ROMBI E., MONACI R., SOLINAS V., *Kinetics of catalyst deactivation. An example: methyl-naphthalene transformation*, Catal. Today, 1999, Vol. 52, 321–330.
- [249] ROMERO M., LUKAS D.A., CALLES J.A., RODRIGUEZ A., *Bifunctional catalyst Ni/HZSM-5: effects of the nickel incorporation method*, Appl. Catal. A: Gen., 1996, Vol. 146, 425–441.
- [250] ROSSETTI I., FORNI L., *Effect of Ru loading and of Ru precursor in Ru/C catalysts for ammonia synthesis*, Appl. Catal. A: Gen., 2005, Vol. 282, 315–320.
- [251] ROUND C.I., WILLIAMS C.D., LATHAM K., DUKE C.V.A., *Thermogravimetric evidence of nickel or copper isomorphously substituted into a zeolite*, J. Therm. Anal. Calorim., 2001, Vol. 63, 329–338.
- [252] RYNKOWSKI J.M., PARYJCZAK T., LENNIK M., *On the nature of oxidic nickel phases in NiO/ γ -Al₂O₃ catalysts*, Appl. Catal. A: Gen., 1993, Vol. 106, 73–82.
- [253] RYNKOWSKI J.M., PARYJCZAK T., LENNIK M., FARBOTKO M., GÓRALSKI J., *Temperature-programmed reduction of alumina-supported Ni–Pt systems*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1995, Vol. 91, 3481–3484.
- [254] RYNKOWSKI J.M., PARYJCZAK T., LENNIK M., *Characterization of alumina supported nickel-ruthenium systems*, Appl. Catal. A: Gen., 1995, Vol. 126, 257–271.
- [255] SALAGRE P., FIERRO J.L.G., MEDINA F., SUEIRAS J.E., *Characterization of nickel species on several γ -alumina supported nickel samples*, J. Mol. Catal. A: Chem., 1996, Vol. 106, 125–134.
- [256] SANCHEZ P., DORADO F., RAMOS M.J., ROMERO R., JIMENEZ V., VALVERDE J.L., *Hydroisomerization of C₆–C₈ n-alkanes, cyclohexane and benzene over palladium and platinum beta catalysts agglomerated with bentonite*, Appl. Catal. A: Gen., 2006, Vol. 314, 248–255.
- [257] SAVVA P.G., GOUNDANI K., VAKROS J., BOURIKAS K., FOUNTZOULA CH., VATTIS D., LYCOURGHOTIS A., KORDULIS CH., *Benzene hydrogenation over Ni/Al₂O₃ catalysts prepared by conventional and sol–gel technique*, Appl. Catal. B: Environ., 2008, Vol. 79, 199–207.
- [258] SCHERZER J., GRUIA A.J., *Hydrocracking Science and Technology*, Marcel Dekker, INC., New York, 1996, Chapter 6, 223.
- [259] SCHREIER M., REGALBUTO J.R., *A fundamental study of Pt tetraammine impregnation of silica: I. The electrostatic nature of platinum adsorption*, J. Catal., 2004, Vol. 225, 190–202.
- [260] SCOTT C.E., ROMERO T., LEPORE E., ARRUEBARRENA M., BETANCOURT P., BOLIVAR C., PEREZ-ZURITA M.J., MARCANO P., GOLDWASSER J., *Interaction between ruthenium and molybdenum in RuMo/Al₂O₃ catalysts*, Appl. Catal. A: Gen., 1995, Vol. 125, 71–79.
- [261] SEPÚLVEDA J., FÍGOLI N.S., *Ni/SiO₂ catalysts, effect of Ni reduction on activity and thiotolerance during ethylbenzene hydrogenation*, React. Kinet. Catal. Lett., 1995, Vol. 55, 383–389.
- [262] SEXTON B.A., HUGNES A.E., BIBBY D.M., *An XPS study of coke distribution on ZSM-5*, J. Catal., 1988, Vol. 109, 126–131.
- [263] SHAMSI A., BALTRUS J.P., SPIVEY J.J., *Characterization of coke deposited on Pt/alumina catalyst during reforming of liquid hydrocarbons*, Appl. Catal. A, 2005, Vol. 293, 145–152.
- [264] SHEN S.C. KAWI, S. *MCM-41 with improved hydrothermal stability: Formation and prevention of Al content dependent structural defects*, Langmuir, 2002, Vol. 18, 4720–1728.
- [265] SHIHABI D., GARWOOD W.E., CHU P., MIALE J.N., LAGO R.M., CHU C.T.-W., CHANG C.D., *Aluminum insertion into high-silica zeolite framework. II. Binder activation of high-silica ZSM-5*, J. Catal., 1985, Vol. 93, 471–474.

