

# UNTERSUCHUNG DER MIKROSTRUKTUR VON KATALYSATOREN DER KOHLENWASSER- STOFFINDUSTRIE

Von

M. MOSER, L. VAJTA und I. SZEBÉNYI

Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität, Budapest

Die hier durchgeführten Forschungen an Platin-Katalysatoren, wie sie beim Reformieren von Benzin zur Verwendung gelangen, verfolgte anfänglich das Ziel, den Gefügebau des Gamma-Aluminiumoxyd-Trägers unmittelbar zu betrachten und zu studieren sowie die Art der Verteilung der sehr kleinen (ca. 10 Å) Platinkristallite zu untersuchen [1, 2]. Die Arbeiten erbrachten den Beweis, daß der Gefügebau des Gamma-Aluminiumoxyds mit dem Elektronenmikroskop unmittelbar sichtbar gemacht werden kann (Abb. 1). Die einzelweise und unmittelbare Abbildung der mit außergewöhnlich geringem Dispersionsgrad und in Mengen von bloß einigen Zehntelprozent anwesenden Platinkristalliten ist jedoch heute noch weltweit wegen technischen Schwierigkeiten ungelöst.

Unsere heutige Instrumententechnik ermöglicht es, die relative Platin-konzentration an jeder beliebig gewählten Linie der untersuchten Probe entlang zu verfolgen und zu registrieren. Nach diesem Verfahren lassen sich die Platinmengen und deren Änderungen an Platin-Katalysatoren unterschiedlicher Qualität und Herkunft und unterschiedlichen Zustandes in beliebigen Querschnitten des Katalysators vergleichen. Die Resultate solcher Messungen veranschaulichen die Abb. 2, 3. Um Platin-Katalysatoren zum Benzinreformieren wirtschaftlich einsetzen zu können, ist es wichtig, den mit zunehmender Betriebsdauer eintretenden Verkohlungsprozeß zu kennen. Die übermäßige Kohlenablagerung verringert die Aktivität des Katalysators. Die üblichen Untersuchungsmethoden auf diesem Gebiet beschränken sich vornehmlich auf die analytische Bestimmung des Kohlegehaltes gegebener Proben, liefern also über die Art und Weise des Zustandekommens und über die topographische Situation der Verkohlung bzw. über die Morphologie der Ablagerung von Kohle bzw. von Kohlenverbindungen keine nützlicheren Informationen. Da es zur fachlich richtigen Lenkung der Katalysatorenwirkung und -regenerierung unerläßlich ist, die topographische und morphologische Situation der Verkohlung zu kennen, wurden die in Zusammenarbeit mit mehreren Institutionen durchgeführten Forschungen auf dieses Ziel abgestellt. (Bemerkt sei hierzu, daß das Wesen der Verkohlung und die genaue Zusammensetzung der abgelagerten Kohle bzw. kohlehaltigen Verbindungen noch nicht geklärt sind.)

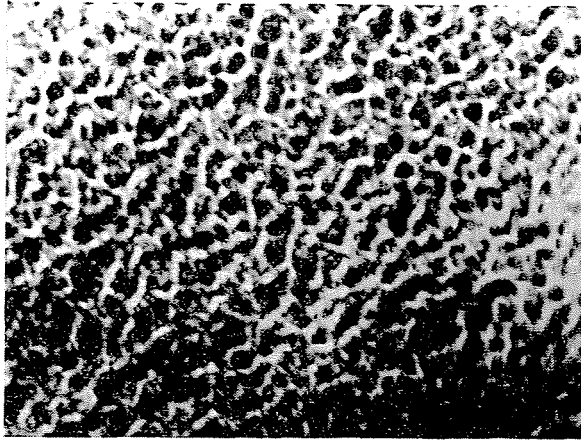


Abb. 1. Elektronenmikroskopische Aufnahme des Gefüges eines Pt-Benzinreformierkatalysators auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger, 486 500 $\times$

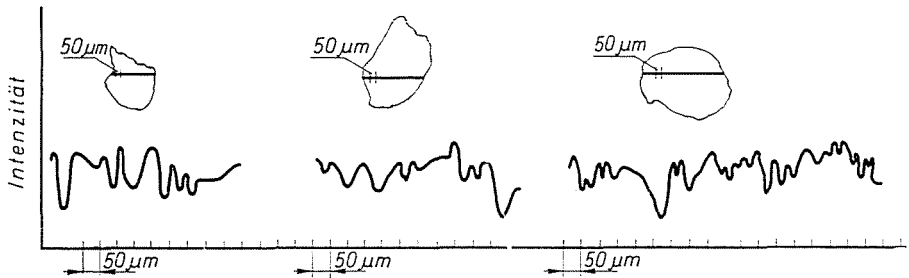


Abb. 2. Die Änderung des Platingehaltes von Pt-Benzinreformierkatalysatoren verschiedener Herkunft entlang der Linie im Querschnitt eines Kornbruchstückes des Katalysators, Typ. AP-56 (30 KV,  $1 \cdot 10^{-7}$  A)

