

NEUE ERGEBNISSE DER PRÜFUNG VON BENZIN-REFORMING-KATALYSATOREN

Von

L. VAJTA, T. MÁNDY, M. MOSER, Z. SCHAY und I. SZEBÉNYI

Lehrstuhl für Chem. Technologie, Technische Universität Budapest und Institut für Hochdruckforschung, Százhalombatta

(Eingegangen am 30. September 1968)

In einer vorigen Publikation der Verfasser [1] wurde ein kurzer Überblick über die licht- und elektronenmikroskopischen Prüfungen neuer und gebrauchter Katalysatorenproben sowie über die spezifischen Oberflächenmessungen nach der BET-Methode gegeben. Um diese Forschungen orientierenden Charakters weiter zu vertiefen, wurden weitere Versuche zur ausführlichen Erkenntnis der Teilchengröße und Größenverteilung des auf Aluminiumoxydträger aufgebrachtene Katalysators durchgeführt. Als Modellmaterial diente unverändert der Reforming-Katalysator Typ RD-150 C der Fa. Komáromi Kőolajipari Vállalat (Komáromer Erdölbetrieb).

I. Meßverfahren

Es ist bekannt, daß sich zur Bestimmung der Korngröße bzw. der Teilchengrößenverteilung zahlreiche Methoden auf zwei Grundlagen bieten, und zwar:

1. direkte Methode, auf Grund elektronenmikroskopischer Aufnahmen,
2. indirekte Methoden unter Anwendung der Röntgendiffraktion und Chemisorption.

Ein Hauptziel des vorliegenden Aufsatzes besteht in einer Vergleichsanalyse der Benzin-Reforming-Katalysatoren durch elektronenmikroskopische und Chemisorptionsmessungen. Die *elektronenmikroskopische* Technik und ihre Auswertungsmethode wurden in der erwähnten Arbeit der Verfasser schon behandelt. Die röntgenanalytische Bestimmung der Korngröße beruht darauf, daß sich bei einer Abnahme der Kristallitgröße unter einer gewissen Grenze (etwa unter 1000 Å) die Linien einer Pulveraufnahme ausbreiten, d. h. es wird auch in der Umgebung der Bragg'schen Gleichung eine Strahlung von meßbarer Intensität mit bestimmten Abbiegungsrichtungen erhalten. Aus der Linienausbreitung läßt sich unter Anwendung der Scherrer-Gleichung die durchschnittliche Kristallgröße errechnen. Im vorliegenden Falle konnte diese Methode wegen des niedrigen Platingehalts der Probe nicht angewandt werden.

Bei der Bestimmung der Korngröße durch *Chemisorption* werden Meßgase und Meßbedingungen verwendet, wo die Pt-Oberfläche in der Probe

möglichst vollkommen, die des Trägers aber nur im minimalen Maße bedeckt wird. Da es bekannt ist, wieviel Moleküle des Adsorbats je ein Platinatom an der Oberfläche abbindet, ist aus der adsorbierten Menge die Zahl der Oberflächenatome einfach zu errechnen. Die Chemisorptionsmessungen wurden auf Grund der von WEIDENBACH und FÜRST [2, 3] beschriebenen Verfahren durchgeführt. Prinzip dieser Messung ist, daß durch jedes Oberflächenatom des Metallplatins bei Raumtemperatur ein Sauerstoffatom chemisorptiv abgebunden wird, und dieser Sauerstoff mit Wasserstoff »titrierbar« ist.

Das »Titrieren« wird so durchgeführt, daß in das die Probe durchströmende stationäre Stickstoffgas bekannte Mengen von Wasserstoffgasimpulsen gegeben werden, und sodann die mit dem Oberflächensauerstoff nicht in Reaktion getretene Wasserstoffmenge auf gaschromatographischem Wege bestimmt wird. Daraus ist die Zahl der Pt-Atome an der Oberfläche leicht zu berechnen.

II. Meßergebnisse

Auf den elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 1—6) sind einerseits Größe, Oberflächengestalt und charakteristische traubenförmige Verknüpfung der γ - Al_2O_3 -Körner, andererseits Größe, Form und Verteilung der Platinkörner, größerer Körner-Aggregate gut zu studieren. Auffallend ist die Anreicherung der Aggregate an den Grenzlinien einzelner Körner. Bei einer eingehenden Untersuchung der neuen und der gebrauchten Proben ist an letzteren auch mit unbewaffnetem Auge die im Gebrauch erfolgte Größenzunahme der Al_2O_3 Körner gut zu beobachten.