- [266] SIVASANKER S., RAMASWAMY A.V., RATNASAMY P., *Design of catalyst and process for the dewaxing of petroleum oils*, Appl. Catal. A: Gen., 1996, Vol. 138, 369–379.
- [267] SKRĘT I., *Charakterystyka nowych komponentów oleju napędowego z procesu hydrokrakingu destylatów próżniowych*, Bulletin of Institute of Petroleum Processing (ISSN 1233-3867), 2000, XII/4, 296–302.
- [268] SMITH K.W., STARR W.C., CHEN N.Y., *New process dewaxes lube base stocks*, Oil and Gas J., 1980, Vol. 79, 75–84.
- [269] SMITH F.A., BORTZ R.W., *Applications vary for dewaxing process over 10-year span*, Oil and Gas J., 1990, Vol. 88, 51–55.
- [270] SNAPE C.E., MC GHEE B.J., MARTIN S.C., ANDRESEN J.M., *Structural characterisation of catalytic coke by solid-state ^{13}C -NMR spectroscopy*, Catal. Today, 1997, Vol. 37, 285–293.
- [271] SONG C., SCHMITZ A.D., *Zeolite-supported Pd and Pt catalysts for low-temperature hydrogenation of naphthalene in the absence and presence of benzothiophene*, Energy and Fuels, 1997, Vol. 11, 656–661.
- [272] SONG C., MA H., *New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization*, Appl. Catal. B: Environ, 2003, Vol. 41, 207–238.
- [273] SOUALAH A., LEMBERTON J.L., PINARD L., CHATER M., MAGNOUX P., MOLJORD K., *Hydroisomerization of long-chain n-alkanes on bifunctional Pt/zeolite catalysts: Effect of the zeolite structure on the product selectivity and on the reaction mechanism*, Appl. Catal. A: Gen., 2008, Vol. 336, 23–28.
- [274] SRIHIRANPULLOP S., PRASERTHDAM P., *A new approach of coke characterization on metal and support for Pt/ Al_2O_3 by combination of Al_2O_3 and Pt/ SiO_2* , Catal. Today, 2004, Vol. 93–95, 723–727.
- [275] STANISLAUS A., COOPER B.H., *Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review*, Catal. Rev. Sci. Eng., 1994, Vol. 36, 75–123.
- [276] STEPANOV V.G., PAUKSHTIS E.A., CHESNOKOV V.V., IONE K.G., *Mechanism of coking and regeneration of catalysts containing ZSM-5 zeolite*, Proc. 12th ICC Granada, Spain, July 9–14, 2000, Vol. 130, 2969–2974.
- [277] TAYLOR R.J., MC CORNACK A.J., *Study of solvent and catalytic lube oil dewaxing by analysis of feedstocks and products*, Ind. Eng. Chem. Res., 1992, Vol. 31, 1731–1738.
- [278] THYBAUT J.W., NARASIMHAN C.S.L., DENAYER J.F., BARON G.V., JACOBS P.A., MARTENS J.A., MARIN G.B., *Acid-metal balance of a hydrocracking catalyst: Ideal versus nonideal behavior*, Ind. Eng. Chem. Res., 2005, Vol. 44, 5159–5169.
- [279] TIAN P., BLANCHARD J., FAJERWERG K., BREYSSE M., VRINAT M., LIU Z., *Preparation of Ru metal nanoparticles in mesoporous materials: influence of sulfur on the hydrogenating activity*, Micropor. Mesopor. Mater., 2003, Vol. 60, 197–206.
- [280] TREACY M.M.J., HIGGINS J.B., *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites*, 5th revised ed., IZA Ed., Elsevier, Amsterdam, 2007, 278–279.
- [281] TSIAO C., DYBOWSKI C., GAFFNEY A.M., SOFRANKO J.A., *Coke formation on ZSM-5 zeolites: Evidence from NMR spectrometry of sorbed xenon gas*, J. Catal., 1991, Vol. 128, 520–525.
- [282] TWIGG M.V., RICHARDSON J.T., *Effects of alumina incorporation in coprecipitated NiO- Al_2O_3 catalysts*, Appl. Catal. A: Gen., 2000, Vol. 190, 61–72.
- [283] UNGAR S., HUNTER K., LICHTSCHEIDL J., *Independent pilot testing adds to the benefits of the refiner*, Proc. ERTC 8th Ann. Meeting, 17–19 Nov. 2003, London.
- [284] WANG J., HUANG L., LI Q., *Influence of different diluents in Pt/ Al_2O_3 catalyst on the hydrogenation of benzene, toluene and o-xylene*, Appl. Catal. A: Gen., 1998, Vol. 175, 191–199.
- [285] WANG J., LI Q., YAO J., *The effect of metal-acid balance in Pt-loading dealuminated Y zeolite catalysts on the hydrogenation of benzene*, Appl. Catal. A: Gen., 1999, Vol. 184, 181–188.

