

# UNTERSUCHUNG DES PLATFORMING-KATALYSATORS

Von

L. VAJTA, M. MOSER und I. SZE BÉNYI

Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 18. April 1967)

In der Erzeugung von Motorkraftstoffen treten neuerdings an die Stelle der thermischen in zunehmendem Umfang die katalytischen Verfahren. Hochoktanige Benzine werden bekanntlich durch Aromatisierung gewonnen. Die eine der einschlägigen Methoden, das Platforming-Verfahren, reformiert die Destillatbenzine je nach dem Ausgangsstoff bei Temperaturen von 480—540 °C und bei Drücken von 35—48 at mit einem Platinkatalysator auf Aluminiumoxyd als Träger.

An den katalytischen Prozessen ist hierbei auch der  $\gamma$ -Aluminiumoxyd-Träger aktiv beteiligt. Beim Platforming-Verfahren katalysiert das Platin die Teilreaktionen der Hydrierung und Dehydrierung, das saure  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hingegen die Teilreaktionen der Krackung und Isomerisierung. Zwischen Katalysator und Träger spielt sich ferner eine Elektronen-Wechselwirkung insofern ab, als das  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die Elektronenstruktur des mit ihm in Berührung stehenden Platins deformiert [1].

Den Gegenstand von Untersuchungen durch NICOLESCU und GRUIA [3] sowie durch MOSCOU [4] bildeten die Oberfläche und das Porengefüge des Aluminiumoxyds. Die spezifische Oberfläche und die Kapillarerscheinungen am  $\gamma$ -Aluminiumoxyd in Abhängigkeit von der Aktivierungstemperatur wurden von KUCZNYNSKI und PRZYCHODZKA [2] gemessen. Die Untersuchungen von GALANICS [5] über die Ursachen der Desaktivierung des Aluminiumoxyds führten zu der Feststellung, daß sie mit einer Schrumpfung und mit Abnahme der Porosität einhergeht.

Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Aktivität (Lebensdauer) und irgendeiner durch Messung leicht erfaßbaren physikalischen oder physikalisch-chemischen Eigenschaften des reformierenden Katalysators bzw. deren Änderung läßt sich heute noch keineswegs aufstellen. Nähere Einblicke in den Wirkungsmechanismus und den Prozeß der Desaktivierung vermag nur die Gegenüberstellung der Ergebnisse von Untersuchungen zu vermitteln, die nach den verschiedensten Gesichtspunkten durchgeführt werden. Von dieser Erkenntnis ausgehend haben auch wir unsere Untersuchungen in Angriff genommen, u. zw. zunächst mit dem Ziel, die Änderungen klarzustellen, die sich im

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei anhaltender Beanspruchung einstellen. Die vorliegende Arbeit enthält einen Bericht über die Ergebnisse unserer licht- und elektronenmikroskopischen, thermoanalytischen und röntgenographischen sowie der mit dem BET-Verfahren durchgeführten orientierenden Untersuchungen.

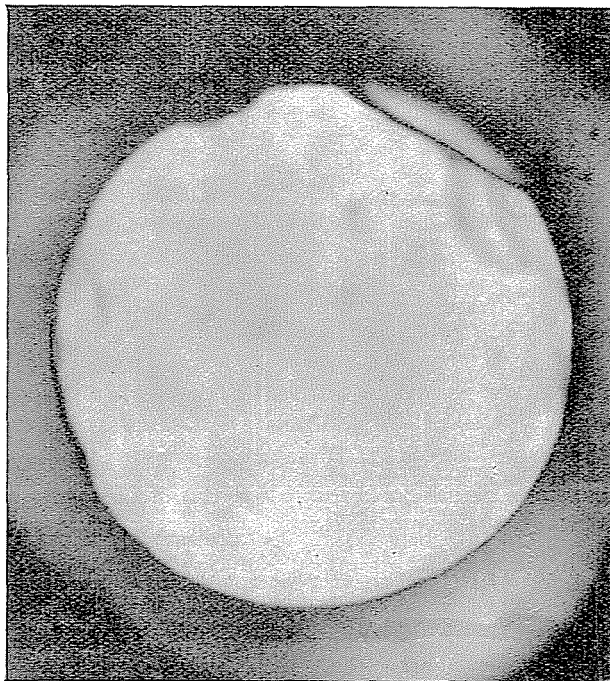


Abb. 1. Oberfläche eines unbenutzten Platforming-Katalysators (in reflektiertem Licht 84 ×)