Wird auf den Photokopien die Platinkorngröße der neuen und gebrauchten Proben durch direkte Messungen verglichen, ergibt sich, daß dem Wert von 600 Å der gebrauchten Proben gegenüber die durchschnittliche Größe beim neuen Katalysator 450 Å beträgt.

Die Zunahme der Korngröße, größerer Körner-Aggregate ist also auch im Falle von Platin eindeutig, unmittelbar festzustellen. Nach Bestimmung der durchschnittlichen Korngröße und -oberfläche wurde auf den einzelnen Aufnahmen die Oberfläche des Platins auf je einem Gramm der Probe nach folgender Formel berechnet:

$$F_{Pt} = \frac{F \cdot n \cdot f}{F_c}$$

wobei:

F_{Pt} die Oberfläche des auf 1 g des Trägers befindlichen Platins,

F die Oberfläche 1 g des Trägers,

F_c die Oberfläche des auf der elektronenmikroskopischen Aufnahme sichtlichen Katalysators,

n die Platinkornzahl auf der Aufnahme,

f die durchschnittliche Kornoberfläche bedeuten.

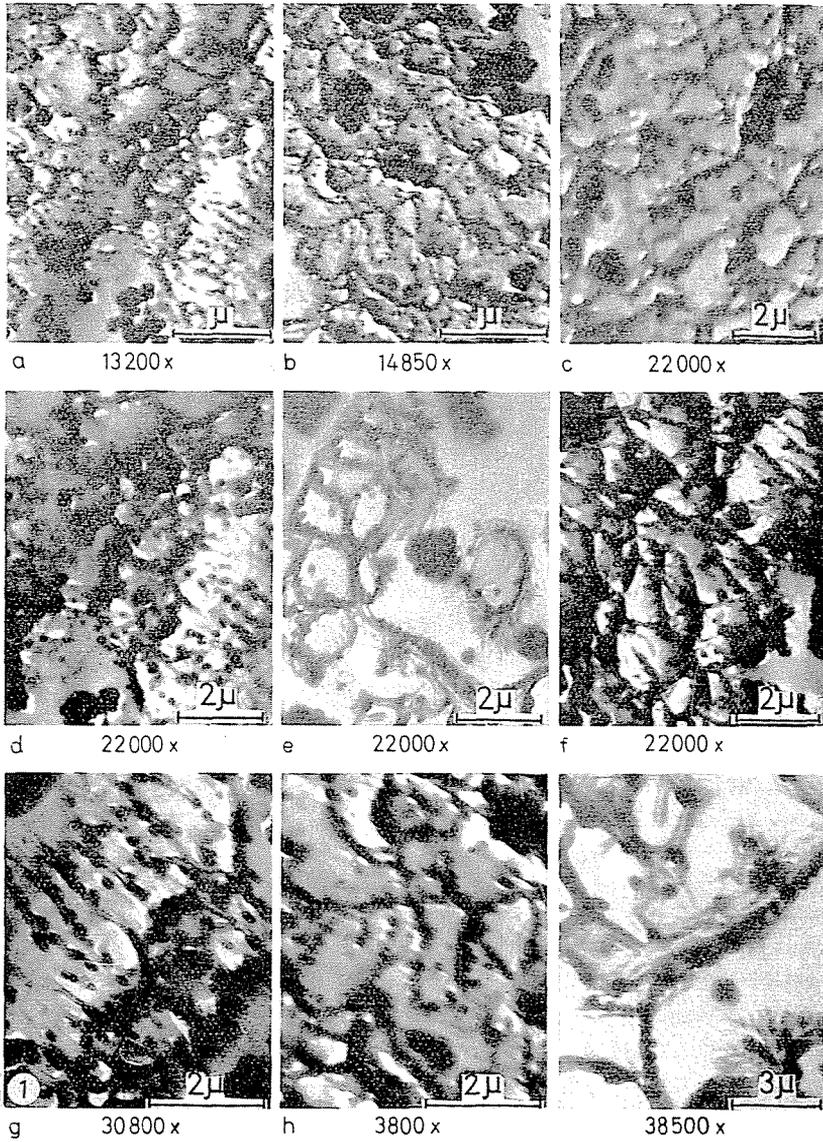


Abb. 1. Elektronenmikroskopische Aufnahmen eines unbenutzten Benzin-Reforming-Katalysators

