



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Kémiai Technológia Tanszék

Oktán reformálás vizsgálata adszorbeált fémekkel módosított katalizátorokon

Tézisfüzet

Fürcht Ákos

okl. vegyészmérnök

Témavezető:

Dr. Tungler Antal

tsz. vez. egyetemi tanár

Budapest

2002.

Bevezetés

Doktori értekezésem kutatómunkám összefoglalása, melyet a MOL Rt. és a Budapesti Műszaki Egyetem Kémiai Technológia Tanszék együttműködésének keretében végeztem. Az iparilag használatos reformáló katalizátort ipari méretben is alkalmazható körülmények között módosítottam, a módosított katalizátorokat pedig ipari körülményeket szimulálva vizsgáltam. A katalizátor módosítását ipari jellegű kutatásokban még nem használt eljárással, fémadszorpcióval valósítottam meg. Az eljárás lényege, és egyben előnye, hogy a módosító fémet közvetlenül a platina felületére visszük fel, ilyen módon biztosítva a fémek közvetlen kapcsolatát. A tesztreakciókban kapott termékminták elemzésének eredményéből lehet arra következtetni, melyek azok a fémek, melyek a megvalósítandó cél felé vezetnek. Doktori munkám elején a következő célkitűzéseket tettem, ill. az alábbi elvárásokat fogalmaztam meg a katalizátorokkal szemben:

- A fémadszorpció módszerének alkalmazása ipari méretben is alkalmazható körülmények között.
- A katalizátorok ipari jellegű tesztelése.
- A reformátum mennyisége ne csökkenjen jelentősen.
- A reformátum oktánszáma ne csökkenjen jelentősen.
- A reformátum összes aromástartalma kedvezően változzon.
- Többszöri regenerálás se befolyásolja a katalizátor tulajdonságait, a módosított katalizátor legyen stabil.

Összefoglalás

Az ipari kétfémes, platina- α / γ -alumínium-oxid katalizátor módosítására irodalmi utalások, személyes beszélgetések és a rendelkezésre álló lehetőségek alapján palládiumot, aranyat, irídiumot, ónt, tellúrt és bizmutot használtam. A módosítás elve az alábbi: Hidrogénnel telítjük a katalizátort (pontosabban a katalizátoron lévő platinát), majd inert atmoszférában a módosító fém ionjait tartalmazó oldattal érintkeztetjük a katalizátort. A platinán adszorbeált hidrogén a kontaktus során fémmé redukálja a módosító fémionokat. Ilyen módon elvileg az adszorbeált hidrogén mennyiségével ekvivalens mennyiségű módosító fémet tudunk szelektíven a platina felületére adszorbeáltatni.

A módosítás után, a katalizátorok jellemzése során derült fény arra, hogy az adszorpciós módszerrel történő módosítás hordozós katalizátor esetén az irodalomban elsősorban platinázott platínára leírtaktól eltérően játszódik le. A hordozó pórusaiból, üregeiből ugyanis nem lehet tökéletesen kimosni a módosító fém ionjait tartalmazó oldatot. A szárítási lépés során a pórusokban maradt ionok a hordozóra impregnálódnak. A hidrogén spillover jelensége szintén hozzájárul a „túlmódosítás” jelenségéhez. Az adszorpció elméleti maximuma felett bevitt módosító fémek is kifejtik hatásukat a katalitikus reakciók során. E hatástól függetlenül, az adszorpcióval szelektíven a platina felületére felvitt módosító fém-mennyiség is kifejti speciális (közvetlen kapcsolat van a platina és a módosító fém között) hatását.

A katalizátorok összetételét atomadszorpciós és röntgenflureszcens spektroszkópiás módszerrel határoztam meg. Egyéb tulajdonságaik jellemzésére kemisorpciós és röntgenfotoelektron spektroszkópiás módszert használtam. A katalizátorokkal oktán alapanyaggal 480 és 510 °C-on reformálási kísérleteket folytattam. A reakciótermékek összetételét gázkromatográfiás módszerrel határoztam meg. Az összetétel alapján aktivitás és szelektivitás szempontjából értékeltém az egyes katalizátorokat.