- [286] WANG J., CHEN H., LI Q., *Influence of the Brönsted and Lewis acid sites in platinum/solid acid catalysts on the hydrogenation of benzene and toluene*, React. Kinet. Catal. Lett., 2000, Vol. 69, 277–284.
- [287] WANG B., MANOS G., *Role of strong zeolitic acid sites on hydrocarbon reactions*, Ind. Eng. Chem. Res., 2008, Vol. 47, 2948–2955.
- [288] WEITKAMP J., *Zeolites and catalysis*, Solid State Ionics, 2000, Vol. 131, 175–188.
- [289] WEITKAMP J., HUNGER M., *Acid and base catalysis on zeolites*, Stud. Surf. Sci. Catal., 2007, Vol. 168, 787–835.
- [290] WILLIAMS B.A., JI W., MILLER J.T., SNURR R.Q., KUNG H.H., *Evidence of different reaction mechanisms during the cracking of n-hexane on H-USY*, Appl. Catal. A: Gen., 2000, Vol. 203, 179–190.
- [291] World-Wide Fuel Charter, 4-th Ed., September 2006.
- [292] WU X., ALKHAWALDEH A., ANTHONY R.G., *Investigation on acidity of zeolites bound with silica and alumina*, Stud. Surf. Sci. Catal., 2002, Vol. 143, 217–225.
- [293] XIANG L., GONG Y.L., LI J.C., WANG Z.W., *Influence of hydrothermal modification on the properties of Ni/Al₂O₃ catalyst*, Appl. Surf. Sci., 2004, Vol. 239, 94–100.
- [294] YASHIMA T., WANG Z.B., KAMO A., YONEDA T., KOMATSU T., *Isomerization of n-hexane over platinum loaded zeolite catalysts*, Catal. Today, 1996, Vol. 29, 279–283.
- [295] YASUDA H., SATO T., YOSHIMURA Y., *Influence of the acidity of USY zeolite on the sulfur tolerance of Pd-Pt catalysts for aromatic hydrogenation*, Catal. Today, 1999, Vol. 50, 63–71.
- [296] ZEUTHEN P., BARTHOLDY J.J., MASSOTH F.E., *Temperature-programmed oxidation studies of aged V-containing hydroprocessing catalysts*, Appl. Catal. 1995, Vol. 129, 43–55.
- [297] ZHANG W.P., SUN M.Y., PRINS R., *Multinuclear MAS NMR identification of fluorine species on the surface of fluorinated γ -alumina*, J. Phys. Chem. B, 2002, Vol. 106, 11805–11809.
- [298] ZHANG Y., ZHOU Y., QIU A., WANG Y., XU Y., WU P., *Effect of alumina binder on catalytic performance of PtSnNa/ZSM-5 catalyst for propane dehydrogenation*, Ind. Eng. Chem. Res., 2006, Vol. 45, 2213–2219.

Załącznik 1

Zestawienie badanych katalizatorów

Zestawienie katalizatorów badanych w rozdziale 3

Rozdz. 3.1

Kod	Skład	Wymiana Na ⁺ na H ⁺ w zeolicie z użyciem	Łączenie zeolitu z wodorotlenkiem glinu
NaZ	Na-ZSM-5	–	–
HZ _S	H-ZSM-5	NH ₄ Cl	–
HZ _K	H-ZSM-5	HCl	–
NiZ _S	Ni,H-ZSM-5	NH ₄ Cl	–
NiZ _K	Ni,H-ZSM-5	HCl	–
(NiZ _S +Al ₂ O ₃) _E	(Ni,H-ZSM-5+Al ₂ O ₃) _E	NH ₄ Cl	Łączenie past – E*
(NiZ _S +Al ₂ O ₃) _A	(Ni,H-ZSM-5+Al ₂ O ₃) _A	NH ₄ Cl	Mieszanie proszków – A**
(NiZ _K +Al ₂ O ₃) _A	(Ni,H-ZSM-5+Al ₂ O ₃) _A	HCl	Mieszanie proszków – A

Otrzymywanie zeolitu H-ZSM-5: dwukrotna wymiana jonowa w zeolicie Na-ZSM-5 z użyciem 1 M NH₄Cl (HZ_S) lub 0,5 M HCl (HZ_K); 90 °C, 2 h.

Otrzymywanie zeolitu Ni,H-ZSM-5 (NiZ_S; NiZ_K): dwukrotna wymiana jonowa w zeolicie H-ZSM-5 z użyciem 0,5 M Ni(NO₃)₂; 90 °C, 2 h.

* **Metoda E** – mieszanie dwóch oddzielnie przygotowanych past: zeolitu Ni,H-ZSM-5 z 1% HNO₃ oraz peptyzatu wodorotlenku glinu (otrzymanego za pomocą 1% HNO₃).

** **Metoda A** – proszki wodorotlenku glinu i zeolitu mieszano w roztworze wodnym przez 4 h, następnie suszono i formowano (1% HNO₃).

Zestawienie katalizatorów badanych w rozdziale 4

Rozdz. 4.1.1

Kod	Zeolit (% mas.)	NiO (% mas.)
20-E/4	20	4
30-E/4	30	4
40-E/4	40	4
50-E/4	50	4
30-E/8	30	8
50-E/8	50	8

Katalizatory otrzymane metodą:
E/I – 4% mas. NiO lub E/F+I – 8% mas. NiO.

Rozdz. 4.1.2

Kod	Krotność wymiany jonowej w zeolicie	NiO (% mas.)
0-8/0	0	8
I-8/0	1	8
II-8/0	2	8
0-12/0	0	12
I-12/0	1	12
II-12/0	2	12

Katalizatory otrzymane metodą E/F+I.
Nośnik: Ni,H-ZSM-5+Al₂O₃ (1:1).

Rozdz. 4.1.3

Kod	NiO (% mas.)	RuO ₂ (% mas.)
A	0,9	–
A(0/0,2)	0,9	0,2
A(8/0)	8	–
A(8/0,2)	8	0,2
A(12/0)	12	–

Katalizatory otrzymane metodą A/F+I.