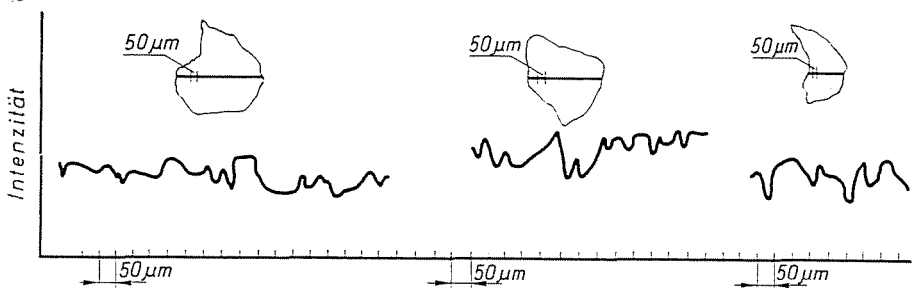


Abb. 3. Die Änderung des Platingehaltes von Pt-Benzinreformierkatalysatoren verschiedener Herkunft entlang der Linie im Querschnitt eines Kornbruchstückes des Katalysators, Typ. RD-150C (30 KV,  $1 \cdot 10^{-7}$  A)

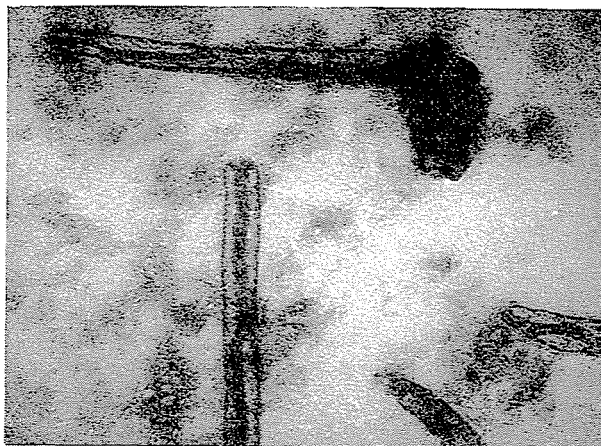


Abb. 4. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines während des Betriebes verkohlten Benzinreformierkatalysators. 105 000 $\times$

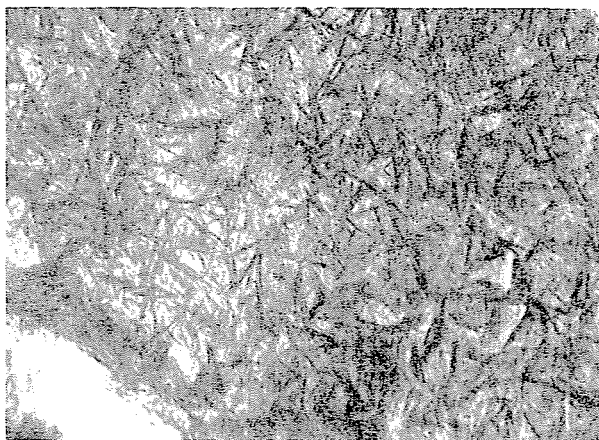


Abb. 5. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines stark verkohlten Benzinreformierkatalysators. 105 000 $\times$

Die Verkohlung der Reformierungs-Katalysatoren und deren morphologische Untersuchung sind in der hier verfügbaren Literatur lediglich erwähnt. An kohlebedeckten und an kohlefreien, keine Kohle enthaltenden Katalysatoroberflächen fanden einzelne Autoren bei Vergleichsuntersuchungen mit dem Scanning-Elektronenmikroskop keine Unterschiede zwischen den untersuchten Oberflächen, während sie bei Untersuchungen an Nickeloberflächen mit einem Belag pyrolitischer Kohle anhand der topographischen Situation die abgelagerte Kohle eindeutig zu unterscheiden vermochten. PRESLAND und TRIMM [3] nahmen an, daß die Kohle auf dem Kata-



Abb. 6. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines stark verkohlten Benzireformierkatalysators. 256 500 $\times$

