

Mgr inż. Aleksandra Masalska

"Z BADAŃ NAD PREPARATYKĄ MATRYC I KATALIZATORÓW
KRAKINGOWYCH ICH WŁAŚCIWOŚCIAMI FIZYKOCHEMICZNYMI
I AKTYWNOŚCIĄ KATALITYCZNĄ"

Praca doktorska

wykonana

w Instytucie Chemii i Technologii Nafty i Węgla
Politechniki Wrocławskiej

Promotor: Prof.dr hab.inż.Jerzy Grzechowiak

Wrocław 1982

Składam serdeczne podziękowania mojemu
Promotorowi Profesorowi Jerzemu Grzechowiakowi
za wytyczenie kierunku badań i opiekę naukową
oraz Doktor Jolancie Grzechowiak za cenne
uwagi oraz pomoc w realizacji celów.

Spis treści

	str.
I. WSTĘP	1
II. CEL PRACY	3
III. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	4
1. Chemiczne podstawy procesu i mechanizm reakcji krakingu katalitycznego	4
1.1. Chemiczne podstawy procesu krakingu katalitycznego	4
1.2. Mechanizm reakcji krakingu katalitycznego na katalizatorach zeolitowych	11
2. Przemysłowe katalizatory zeolitowe krakingu katalitycznego	17
3. Preparatyka katalizatorów zeolitowych na bazie amorficznej glinokrzemianowej matrycy	19
3.1. Preparatyka matrycy glinokrzemianowej	20
3.2. Preparatyka katalizatora zeolitowego	24
4. Dezaktywacja katalizatorów	29
5. Własności fizykochemiczne katalizatorów zeoli- towych	31
5.1. Jonowymienne własności katalizatorów zeolitowych	32
5.2. Międzyfazowe przejścia kationów	34
5.3. Struktura porowata katalizatorów zeoli- towych	36
5.4. Własności kwasowe katalizatorów zeolitowych	40
5.5. Aktywność katalizatorów zeolitowych	43
5.5.1. Wpływ rodzaju matrycy na aktywność katalizatorów zeolitowych	43
5.5.2. Wpływ rodzaju zeolitu na aktywność katalizatorów zeolitowych	46
5.5.3. Wpływ ilości zeolitu na aktywność katalizatorów zeolitowych	49
5.5.4. Wpływ rodzaju kationu w zeolicie na aktywność katalizatorów zeolitowych	51

5.5.5. Wpływ stosunku $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ w zeolicie na aktywność katalizatorów zeolitowych	53
5.5.6. Wpływ stopnia wymiany jonowej w zeolicie na aktywność katalizatorów	55
6. Związek między aktywnością, kwasowością a strukturą porowatą katalizatorów zeolitowych	56
7. Wpływ wstępnej hydrowy rafinacji surowca na aktywność katalizatorów zeolitowych	60
IV. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	63
1. Metodyka badań	63
1.1. Metody oznaczeń własności fizykochemicznych matryc i katalizatorów	64
1.2. Metody oznaczania własności fizykochemicznych surowców	76
1.3. Wydzielanie składników grupowych z destylatów próżniowych	78
2. Preparatyka matryc glinokrzemianowych i katalizatorów zeolitowych	80
2.1. Preparatyka matryc glinokrzemianowych ze szkła wodnego i glinianu sodowego	80
2.2. Preparatyka matryc glinokrzemianowych z sizolu i roztworu soli glinu	83
2.3. Wymiana jonowa zeolitów	84
2.4. Preparatyka katalizatorów zeolitowych	86
3. Charakterystyka zeolitów będących komponentami katalizatorów zeolitowych	86
4. Dobór warunków dezaktywacji matryc i katalizatorów krakingu katalitycznego	88
5. Własności matryc i katalizatorów zawierających zeolit w formie MZR, H-Y	93
5.1. Własności fizykochemiczne matryc i katalizatorów otrzymanych ze szkła wodnego i glinianu sodowego	93