Nośnik: Ni,H-ZSM-5+Al₂O₃ (1:1).

Kod	NiO (% mas.)	Wprowadzanie niklu
E(0)	0,9	–
E(2)	2	I
E(4)	4	I
E(8)	8	F+I

Katalizatory otrzymane

metodą E/I lub E/F+I.

Nośnik: Ni,H-ZSM-5+Al₂O₃ (1:1)

Rozdz. 4.2

Kod	Łączenie zeolitu z wodorotlenkiem glinu	Wprowadzanie metal
A/F+I	A	F+I
A/F	A	F
E/I	E	I
E/F+I	E	F+I
E/F	E	F
E _p /F	E _p	F
A _s /F	A _s	F

Katalizatory 8%NiO/Ni,H-ZSM-5+Al₂O₃ (1:1).

Łączenie zeolitu z wodorotlenkiem glinu:

A – mieszanie proszków zeolitu i wodorotlenku glinu w roztworze wodnym,

A_s – mieszanie suchych proszków zeolitu i wodorotlenku glinu,

E – łączenie odpowiednich past (zeolitu Ni,H-ZSM-5 z 1% HNO₃ oraz peptyzatu wodorotlenku glinu),

E_p – dodatek suchego zeolitu do peptyzatu wodorotlenku glinu.

Wprowadzanie prekursora niklu:

F – przed etapem formowania katalizatora,

I – impregnacja uformowanego i wykalcynowanego nośnika,

F+I – połowa założonej ilości (4% mas. w przeliczeniu na NiO) wprowadzana przed formowaniem katalizatora, połowa przez impregnację układu 4%NiO/ZSM-5+Al₂O₃ (po kalcynacji)¹.

¹ Przy wprowadzaniu składnika aktywnego przed formowaniem katalizatora azotan(V) niklu(II) był dodawany do wodorotlenku glinu (metoda E łączenia zeolitu z wodorotlenkiem glinu) lub do mieszanki proszków zeolitu i wodorotlenku glinu (metoda A łączenia zeolitu z wodorotlenkiem glinu).

Zestawienie katalizatorów badanych w rozdziale 5

Rozdz. 5.1.1

Kod	Krotność wymiany jonowej w zeolicie	NiO (% mas.)	RuO ₂ (% mas.)
0-8/0	0	8	–
0-12/0	0	12	–
I-12/0	1	12	–
II-8/0	2	8	–
II-12/0	2	12	–
II-8/0,2	2	8	0,2
II-8/0,4	2	8	0,4

Katalizatory otrzymane metodą E/F+I.

Rozdz. 5.1.2

Kod	Łączenie zeolitu z wodorotlenkiem glinu	Wprowadzenie niklu	NiO (% mas.)	RuO ₂ (% mas.)
A-8/0	A	F+I	8	–
E-8/0	E	F+I	8	–
E ₁ -8/0	E	F	8	–
A-8/0,2	A	F+I	8	0,2
E-8/0,2	E	F+I	8	0,2
E ₁ -8/0,2	E	F	8	0,2
A-0/0,2	A	–	0,9	0,2

Rozdz. 5.2.1

Kod	NiO (% mas.)	RuO ₂ (% mas.)
E(0,20)	8	0,2
E(0,30)		0,3
E(0,45)		0,45
E(0,60)		0,6

Katalizatory otrzymane metodą E/F+I

Rozdz. 5.2.2

Metoda preparatyki katalizatorów niklowych			
Kod	Wprowadzanie niklu		Końcowa kalcynacja
Ni-1	metoda I (pH = 1,8); suszenie		H ₂
Ni-2	metoda I (pH = 4,8); suszenie		
Ni-3	metoda F+I; kalcynacja* w 500 °C po etapie F, suszenie po etapie I		H ₂
Ni-4	(pH = 4,8)		powietrze
Metoda preparatyki katalizatorów rutenowo-niklowych			
Kod	Wprowadzanie niklu	Wprowadzanie rutenu	Końcowa kalcynacja
RuNi-1	metoda I (pH = 1,8); suszenie	metoda I	H ₂
RuNi-2	metoda I (pH = 4,8); suszenie		
RuNi-3	metoda F+I; kalcynacja* w 500 °C po etapie F, suszenie po etapie I (pH = 4,8)		
RuNi-4	metoda F+I; kalcynacja* w 500 °C po etapie F oraz I (pH = 4,8)		

* – Kalcynacja w atmosferze powietrza.

Łączenie zeolitu z wodorotlenkiem glinu – metoda A.

Temperatura końcowej obróbki termicznej w powietrzu i w przepływie H₂ wynosiła 500 °C.