### Versuchsergebnisse

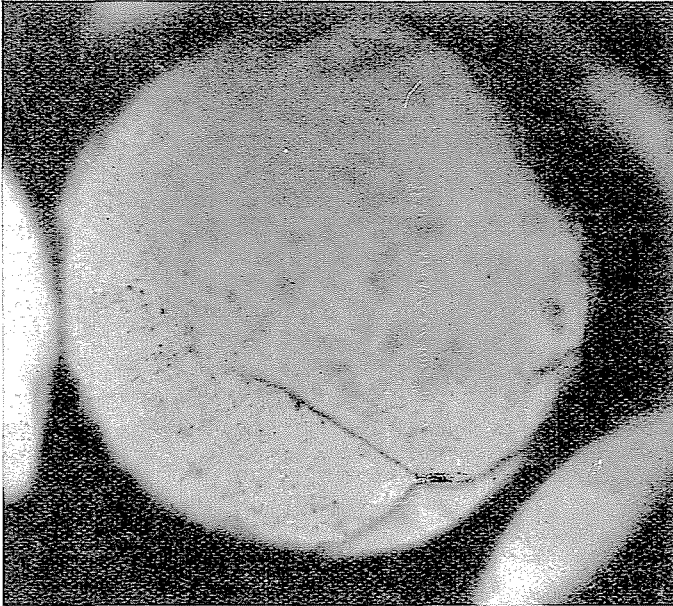
Die verschiedenen Untersuchungen an unbenutzten und benutzten Platinkatalysatoren zeigten folgende Ergebnisse.

#### *Lichtmikroskopische Untersuchungen*

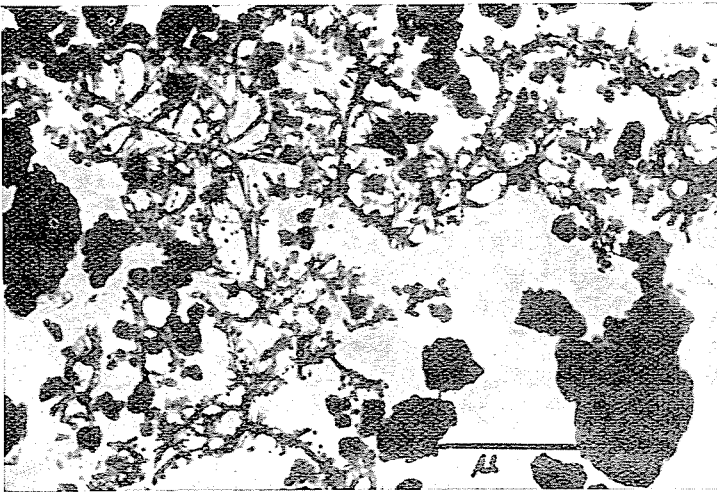
Bei diesen verglichen wir Proben von unbenutzten Katalysatoren mit solchen, die nach einjährigem Gebrauch regeneriert worden waren. Im Gegensatz zu den unbenutzten Proben zeigten die Oberflächen der benutzten deutlich erkennbare Spuren der Verunreinigung. Die Verunreinigung durch Verkokung äußert sich in Gestalt zahlreicher kleinerer oder größerer Herde. Längs der Risse im Inneren des Katalysators lagern sich die verunreinigenden Substanzen konzentriert ab.