A referenciaként használt és a módosított katalizátorokat először az iparival megegyező körülmények között vizsgáltam (térsebesség, nyomás, hőmérséklet, hidrogén/szénhidrogén arány). A tapasztalatok alapján megállapítottam, hogy a katalizátorok többsége nem vizsgálható hitelesen. A referencia, a palládiummal, az arannyal, az irídiummal és az ónnal módosított katalizátorokon tapasztalt közel 100%-os konverzió miatt ugyanis a másodlagos reakciók jelentősen befolyásolják a katalizátorok működését. A termékminták elemzése során nem lehet elkülöníteni az elsődleges és másodlagos reakciók termékeit.

Az adott mennyiségű bizmuttal és tellúrral módosított katalizátor esetében a konverzió értéke a vizsgálatok értékelhetősége szempontjából megfelelő volt. A módosítók legszembetűnőbb hatása a katalizátor aktivitásának jelentős csökkentése volt, ami nem meglepő, hiszen mindkét fém ismert katalizátorméreg. Mégis, irodalmi utalások szerint pozitív hatás volt várható. A pozitív hatást a szelektivitások oldaláról kísérleteim is alátámasztották, hiszen a folyadék termékben jelentősen csökkent az aromás vegyületek mennyisége, míg az izoparaffinok mennyisége nőtt. Ipari felhasználás szempontjából ezek a katalizátorok kis aktivitásuk és alacsony folyadékhozamuk miatt mégsem jöhetnek számításba. Hatásmechanizmusuk szerint a platínán adszorbeálódnak, így a katalizátor fémes helyeit szelektíven blokkolják. A lehetséges reakcióutak közül ezért a savas helyeken lejátszódó reakciók válnak dominánssá (hidrokrakkolódás, izomerizáció).

Az ipari körülmények között túlságosan aktív katalizátorokat csökkentett konverzió mellett kellett vizsgálni, hogy összehasonlíthatóak legyenek. Ennek érdekében a térsebesség növelésével kísérletsorozatot végeztem, melynek során megállapítottam, hogy a rendelkezésre álló reaktorban a maximális térsebesség mellett, azaz 4 h^{-1} érték mellett a katalizátorok összevethetők egymással.

Megnövelt térsebesség mellett vizsgáltam a palládium, arany, irídium és ón hatását. Megállapítottam, hogy az irídium és az arany hatására a reformáló katalizátor aktívabb lett a referenciánál: magasabb konverzió értékeket kaptam. A különböző hőmérsékleten kapott folyadékhozamot és a gázmennyiséget összehasonlítva kiderült, hogy a módosított katalizátorok gáztermelő szelektivitása csak kismértékben függ a hőmérséklettől, szemben a kiindulási katalizátorral, ahol magasabb hőmérsékleten jelentősen csökkent a folyadék termék mennyisége. Az inaktív arany a platina felületét kisebb klaszterekre bontja, így a szelektivitás a nem destruktív reakciók felé tolódik el. Mindkét fém növeli a reformátum aromás, és csökkenti az izoparaffin tartalmát, mely hatás a kezdeti célkitűzésekkel ellentétes, ezért ipari felhasználás egyik fém esetében sem javasolható.