Rozdz. 5.2.3

Kod	Prekursor Ru	NiO (% mas.)	RuO ₂ (% mas.)
RuNi(A)	Ru(C ₅ H ₇ O ₂) ₃	8	1,1
RuNi(B)	Ru ₃ (CO) ₁₂		
RuNi(C)	[Ru(NH ₃) ₆]Cl ₃		
RuNi(D)	(NH ₄) ₂ [RuCl ₆]		

Katalizator RuNi otrzymano metodą impregnacji katalizatora Ni; rozkład prekursora Ru – w przepływie H₂. Katalizator Ni otrzymano metodą A/F+I; kalcynacja po etapie F oraz I

Zestawienie katalizatorów badanych w rozdziale 6

Rozdz. 6.1

Kod	NiO (% mas.)	RuO ₂ (% mas.)
A-8/0	8	0
A-12/0	12	0
A-0/0,6	0,9	0,6
A-8/0,6	8	0,6
A-8/0,75	8	0,75
A-8/0,9	8	0,9

Rozdz. 6.2

Kod	Łączenie zeolitu z wodorotlenkiem glinu	Wprowadzanie niklu	NiO (% mas.)	RuO ₂ (% mas.)
A-8/0,9	A	F+I	8	0,9
E ₁ -8/0,9	E	F		
E-8/0,9	E	F+I		

Katalizatory otrzymane metodą A/F+I.

Zestawienie katalizatorów badanych w rozdziale 7

Rozdz. 7

Kod	Skład katalizatora	NiO (% mas.)	RuO ₂ (% mas.)
HZ	H-ZSM-5	–	–
NiHZ	Ni,H-ZSM-5	1,8	–
A	Ni,H-ZSM-5+Al ₂ O ₃	0,9	–
A(8/0)	NiO/Ni,H-ZSM-5+Al ₂ O ₃	8	–
A(0/0,2)	RuO ₂ /Ni,H-ZSM-5+Al ₂ O ₃	0,9	0,2
A(8/0,2)	NiO,RuO ₂ /Ni,H-ZSM-5+Al ₂ O ₃	8	0,2

Katalizatory otrzymane metodą A/F+I.

Załącznik 2

Metodyka badań

Metodyka badań została omówiona w skrócie, ponieważ większość metod opisano w cytowanych publikacjach.

Skład chemiczny

Emisyjna spektrometria plazmowa (ICP). Oznaczenie zawartości pierwiastków przeprowadzono z użyciem spektrometru emisyjnego z indukcyjnie sprzężoną plazmą ICP-AES PU 7000 firmy Philips (UK).

Fluorescencja rentgenowska (XRF). Pomiary wykonano na spektrometrze fluorescencji rentgenowskiej Canberra Packard, Model 1510 (USA).

Skład chemiczny warstw powierzchniowych

Spektrometria mas jonów wtórnych (TOF-SIMS). Badania wykonano za pomocą spektrometru mas jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu TOF-SIMS IV, firmy ION-TOF (Niemcy). Jako źródło jonów pierwotnych stosowano wiązkę jonów Bi⁺ o energii 25 keV. Rozmiar analizowanych obszarów wynosił ok. 100 μm × 100 μm zarówno w przypadku obrazów rozkładu jonów, jak i widm mas jonów wtórnych. Rozdzielczość obrazów jonowych – ok. 1 μm.

Spektroskopia fotoelektronów rentgenowskich (XPS). Pomiary wykonywano na aparaturze UHV/XPS firmy SPECS (Niemcy) z hemisferycznym analizatorem PHOIBOS 100 oraz anodą Mg Kα (1253,6 eV). Dla wszystkich widm punktem odniesienia była energia wiązania C 1s węgla kontaminacyjnego przy 284,6 eV [187, 188] lub energia wiązania Al 2p dla tlenku glinu przy 73,8 eV [189]. Widma rejestrowano i przetwarzano za pomocą oprogramowania SpecsLab. Linie tła obliczano metodą Shirleya, a piki dekonwoluwano krzywymi Voigta (przy stałym stosunku Gauss : Lorentz).

Rozkład jonów glinu

Magnetyczny rezonans jądrowy (MAS NMR). Badania rozkładu jonów glinu w sieci zeolitu wykonano na spektrometrze Avance III 400 firmy Bruker (Niemcy). Rejestrowano widma NMR jąder ²⁷Al.

Struktura porowata

Sorpcja azotu. Badania prowadzono na aparacie AUTOSORB-1 firmy Quantachrome (USA). Izotermy adsorpcji i desorpcji azotu wyznaczano w temperaturze 77 K

[188]. Powierzchnię właściwą obliczano przyjmując założenia teorii Brunauera, Emmeta i Tellera (BET), natomiast rozkład rozmiaru porów z krzywej desorpcji według metody Barretta, Joynera i Halendy (BJH).

Sorpcja benzenu. Pomiary wykonano w temperaturze 25 °C (10^{-3} hPa) w układzie statycznym (waga McBaina–Bakra) [182].

Kwasowość

Termoprogramowana desorpcja amoniaku (TPD-NH₃). Adsorpcję amoniaku prowadzono w układzie przepływowym w temperaturze 180 °C. Po desorpcji fizycznie zaadsorbowanego amoniaku próbkę ogrzewano z szybkością 10 °C/min do temperatury 550 °C. Rozkład siły centrów kwasowych określano na podstawie ilości amoniaku desorbowanego w zakresie temperatury do 300 °C, 300–450 °C oraz 450–550 °C. Miara siły centrów kwasowych desorbujących amoniak w temperaturze powyżej 550 °C była wysokość piku w tej temperaturze. Przed oznaczeniem próbki kalcynowano w przepływie helu w temperaturze 550 °C (2h) [182, 183, 191].