*Elektronenmikroskopische Untersuchungen*

Mit diesen Untersuchungen wollten wir in erster Linie die Oberflächen-  
gestalt des Aluminiumoxyds prüfen. So nützlich auch eine Untersuchung des  
mikroporösen Aufbaues der Kontakte gewesen wäre, mußten wir auf eine



*Abb. 2.* Oberfläche eines nach einjähriger Benutzung regenerierten Katalysators (in reflektiertem Licht  $84\times$ )



*Abb. 3.* Elektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines unbenutzten Platforming-Katalysators  $20\,000\times$

solche dennoch verzichten, weil sie bei den gegenwärtig üblichen Verfahren der Herstellung von Abdrücken nicht gelingen kann, denn die von uns benützten Celluloseacetobutyrat-Folien dringen in die kleinen Poren nicht ein. Auch die zur Zeit allgemein angewandten sonstigen Methoden gestatten die Untersuchung kleinerer Poren noch nicht. Nach den elektronenmikroskopischen Aufnahmen baut sich das  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  aus Teilchen auf, die in traubenförmigen Formationen gruppiert sind.

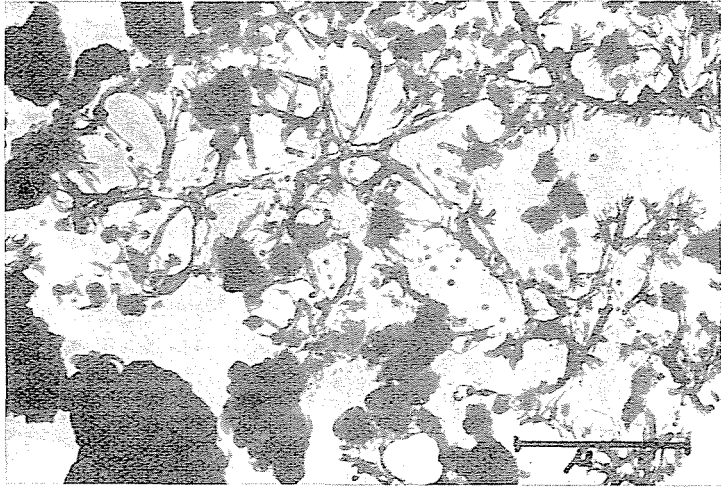


Abb. 4. Elektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines unbenutzten Platforming-Katalysators 23 000fach

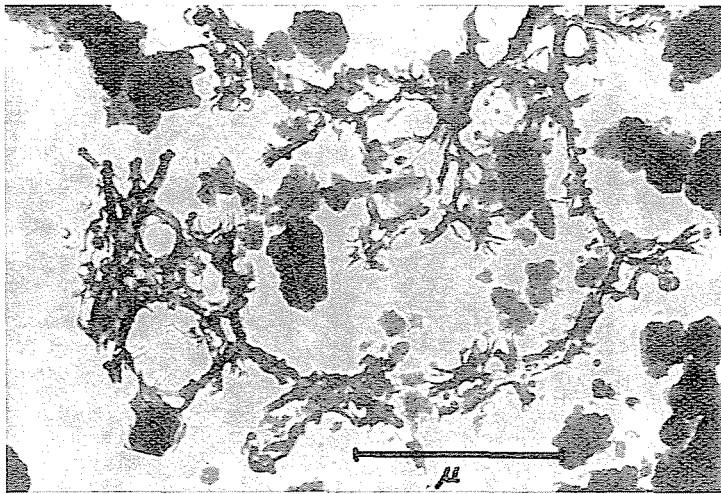


Abb. 5. Elektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines unbenutzten Platforming-Katalysators 28 000fach

Aus dem Vergleich der elektronenmikroskopischen Aufnahmen der aus primären Teilchen zusammengeballten traubenförmigen Gruppen geht hervor, daß die Teilchen in der Originalprobe (unbenutzter Katalysator) wesentlich kleiner sind als diejenigen in den Proben der etwa 1 Jahr lang benutzten Katalysatoren. Mit dem Anwachsen der Korngröße geht eine Verminderung der spezifischen Oberfläche einher.