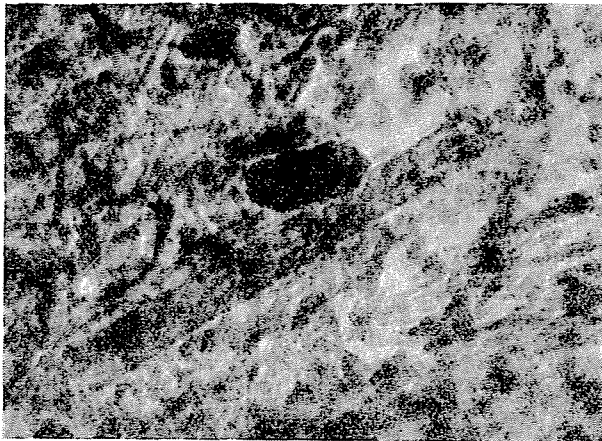


Abb. 7. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines stark verkohlten Benzireformierkatalysators. 256 500 $\times$

lyikator gleichmäßig verteilt und daß ihre Schichtdicke so gering ist, daß sie sich topographisch von der Oberfläche nicht unterscheidet.

Für die hier durchgeführten elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurde von den Verfassern eine präparative Technik ausgearbeitet, mit der es gelang, die charakteristische Anordnung und die morphologischen Verhältnisse der während des Einsatzes der Katalysatoren in diese hineindiffundierten Kohle zu bestimmen (Abb. 4—8). Zur Abbildung und Registrierung der Verteilung der im Katalysator enthaltenen Kohle wurde ein Mikrosonden-Verfahren entwickelt, welches sich zur unmittelbaren Verfolgung sowie zur quali-

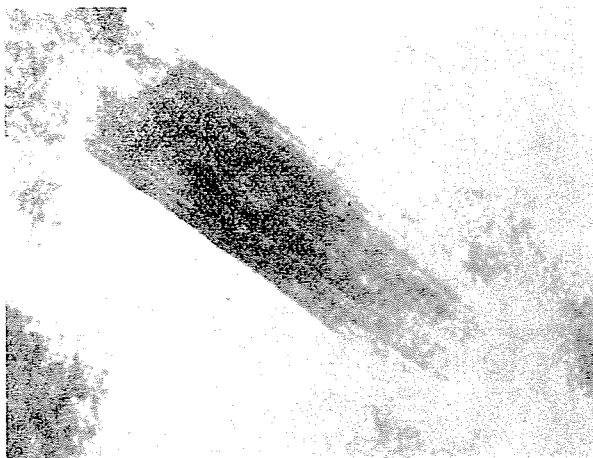


Abb. 8. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines stark verkohlten Benzinreformierkatalysators. 63 500 $\times$

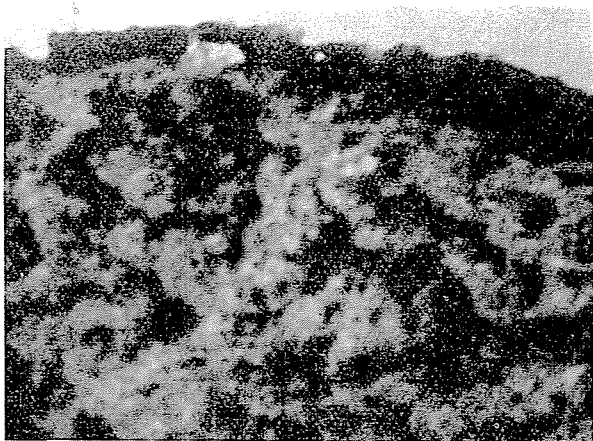


Abb. 9. Kompositions-Elektronenbild des waagrechten Querschnitts eines verkohlten Pt-Benzinreformierkatalysators. 600 $\times$

tativen und schließlich zur quantitativen Charakterisierung des Prozesses (z. B. der Verkohlung) der Katalysatorabnutzung eignet. An den Abb. 9—15 läßt sich die lokale Konzentration der Kohle an unterschiedlich stark verkohlten Katalysatorproben auch visuell gut verfolgen. Abb. 15 enthält das Diagramm der mengemäßigen Verteilung des Kohlengehaltes längs der Linie.

Bei den elektronenmikroskopischen Untersuchungen hatten die Verfasser die Unterstützung des Elektronenmikroskop-Labors der Stahl- und Metallwerke Csepel während die Elektronenmikrosonden-Untersuchungen unter



Abb. 10. C-K $\alpha$ -Röntgenbild des Katalysatorquerschnitts auf der in Bild 9 dargestellten Oberfläche, 600 $\times$