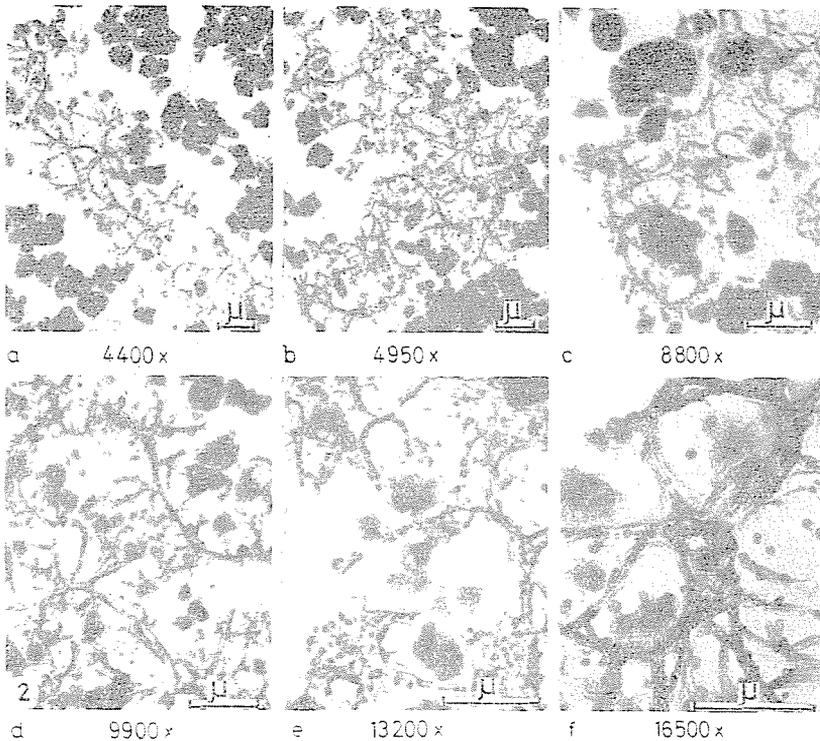


Abb. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahmen eines Benzin-Reforming-Katalysators (zweimal regeneriert)

Auch die Menge der auf 1 g der Probe sichtlichen Platinkristalle wurde anhand der Formel

$$m = \frac{F \cdot n \cdot v \cdot d}{F_e}$$

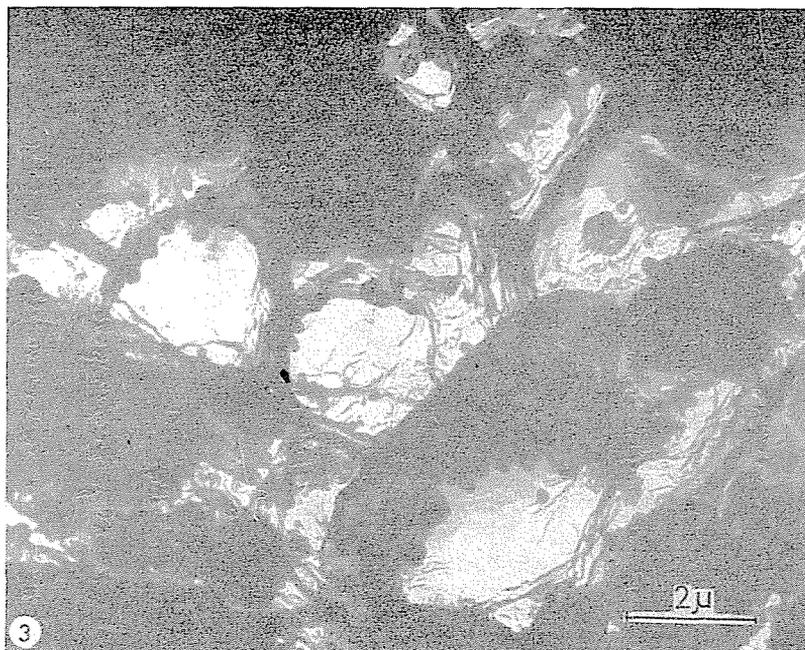
errechnet, wobei:

- m der scheinbare Platingehalt von 1 g der Probe,
- F, n, F_e Größen nach voriger Formel,
- v das Volumen eines durchschnittlichen Kornes
- d die Dichte des Platins

sind.