Szemben a fenti két módosítóval az ón és a palládium kedvezően befolyásolta a katalizátor szelektivitását. Az adszorpcióval felvitt ón hatására magasabb hőmérsékleten nagyobb folyadékhozamot tapasztaltam, mint a kiindulási katalizátoron. Összetétel szempontjából pedig alacsonyabb hőmérsékleten mérhető javulás (magasabb hőmérsékleten viszont kismértékű romlás) volt tapasztalható, amennyiben a reformátum aromás tartalma csökkent, izoparaffin tartalma pedig nőtt. Magyarazata a gátolt fémfunkció, amit a naftén típusú vegyületek közel megkétszereződött mennyisége is alátámaszt. A palládium szintén hasonló mennyiségű folyadék terméket eredményezett, mint az alapul vett katalizátor. Ugyanakkor az ónnal ellentétben palládiumot alkalmazva a módosítás során, magasabb hőmérsékleten nő meg a módosított katalizátor izoparaffin/aromás aránya, kisebb hőmérsékleten pedig gyakorlatilag változatlan maradt. A magasabb hőmérsékleten tapasztalt kedvező szelektivitás-befolyásoló hatás ipari szempontból nagyobb jelentőségű.

Összességében tehát a palládiumot találtam a leghatékonyabb módosító fémnek, mert folyadékhozama csak kismértékben csökkent, szelektivitása $480 \text{ }^\circ\text{C}$ -on hasonló volt, $510 \text{ }^\circ\text{C}$ -on az izoparaffin/aromás aránya pedig nőtt. Tulajdonságai alapján potenciálisan ipari felhasználásra is alkalmas lehetett volna a katalizátor, ezért részletesebb vizsgálatokat végeztem vele.

A részletesebb vizsgálatok során az oktán teszt alapanyagot ipari alapbenzinnel váltottam fel, s vizsgáltam, hogy a produkált pozitív tulajdonságokat ipari körülmények között, ipari

alapanyaggal is hozza-e a palládiummal módosított katalizátor. Az eredmények szerint kisebb mértékben, de hozza a korábban tapasztalt kedvező hatását.

Végül a hatodik kiindulási feltétel teljesülésére készítettem kísérletsorozatot. Kíváncsi voltam, a módosított katalizátorok hogyan viselkednek többszöri regenerálás (oxidáció-redukció) után. A tapasztalat szerint az ónnal ill. irídiummal módosított katalizátorok észlelhető aktivitás vagy szelektivitás-változás nélkül viselik a háromszori regenerálást is. Az említett két módosított katalizátor esetében nem változtak meg a vizsgált paraméterek. A másik két fém, az arany és a palládium esetében sajnos nem beszélhetünk stabil regenerálás tűrő képességről. Az első ciklus még minimális hatással volt a katalizátorokra, de a további oxidációs-redukciós ciklusok – különösen a palládiummal módosított katalizátor esetében – jelentős felületi platina-palládium (-arany) átrendeződéssel jártak. Az átrendeződés hatására jelentősen csökkent a katalizátorok aktivitása, ami az ipari használhatóságot végül a palládium esetében is kizárja.

Röviden összegezve kutatásaim eredményét meg kell állapítani, hogy bár ipari alkalmazás szempontjából is hasznos katalizátort nem sikerült előállítani az alkalmazott fémadszorpciós módszerrel, a doktori kutatások nyomán nyilvánvalóvá vált, hogy a módszer megkötésekkel, de alkalmazható hordozós katalizátorok előállítása során. Korlátozó tényező, hogy a hordozó pórusos jellege miatt az adszorpcióval párhuzamosan a legtöbb esetben impregnálási mechanizmussal is került módosító fém a katalizátorra. Ugyanakkor az impregnálással felvitt módosító fém mellett észrevehetően megnyilvánul a szelektíven a platina felületére adszorpcióval felvitt fém hatása. A katalizátor részben gátolt, dezaktivált fémfunkciója elsősorban az adszorbeált fémnek köszönhető.