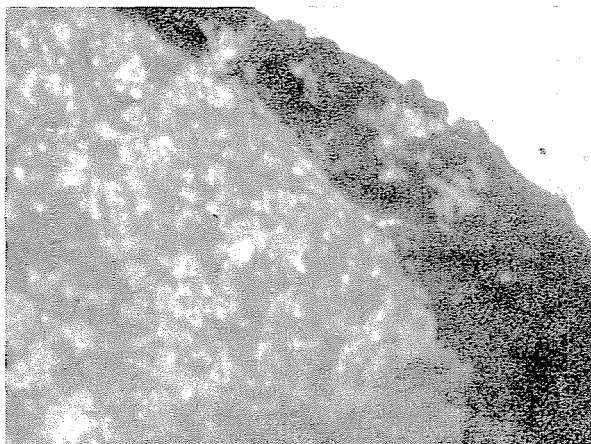


Abb. 11. Kompositions-Elektronenbild des waagrechten Querschnitts eines verkohlten Pt-Benzinreformierkatalysators, 600 $\times$

Mitwirkung von Dr. György Pantó, wissenschaftlichem Mitarbeiter des Geochemischen Forschungsinstituts der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, durchgeführt wurden.

### Zusammenfassung

Dem Studium der Katalysatoren heterogen katalytischer Reaktionen bis in die Tiefe des Mikrogefüges und der Untersuchung der Katalysatorenverbrauchs kommt nicht nur vom wissenschaftlichen, sondern auch vom ökonomischen Gesichtspunkt aus große Bedeutung zu. Alle in der Literatur behandelten Untersuchungsmethoden sind durch die Tatsache



Abb. 12. C-K $\alpha$  Röntgenbild des Katalysatorquerschnitts auf der in Bild 11. dargestellten Oberfläche, 600 $\times$

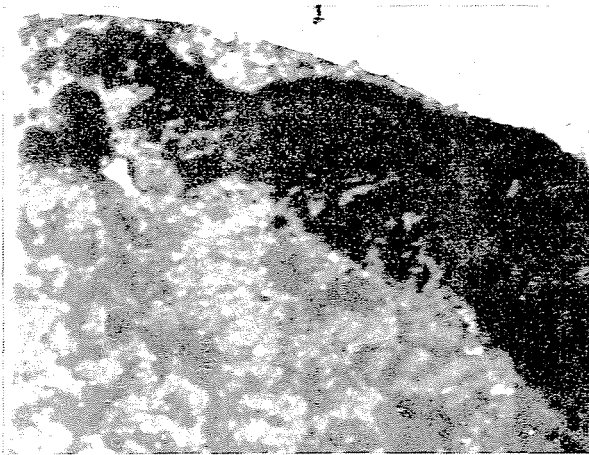


Abb. 13. Kompositions-Elektronenbild des waagrechten Querschnitts eines verkohlten Pt-Benzinreformierkatalysators, 600 $\times$

gekennzeichnet, daß sie sich zur unmittelbaren Deutung des Katalysatorgefüges und des Verbrauchsprozesses nicht eignen.

Nach spezifischen Oberflächenmessungen, mit dem Lichtmikroskop und unter Anwendung verschiedener elektronenoptischer Verfahren haben die Verfasser wertvolle Aufschlüsse über den strukturellen Aufbau und das Gefüge industrieller Katalysatoren erhalten.



Abb. 14. C-K $\alpha$ -Röntgenbild des Katalysatorquerschnitts auf der in Bild 13 dargestellten Oberfläche, 600 $\times$

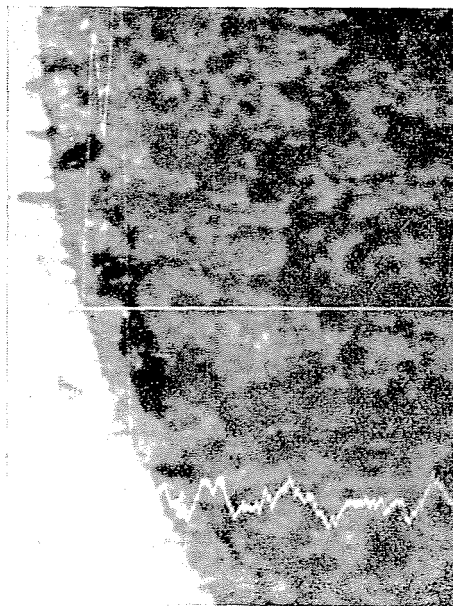


Abb. 15. Kompositions-Elektronenbild und Kohlen-Linienverteilung des Benzinreformierkatalysators, 600 $\times$

### Literatur

1. MOSER, M.—VAJTA, L.—SZEÉÉNYI, I.: Periodica Polytechnica Chem. Eng. **15**, 129 (1971).
2. MOSER, M.—VAJTA, L.—SZEÉÉNYI, I.: Kémiai közlemények **33**, 255 (1970).
3. PRESLAND, A. E. B.—TRIMM, D. L.: Micron **1**, 52 (1969).

Doz. Dr. Miklós MOSER  
 Prof. Dr. László VAJTA  
 Doz. Dr. Imre SZEÉÉNYI

Budapest XI., Budafoki út 8, Ungarn