Die für die beiden Katalysatorenproben erhaltenen Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Durch Chemisorptionsmessungen erhält man unmittelbar die Zahl der Pt-Atome an der Oberfläche und daraus wird die Oberfläche und die durch-



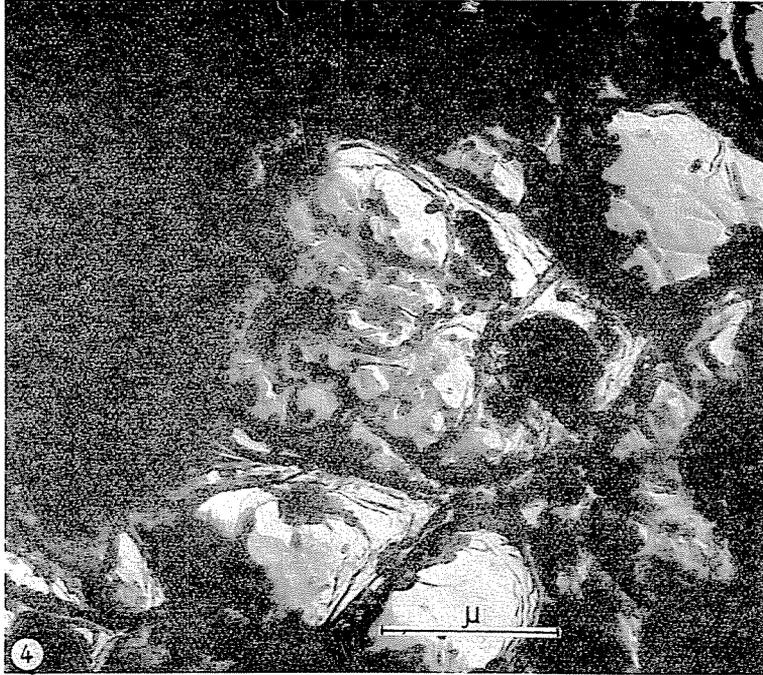
34650 x

Abb. 3.2 Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Benzin-Reforming-Katalysators (zweimal regeneriert)

schnittliche Korngröße des Platins errechnet. Für die vorigen beiden Katalysatoren sind die Werte in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 1

	Neuer Katalysator	Katalysator zweimal regeneriert
Durchschnittliche Pt-Korngröße (Å), größere Körnen-Aggregate	450	610
Pt ₂ -Oberfläche (m ² Pt/g Träger)	0,0041	0,0027
Scheinbarer Pt-Gehalt (Gew. %)	0,067	0,058



24750 x

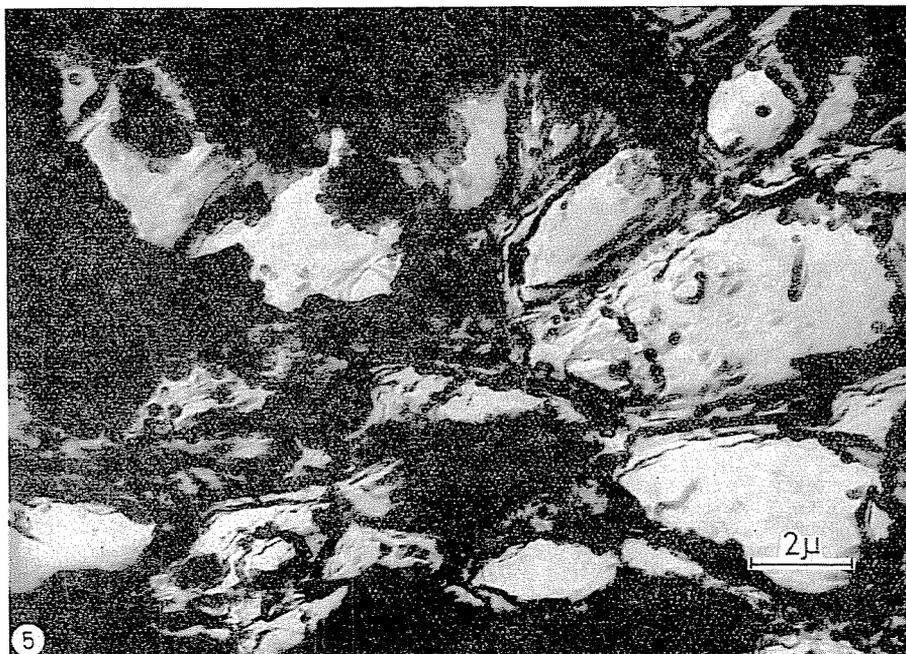
Abb. 4. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Benzin-Reforming-Katalysators (zweimal regeneriert),