Adsorpcja pirydyny (IR-Py). Ilość zaadsorbowanej pirydyny oznaczano metodą spektroskopii w podczerwieni. Do obliczenia stężenia centrów kwasowych Lewisa i Brønsteda wykorzystano intensywności pasm odpowiednio przy 1450 i 1545 cm⁻¹.

- Adsorpcję pirydyny prowadzono w temperaturze 45 °C. Widma IR rejestrowano na aparacie UR-20 (Zeiss, Jena). Siłę centrów kwasowych obliczano: $100(E/E_0)$, gdzie: E_0 – ekstynkcja po chemisorpcji pirydyny w 45 °C, E – ekstynkcja po parcjalej desorpcji pirydyny w temperaturze 360 °C. Przed pomiarem próbki aktywowano w próżni w 400 °C [183].

- Adsorpcję pirydyny prowadzono w temperaturze 170 °C (przy jej nadmiarze), pirydynę fizysorbowaną desorbowano przez ewakuację w 170 °C. Widma IR rejestrowano na spektrometrze Bruker 48 PC (Niemcy). Przed pomiarem próbki aktywowano w próżni w 530 °C [184].

Skład fazowy

Dyfrakcja promieni rentgenowskich (XRD). Skład fazowy katalizatorów badano za pomocą dyfraktometru PANalytical X'Pert Pro MPD (Holandia) z monochromatycznym promieniowaniem lampy miedziowej CuK α (parametry pracy lampy – 40 kV i 30 mA). Dane rejestrowano w zakresie 5–90° 2 θ . Skokowy ruch goniometru (PW3050/65) wynosił 0,0167°, co 25,8 s [188, 189].

Dyspersja metalu

Chemisorpcja wodoru. W pomiarach stosowano aparat ASAP 2010C firmy Micromeritics (USA). Pomiary chemisorpcji wodoru na katalizatorach Ni oraz RuNi wykonano odpowiednio w temperaturze 35 °C oraz 100 °C. Próbkę przed oznaczeniem zredukowano w przepływie wodoru w temperaturze 500 °C [183, 189].

Podatność na redukcję

Termoprogramowana redukcja (TPR). Pomiary wykonano w aparacie firmy Altamira Instruments AMI-1 (USA) oraz aparacie Peak-5 (Polska). Redukcję prowadzono w przepływie mieszaniny zawierającej 5% lub 20% obj. H_2 w argonie przy naroście temperatury wynoszącym 10 lub 15 °C/min. Mieszaninę gazów podawano z szybkością 20 lub 40 cm³/min. Przed właściwym pomiarem próbki wygrzewano w przepływie mieszaniny zawierającej 15% obj. O_2 w helu (450 °C przez ½ h). Układ kalibrowano na podstawie redukcji CuO prowadzonej w warunkach takich jak dla badanych próbek [183, 189].

Morfologia powierzchni

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM). Badania mikroskopowe zostały wykonane za pomocą mikroskopu JSM5800LV firmy JEOL (Japonia), wyposażonego w układ do mikroanalizy rentgenowskiej ISIS300 firmy Oxford (Wlk. Brytania). Rozdzielczość mikroskopu wynosiła 3,5 nm, rozdzielczość detektora promieniowania rentgenowskiego wynosiła 133 eV dla linii Mn K α .

Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM). Obrazy TEM otrzymano na mikroskopie Philips CM-20 Super Twin (Holandia), przy 200 kV i rozdzielczości 0,25 nm.

Aktywność katalizatorów

Oznaczenia aktywności katalizatorów wykonywano w aparaturze do badań metodą ciągłą całkową pod ciśnieniem normalnym oraz pod ciśnieniem podwyższonym (3,5–7,0 MPa).

- W układzie pomiarowym przeznaczonym do badań pod ciśnieniem normalnym surowiec podawano w fazie gazowej, a jego ilość regulowano temperaturą nasycalnika, przez który przepływał wodór. Produkty reakcji analizowano *on-line* na chromatografie gazowym (FID, RTX-1). Aktywność katalizatorów w przemianie:

- *n*-heksanu badano w zakresie temperatury 200–450 °C przy stosunku molowym $H_2:CH = 7:1$ oraz LHSV = 1 h⁻¹ (ilość katalizatora – 3 cm³). Przed oznaczeniem aktywności katalizatory redukowano w przepływie wodoru (450 °C) [184, 192].

- 1-metylnaftalenu oznaczano w zakresie temperatury 200–260 °C i czasu kontaktu 0,15–0,5 s (ilość katalizatora – 100 mg). Przed oznaczeniem aktywności katalizatory redukowano w przepływie wodoru (500 °C) [189].