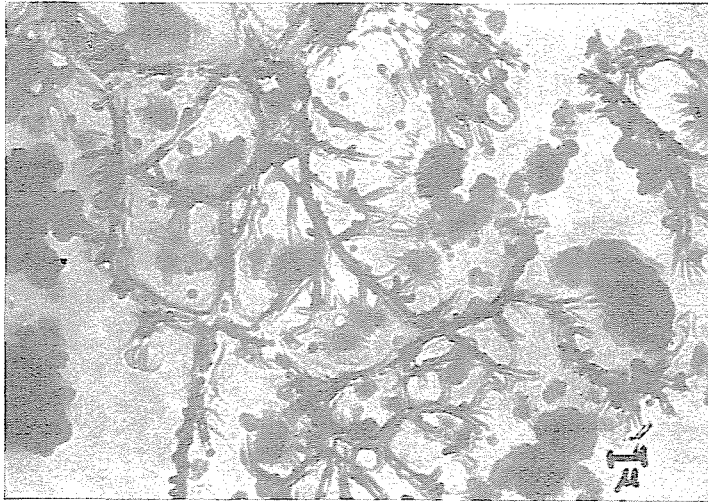


Abb. 6. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Platforming-Katalysators nach einjähriger Benutzung 4400fach

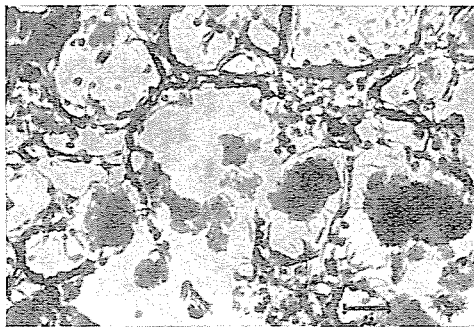


Abb. 7. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Platforming-Katalysators nach einjähriger Benutzung 8300fach

Die spezifische Oberfläche in den Proben der neuen und der gebrauchten Katalysatoren bestimmten wir nach dem BET-Verfahren mit dem Beto-graphen Fabrikat Atlas-Werke (Bremen).

Von 323 m<sup>2</sup>/g verminderte sich die Oberfläche der unbenutzten Probe nach einjährigem Gebrauch auf 144 m<sup>2</sup>/g.

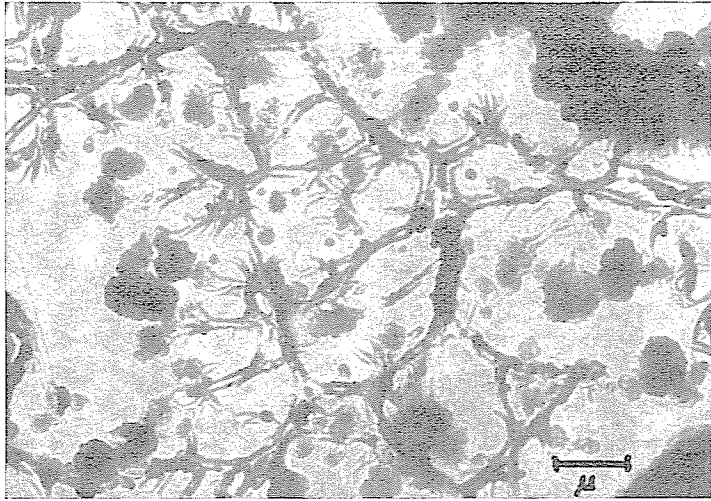


Abb. 8. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Platining-Katalysators nach einjähriger Benutzung 10 000fach