Tabelle 2

	Neuer Katalysator	Katalysator, zweimal regeneriert
Durchschnittliche Pt-Korngröße (Å)	17	64
Pt-Oberfläche (m ² Pt/g Träger)	0,450	0,121

III. Auswertung der Ergebnisse

Bei der Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen ist es augenfällig, daß sich die Abmessungen der Platinkörner, größerer Körner-Aggregate auf derselben Aufnahme voneinander kaum unterscheiden, d.h., die Körner bilden ein homodisperses System. Zwischen dem neuen und dem zweimal regenerierten Katalysator besteht ein nicht zu großer, aber eindeutiger Unterschied in der Teilchengröße. Aus dem Vergleich der Daten mit den Ergebnissen der



27500 x

Abb. 5. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Benzin-Reforming-Katalysators (zweimal regeneriert)

Chemisorptionsmessungen ist ersichtlich, daß sich die auf zwei verschiedene Arten erlangten Werte voneinander um 1 bis 1,5 Größenordnungen unterscheiden.

Nach Meinung der Verfasser besteht die Ursache der Abweichung darin, daß durch einen bedeutenden Teil des Platins so kleine Körner gebildet werden, daß diese auf den elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 1–6) nicht sichtbar sind. Diese Feststellung wird dadurch belegt, daß der aus den Aufnahmen errechnete Platingehalt nur $1/5$ des durch eine chemische Analyse bestimmten Wertes ist (0,355%). Es ist auch zu berücksichtigen, daß bei der industriellen Herstellung des Katalysators der größte Teil der angewandten Impregnungslösung in die Poren des Trägers eindringt, und nur ein geringer Teil an der äußeren Oberfläche anhaftet. Dagegen sind auf den elektronenmikroskopischen Aufnahmen die aus der in den Poren aufgesaugten Lösung ausgeschiedenen Platinteilchen wegen ihrer Größe und Anordnung nicht sichtbar. Wenn sich aus der in eine Makropore von 600 Å Durchmesser und 3000 Å Länge eingetragenen Impregnungslösung nur ein einziger Platinkristall bilden würde, wäre dessen Durchmesser nicht größer als etwa 20 Å.

Die auf den elektronenmikroskopischen Aufnahmen gut wahrnehmbare homodisperse Platinkorngröße ist auch leicht zu erklären, denn diese Körner



16500 x

Abb. 6. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Benzin-Reforming-Katalysators (zweimal regeneriert)

bildeten sich bei der Katalysatorenherstellung aus der Impregnierungslösung, die an der äußeren Oberfläche der Katalysatorteilchen anhaftete, sie sind also fast unter den gleichen Umständen entstanden, und es war zu erwarten, daß auch ihre Größe fast die gleiche ist.

Aus dem oben Gesagten läßt sich feststellen, daß die Zunahme der Platinteilchen in Betrieb sowohl mit Hilfe eines Elektronenmikroskops wie durch Chemisorption eindeutig nachweisbar ist. Es muß aber betont werden, daß die durch ein Elektronenmikroskop sichtbaren Kristallite hinsichtlich der katalytischen Aktivität weniger wertvoll sind, auf den Alterungsprozeß kann also in erster Reihe aus den Ergebnissen der Chemisorptionsmessungen geschlossen werden.

Die Rekristallisation des Platins ist nur eine der Ursachen der Desaktivierung, der Alterung des Reforming-Katalysators, dieser Prozeß wird noch durch zahlreiche andere Faktoren beeinflusst. Um zu entscheiden, ob und wie sich diese Wirkungen, Teilprozesse auf dem elektronenmikroskopischen Bild des Katalysators bemerkbar machen, sind noch zahlreiche Untersuchungen notwendig. Nach dem Abschließen der Publikation haben wir unsere Forschungen mit einem Elektronenmikroskop Typ Philips EM 300 fortgesetzt.