- W układzie pomiarowym przeznaczonym do badań aktywności katalizatorów pod podwyższonym ciśnieniem (3,5–7,0 MPa) surowiec podawano w fazie ciekłej za pomocą pompy na szczyt reaktora. Reakcje prowadzono przy LHSV = 2,0–3 h⁻¹ oraz $H_2:CH = 350\text{--}500\text{ Nm}^3/\text{m}^3$. Katalizator redukowano w przepływie wodoru w temperaturze 320–480 °C. Ciekłe produkty reakcji były kondensowane na wylocie reaktora, gromadzone przez 1 h, następnie ważone i analizowane metodą GC. Parametry stosowane podczas oznaczania aktywności katalizatorów zależały od używanych surowców. W badaniach prowadzonych pod podwyższonym ciśnieniem jako surowce stosowano: toluen [183], 1-metylnaftalen [187], hydorafinat frakcji oleju napędowego [89, 188], olej parafinowy [182].

Charakterystyka depozytów węglowych

Termoprogramowane utlenianie (TPO). Utlenianie depozytu węglowego (koksu) osadzonego na katalizatorze prowadzono z szybkością 5–10 °C/min w przepływie mieszaniny tlenu (1–2% O₂) w helu (12 cm³/min). Skład gazów (O₂/CO₂) opuszczających reaktor analizowano co 10 °C na chromatografie gazowym (TCD, HyeSepQ). Przed rozpoczęciem analizy układ przedmuchiowano helem w temperaturze 120 °C (1 h) [177, 191].

Nickel catalysts and ruthenium-nickel catalysts supported on Al_2O_3 +ZSM-5: Physicochemical and catalytic properties

ZSM-5 zeolites, two-component ZSM-5+ Al_2O_3 systems, nickel catalysts and nickel-ruthenium catalysts supported on the ZSM-5+ Al_2O_3 were analyzed for physicochemical and catalytic properties, which were related to the preparation method used, as well as to the chemical composition.

Consideration was given to the problem of how the method of combining the zeolite with aluminium hydroxide affects the texture and acid properties of ZSM-5+ Al_2O_3 systems, and how the method of nickel catalyst preparation influences metal-support interactions and catalyst activity in cracking and selective cracking (dewaxing) straight-chain paraffin hydrocarbons and their monomethyl isomers.

For nickel and nickel-ruthenium catalysts, a correlation was found to occur between chemical composition, preparation method and hydrogenating activity in aromatics conversion. For nickel catalysts, a correlation was established between the metal to acid ratio and selectivity in toluene hydrogenation. It has been demonstrated that the method of nickel incorporation and the conditions of thermal treatment influence the nickel-support interactions, and that the quantity of ruthenium, the type of ruthenium precursor and the method of nickel catalyst preparation impact on the metal-metal (Ru-Ni) and metal-support interactions, as well as on the hydrogenating properties of the catalysts in the conversion of 1-methylnaphthalene.

A catalyst formula was derived for obtaining the desired quantity of products which form during conversion of the diesel oil fraction in two 'opposite' reactions (exothermic hydrogenation reaction and endothermic cracking reaction). The products attained at optimal temperature displayed sufficiently good cold-flow properties, and the dearomatization of the feed exceeded 50%.

The chemical composition and physicochemical properties of the catalysts were related to the degree of coking and to the character of the carbonaceous deposits, particular consideration being given to the oxidability of the coke.

Spis treści

Wykaz używanych skrótów i akronimów	4
1. Wprowadzenie	7
2. Cel i zakres pracy	11
3. Właściwości fizykochemiczne i katalityczne modyfikowanego zeolitu ZSM-5 oraz układu dwuskładnikowego ZSM-5+Al ₂ O ₃	13
3.1. Właściwości fizykochemiczne zeolitów H-ZSM-5, Ni,H-ZSM-5 oraz układów Ni,H-ZSM-5+Al ₂ O ₃	13
3.2. Właściwości katalityczne zeolitów H-ZSM-5, Ni,H-ZSM-5 oraz układów Ni,H-ZSM-5+Al ₂ O ₃	26
3.3. Podsumowanie	33
4. Właściwości fizykochemiczne katalizatorów niklowych i rutenowo-niklowych oraz ich aktywność w reakcji hydrokrakingu/selektywnego hydrokraku węglowodorów <i>n</i> -parafinowych	35
4.1. Wpływ składu chemicznego	37
4.1.1. Wpływ ilości zeolitu	37
4.1.2. Wpływ stopnia wymiany jonowej w zeolicie	41
4.1.3. Wpływ ilości metalu	44
4.1.4. Podsumowanie	53
4.2. Wpływ metody preparatyki katalizatorów	55
4.2.1. Wpływ metody preparatyki katalizatorów na ich właściwości fizykochemiczne	55
4.2.2. Wpływ metody preparatyki katalizatorów na ich aktywność	68
4.2.3. Podsumowanie	76
5. Właściwości fizykochemiczne katalizatorów niklowych i rutenowo-niklowych oraz ich aktywność w przemianach węglowodorów aromatycznych	79
5.1. Aktywność katalizatorów w przemianie toluenu	81
5.1.1. Wpływ składu chemicznego katalizatorów na ich aktywność	82
5.1.2. Wpływ sposobu preparatyki katalizatorów niklowych na aktywność katalizatorów niklowych oraz rutenowo-niklowych	90
5.1.3. Podsumowanie	93
5.2. Aktywność katalizatorów w reakcji uwodornienia 1-metylnaftalenu	94
5.2.1. Wpływ ilości rutenu na aktywność katalizatorów rutenowo-niklowych	95
5.2.2. Wpływ metody wprowadzenia niklu i warunków kalcynacji na aktywność katalizatorów niklowych oraz rutenowo-niklowych	99
5.2.3. Wpływ rodzaju prekursora rutenu na aktywność katalizatorów rutenowo-niklowych....	109
5.2.4. Podsumowanie	122
6. Aktywność katalizatorów niklowych oraz rutenowo-niklowych w hydrokonwersji oleju napędowego	125
6.1. Wpływ ilości rutenu	126