Tézisek

Az ipari reformáló Pt-Sn/Al₂O₃ katalizátor különbözőfémekkel végzett adszorpciós módosítása, fiziko-kémiai vizsgálata és katalitikus jellemzése nyomán a következő új tudományos eredmények születtek:

1. Alumínium-oxid hordozós platina katalizátoron a fémadszorpció nem önmagában játszódik le, mert a hidrogén spillover és a hordozó pórusos szerkezete miatt az alumínium-oxid is adszorbeál bizonyos mennyiségű módosító iont (impregnálás).
2. Ipari katalizátor adszorpcióval megvalósított módosítása során az adszorbeált hidrogén többszörösének megfelelő mennyiségű tellúr, bizmut, irídium, arany ill. palládium válik le.
3. A platinán adszorbeálódott tellúr és bizmut a katalizátor fémes helyeit szelektíven blokkolja, így a lehetséges reakció utak közül a savas helyeken lejátszódó reakciók dominálnak (hidrokrakkolódás, izomerizáció).
4. Az irídiummal és arannyal módosított katalizátorok hidrokrakkoló aktivitásának hőmérséklet-függősége csökkent a kiindulási katalizátorhoz képest, s ezzel együtt a folyadékhozam értékek csak kis mértékben változnak a reakcióhőmérséklettel.
5. Az adszorpcióval felvitt ón a fémes funkció szelektív gátlása miatt – a platínával való kölcsönhatása révén – az aktivitás minimális csökkenése mellett az izoparaffin/aromás arány növekedését idézi elő.
6. Az arany és főleg a palládium esetében az ismétlődő oxidáció-redukció hatására a módosító fémek és a platina kölcsönhatása olyan módon változik (ötvöződés, felületi átrendeződés), hogy a katalizátor fokozatosan veszít aktivitásából, a destruktív reakciók szelektivitása pedig nő (csökken a folyadékhozam).

Publikációk

A doktori munka témakörében angolul megjelent közlemények, elhangzott előadások, bemutatott poszterek:

1. **Ákos Fürcht**, Antal Tungler, Sándor Szabó, Antal Sárkány, *n-Octane reforming over modified catalysts I. The role of Sn, Te and Bi under industrial conditions*, Applied Catalysis A: General 226 (2002) 155-161.
2. **Ákos Fürcht**, Antal Tungler, Sándor Szabó, Zoltán Schay, László Vida, Iván Gresits, *n-Octane reforming over modified catalysts II. The role of Au, Ir and Pd*, Applied Catalysis A: General 231 (2002) 151-157.
3. **Ákos Fürcht**, Antal Tungler, Sándor Szabó, *n-Octane reforming: Conversion and selectivity dependence on space velocity*, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 72 (2001) 269-275.
4. **Ákos Fürcht**, Antal Tungler, Sándor Szabó, *n-Octane reforming over modified catalysts: Effect of regeneration on the catalyst performance*, Reaction Kinetics and catalysis Letters, 76 (2002) 227-233.
5. **Ákos Fürcht**, Antal Tungler, Sándor Szabó, *Modification of reforming platinum catalysts by metal adsorption*, Oral presentation, Catalysis and Adsorption in Fuel Processing and Environmental Protection, Kudowa Zdrój, Poland, 1999.
6. **Ákos Fürcht**, Antal Tungler, Sándor Szabó, *Modification of reforming platinum catalyst by adsorbed metals*, Poster, 5th Pannonian International Symposium on Catalysis, Kazimierz Dolny, Poland, 2000.

Egyéb közlemények:

7. Antal Tungler, **Ákos Fürcht**, Zsolt Pál Karancsi, Gábot Tóth, Tibor Máthé, László Hegedűs, Ákos Sándi, *Diastereoselective and enantioselective heterogeneous catalytic hydrogenation of aminocinnamic acid derivatives*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 139 (1999) 239-244.
8. Antal Tungler, László Hegedűs, Karina Fodor, Gabriella Farkas, **Ákos Fürcht**, Zsolt Pál Karancsi, *Reduction of dienes and polyenes*, in Zvi Rappoport (ed.), The chemistry of dienes and polyenes, Vol 2, John Wiley & Sons, Chichester, 2000, p. 991-1028.