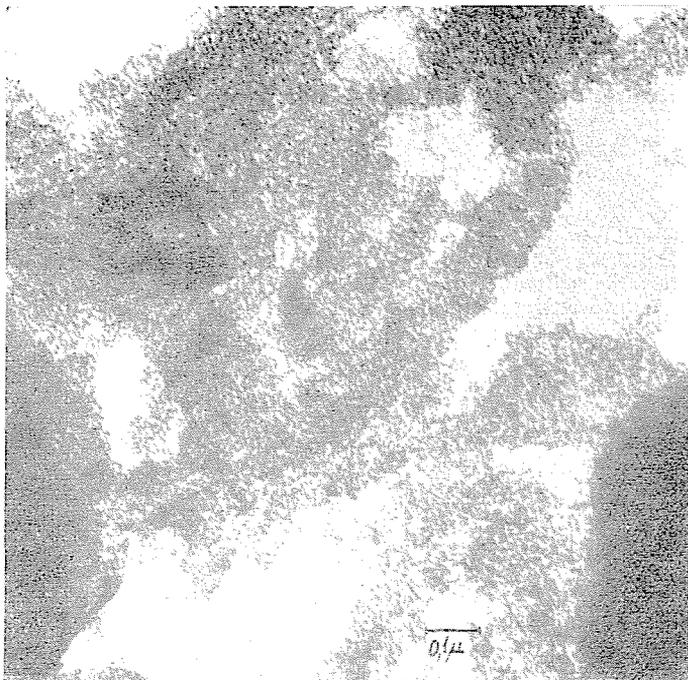


Abb. 7. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines unbenutzten Benzin-Reforming-Katalysators Philips EM 300, 70000 \times

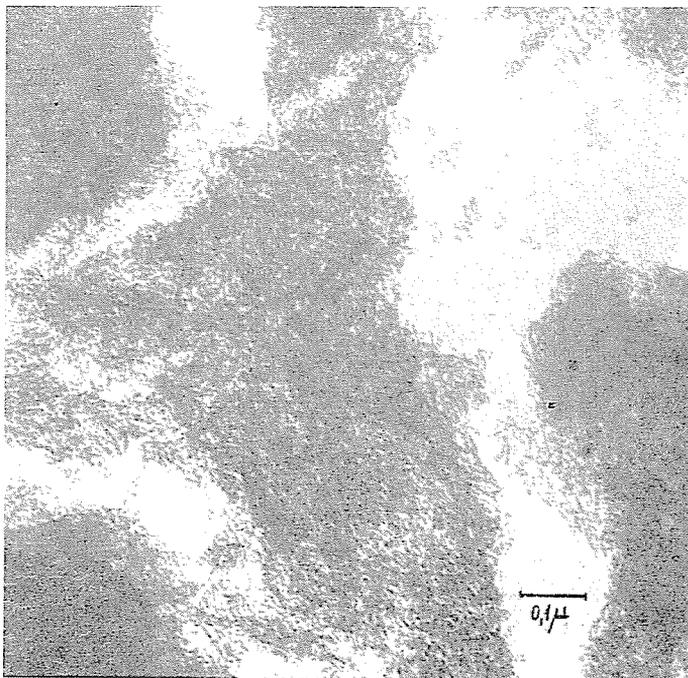


Abb. 8. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines unbenutzten Benzin-Reforming-Katalysators Philips EM 300, 92000 \times

Mit der Dünnschnittmethode ist die unmittelbare Beobachtung der Porenstruktur und der Pt-Korngröße möglich geworden (Abb. 7, 8).

Zusammenfassung

Mit Hilfe elektronenmikroskopischer Aufnahmen und Chemisorptionsmessungen prüften die Verfasser den Einfluß des Dauerbetriebs auf die Änderung der Korngröße eines Reforming-Katalysators. Sie stellten fest, daß die Größenzunahme der Platinkörner während ihrer Anwendung nach beiden Methoden nachweisbar ist.

Literatur

1. VAJTA, L., MOSER, M., SZEBÉNYI, I.: Periodica Polytechnica Chem. Eng. **11**, 253 (1967)
2. WEIDENBACH, G., FÜRST, H.: Chem. Techn. **15**, 589 (1963)
3. STEINGASZNER, P., MÁNDY, T., SCHAY, Z., KARDOS, I.: Kőolaj és Földgáz **1** (101) 151 (1968)

Prof Dr. László VAJTA	}	Technische Universität Budapest, Lehrstuhl für
Dr. Ing. Miklós MOSER		Chemische Technologie, Budapest, XI., Budafoki
Doz. Dr. Imre SZEBÉNYI		út 8, Ungarn

Tamás MÁNDY	}	Institut für Hochdruckforschung, Százhalombatta,
Zoltán SCHAY		Ungarn