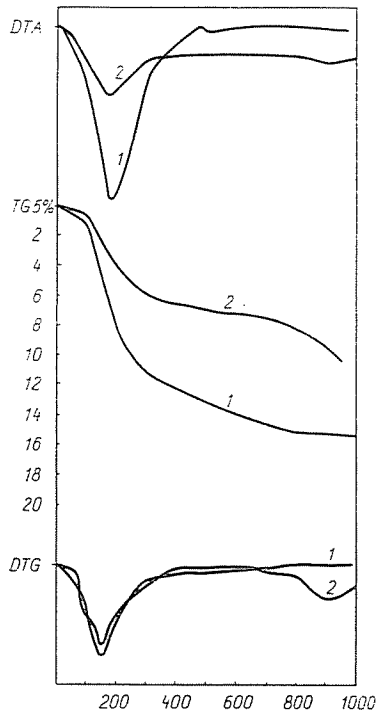


Abb. 9. Derivatogramme eines unbenutzten (1) und eines 1 Jahr lang gebrauchten (2) Platining-Katalysators

### Thermoanalytische Untersuchungen

Nach Beobachtungen zahlreicher Forscher wachsen die außergewöhnlich kleinen (50 Å großen) Kristalle des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an, wenn man dieses bei einer bestimmten Temperatur hält. Diese Vergrößerung der Abmessungen der Kristalle hängt auch mit Umwandlungen der Modifikationen zusammen. Die Vergrößerung der Kristall-Abmessungen bzw. die Umwandlungen werden auch durch Verunreinigungen beeinflusst [6, 7, 8, 9, 10].

Unsere Untersuchungen erstreckten sich ferner auf den Vergleich der Derivatogramme der unbenutzten und der gebrauchten Katalysatoren.

Aus Abb. 9 geht hervor, daß die Probe des längere Zeit gebrauchten, eine kleinere spezifische Oberfläche aufweisenden Katalysators eine geringere Adsorptionsfähigkeit besitzt. Beachtung verdient auch die Tatsache, daß sich die endotherme, auf die bei 900 °C auftretende Gamma-Alpha-Umwandlung hinweisende Spitze bei der verunreinigten (gebrauchten) Probe deutlich abzeichnet, während sich diese Umwandlung bei der Probe des unbenutzten Katalysators noch nicht erkennen läßt.

### Röntgenographische Untersuchungen

Beim Vergleich der röntgenographischen Aufnahmen der neuen und der gebrauchten Proben fällt die mit dem Anwachsen der Kristallkörner zusammenhängende Verschärfung der Reflexion auf. (Die Aufnahmen wurden mit einem Röntgendiffraktometer, Type Rigaku—Denki D—3F gemacht.)

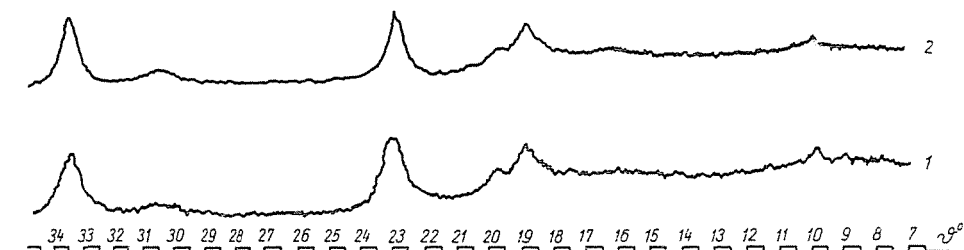


Abb. 10. Röntgenographische Aufnahme eines unbenutzten (1) und eines 1 Jahr lang gefahrenen (2) Platforming-Katalysators

Im gebrauchten Katalysator fanden wir auch relativ große Mengen ( $\sim 5\%$ ) von Verunreinigungen, die wir im Zuge der hier beschriebenen Untersuchungen von den Proben sogleich abtrennten. Die Zusammensetzung der porösen Substanz bestimmten wir — nach Untersuchung mit dem Lichtmikroskop — mit dem Debye—Scherrerschen Röntgenpulververfahren. Im Sinne der Angaben der Tabelle 1 bestand die untersuchte Substanz aus Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe.