6.2. Wpływ sposobu preparatyki katalizatorów niklowych na aktywność katalizatorów ruteno- wo-niklowych	131
6.3. Podsumowanie	137
7. Podatność koksu na utlenianie	139
7.1. Podsumowanie	153
8. Podsumowanie końcowe	155
Piśmiennictwo cytowane	161
Załącznik 1. Zestawienie badanych katalizatorów	177
Załącznik 2. Metodyka badań	181
Streszczenie w języku angielskim	185

Contents

List of abbreviations and acronyms	4
1. Introduction	7
2. Aim and scope of the study.....	11
3. Physicochemical and catalytic properties of modified ZSM-5 zeolite and ZSM-5+Al ₂ O ₃ systems	13
3.1. Physicochemical properties of H-ZSM-5, Ni,H-ZSM-5 and Ni,H-ZSM-5+Al ₂ O ₃	13
3.2. Catalytic properties of H-ZSM-5, Ni,H-ZSM-5 and Ni,H-ZSM-5+Al ₂ O ₃	26
3.3. Summary	33
4. Physicochemical properties of nickel and ruthenium-nickel catalysts and their activity in hydrocracking/selective hydrocracking of <i>n</i> -alkanes	35
4.1. Effect of chemical composition	37
4.1.1. Effect of zeolite quantity	37
4.1.2. Effect of the extent of ion exchange in zeolite	41
4.1.3. Effect of metal quantity	44
4.1.4. Summary	53
4.2. Effect of catalyst preparation method	55
4.2.1. Effect of preparation method on the physicochemical properties of the catalysts	55
4.2.2. Effect of preparation method on catalyst activity	68
4.2.3. Summary	76
5. Physicochemical properties of nickel and ruthenium-nickel catalysts and their activity in the conversion of aromatics	79
5.1. Catalyst activity in toluene conversion	81
5.1.1. Effect of chemical composition on catalyst activity	82
5.1.2. Effect of preparation method on the activity of nickel catalysts and ruthenium-nickel catalysts	90
5.1.3. Summary	93
5.2. Catalyst activity in 1-methylnaphthalene hydrogenation	94
5.2.1. Effect of ruthenium quantity on the activity of ruthenium-nickel catalysts	95
5.2.2. Effect of nickel incorporation method and calcination conditions on the activity of nickel catalysts and ruthenium-nickel catalysts	99
5.2.3. Effect of the type of ruthenium precursor on the activity of ruthenium-nickel catalysts	109
5.2.4. Summary	122
6. Activity of nickel catalysts and ruthenium-nickel catalysts in diesel oil hydroconversion	125
6.1. Effect of ruthenium quantity	126
6.2. Effect of nickel catalyst preparation method on the activity of ruthenium-nickel catalysts	131
6.3. Summary	137
7. Oxidability of coke	139

7.1. Summary 153

8. Summarizing comments 155

Literature 161

Appendix 1. List of catalysts examined 177

Appendix 2. Analytical methods 181

Summary in English 185



PRACE NAUKOWE WYDZIAŁU CHEMICZNEGO
(wydane w latach 2006–2010)

- Nr 1, Monografie nr 1, A. Mucha, *Fosfonamidowe oraz fosfinopeptydowe inhibitory metaloproteaz*, Wrocław 2006
- Nr 2, Monografie nr 2, G. Plaza, *Bioremediacja gruntów silnie zanieczyszczonych związkami ropopochodnymi metodą biopryzmy*, Wrocław 2006
- Nr 3, Monografie nr 3, D. Dobrzyńska, *Kompleksy metali z jonami chinolino-2-karboksylowym i 9,10-dihydro-9-oxo-10-akrydynooctowym – badania strukturalne, spektroskopowe i magnetyczne*, Wrocław 2007
- Nr 4, Monografie nr 4, A. Lewanowicz, *Fotoaktywność układów organicznych. Fotochromizm i fotoluminescencja 1,4-dihydropirydyn i zasad Schiffa*, Wrocław 2007
- Nr 5, Monografie nr 5, E. Beran, *Wpływ budowy chemicznej bazowych olejów smarowych na ich biodegradowalność i wybrane właściwości eksploatacyjne*, Wrocław 2008
- Nr 6, Monografie nr 6, J. Kapała, *Metody interpretacji widm mas związków nieorganicznych i ich zastosowania w wybranych badaniach termodynamicznych*, Wrocław 2010



BIBLIOTEKA GŁÓWNA

346924 L/1

Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej
są do nabycia w księgarni „Tech”
plac Grunwaldzki 13, 50-377 Wrocław
budynek D-1 PWr., tel. 71 320 29 35
Prowadzimy sprzedaż wysyłkową
zamawianie.ksiazek@pwr.wroc.pl

ISSN 1896-4532