Die Verunreinigung ist ein Produkt der Korrosion in der aus Kohlenstoffstahl aufgebauten Stripperkolonne vor dem Aromatisierungsreaktor der

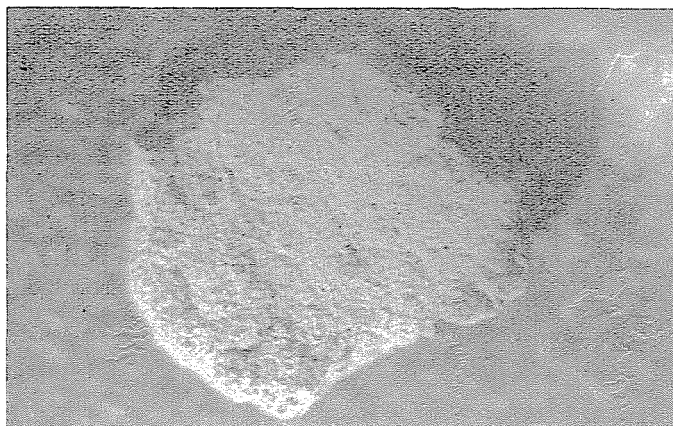


Abb. 11. Lichtmikroskopische Aufnahme von Eisenoxyd-Verunreinigungen (in reflektiertem Licht 50fach)

Tabelle 1

dÅ	Intensität	dÅ	Intensität	dÅ	Intensität	dÅ	Intensität
4,841	5	2,208	4	1,455	2	1,168	5
4,198	3	2,101	6	1,424	2	1,090	5
3,697	4	2,025	7	1,372	2	1,047	3
2,983	6	1,874	1	1,333	1	1,010	3
2,706	5	1,839	3	1,306	1	0,992	2
2,525	10	1,698	5	1,278	3	0,968	4
2,414	1	1,614	7	1,208	2	0,937	4
2,337	4	1,487	8				

Reforming-Anlage des Komáromer Erdölverarbeitung-Unternehmens in Szóny. Sie kann auch zur Ursache von Betriebsstörungen werden.

Die Messungen der spezifischen Oberflächen wurden am Lehrstuhl für Chemische Technologie an der Universität für Chemische Industrie in Veszprém durchgeführt. Für die Durchführung der Untersuchungen soll Herrn Adjunkt Géza Sziklai auch an dieser Stelle gedankt werden.

### Zusammenfassung

Verfasser deuten den Prozeß Desaktivierung des Platinkatalysators auf Aluminiumoxyd-Träger auf Grund licht- und elektronenmikroskopischer sowie röntgenographischer und nach der BET-Methode durchgeführter Untersuchungen. Sie gelangten hierbei zu der Feststellung, daß sich der Kristallaufbau des  $\gamma$ -Aluminiumoxyds, seine Kornabmessungen bzw. seine spezifische Oberfläche bei anhaltender Verwendung im Betrieb in gut meßbarer Weise ändern.



## Schrifttum

1. PETRÓ, J.: Heterogene Katalizatoren (ungarisch). Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1964).
2. KUCZNYNSKI, W., PRZYCHODZKA, T.: Roczniki Chemii **37**, 843—848 (1963).
3. NICOLESCU, A., GRUIA, M., NICOLESCU, J. V.: Revista de chimie **16**, 550—560 (1965).
4. SZABÓ, Z., KALLÓ, D.: Kontaktkatalyse (ungarisch). I/6. 4, VI/3. Akadémiai Kiadó, Budapest 1966.
5. GALANICS, E. T.: Neftepererabotka i Neftechimija 14—15 (1964).
6. NEMECZ, E.: Silikatmineralien und ihre Lagerstättenkunde (ungarisch). Kollegmaterial, Veszprém (1963).
7. GREGORY, J. N., MOORBATH, S.: Trans. Faraday Soc. **47**, 844 (1951).
8. JELLINEK, M. H., FRANKUCHEN, J.: Ind. Eng. Chem. **37**, 158 (1945).
9. FRARY, F. C.: Ind. Eng. Chem. **38**, 129 (1946).
10. RUSSEL, A. S.: Ind. Eng. Chem. **42**, 1332 (1950).

Prof. Dr. László VAJTA }

Dr. Miklós MOSER }

Dr. Imre SZEBÉNYI }

Budapest, XI., Budafoki út 8, Ungarn