5.1.1. Wpływ sposobu preparatyki matryc i katalizatorów na ich własności fizykochemiczne	94
5.1.1.1. Wpływ sposobu obróbki termicznej na własności fizykochemiczne matryc i katalizatorów	94
5.1.1.2. Wpływ pH środowiska na własności fizykochemiczne matryc i katalizatorów ...	98
5.1.1.3. Wpływ rodzaju czynnika strącającego na własności fizykochemiczne matryc i katalizatorów	101
5.1.2. Wpływ zawartości tlenku glinu na własności fizykochemiczne matryc i katalizatorów	105
5.1.3. Wpływ procesu dezaktywacji matryc i katalizatorów na ich własności fizykochemiczne	106
5.1.3.1. Wpływ procesu dezaktywacji matryc i katalizatorów zeolitowych na ich podstawowe własności fizykochemiczne oraz kwasowość ..	106
5.1.3.2. Wpływ procesu dezaktywacji matryc i katalizatorów na ich strukturę porowatą ...	111
5.1.4. Własności krakujące matryc i katalizatorów zeolitowych	114
5.1.4.1. Aktywność amorficznych glinokrzemianów	114
5.1.4.2. Aktywność katalizatorów zeolitowych	115
5.2. Własności matryc otrzymywanych na bazie sizolu	116
5.3. Wybór optymalnej matrycy	118
6. Własności fizykochemiczne katalizatorów zawierających różne komponenty zeolitowe	119
6.1. Własności fizykochemiczne i struktura porowata katalizatorów zeolitowych	119

6.2. Wpływ procesu dezaktywacji na własności katalizatorów zeolitowych	123
6.3. Własności krakujące katalizatorów zeolitowych	126
7. Związek między kwasowością, aktywnością a strukturą porowatą katalizatorów zeolitowych	130
8. Wpływ wstępnej hydrowy rafinacji surowca na aktywność katalizatorów zeolitowych	135
9. Krakowanie katalityczne komponentów grupowych na katalizatorze Super D	136
10. Wnioski	140
11. Spis literatury	144

I. WSTĘP

Przed wprowadzeniem zeolitów do katalizy w procesie krakingu katalitycznego stosowano katalizatory oparte na amorficznych glinokrzemianach. Były to syntetyczne niskoglinowe katalizatory /zawierające około 13 % Al_2O_3 / i wysokoglinowe /zawierające od 25 do 45 % Al_2O_3 /. Stosowano też katalizatory półsyntetyczne /otrzymywane przez wprowadzenie do glinokrzemianu wysokokrzemowego od 30 do 40 % mas. glinki kaolinowej/. Wprowadzenie zeolitów do amorficznych glinokrzemianów spowodowało olbrzymi skok w jakości katalizatorów. Pierwszym katalizatorem tego typu był katalizator Durabed-1 zastosowany przez firmę Socony Mobil Oil w 1962 r.

W wyniku zastosowania katalizatorów zeolitowych wydajność benzyny w instalacjach krakingu katalitycznego wzrosła od 25 do 50%, podczas gdy w tych samych instalacjach - na skutek różnych ulepszeń konstrukcyjnych w ciągu wielu lat - przy zastosowaniu amorficznych glinokrzemianów udało się podnieść wydajność benzyny o 2-5 % [1].

Katalizatory zeolitowe w porównaniu z amorficznymi przy tym samym stopniu przemiany surowca dają benzynę o niższej liczbie oktanowej [2,3]. Są one mniej selektywne względem lekkich węglowodorów olefinowych [4]. W produktach gazowych otrzymanych na katalizatorach zeolitowych obserwuje się mniejszą zawartość wodoru i węglowodorów od C_1 do C_2 , natomiast większą - izobutanu. Stopień zakoksowania katalizatorów zeolitowych jest mniejszy niż katalizatorów amorficznych [5]. Katalizatory zeolitowe są bardziej odporne na działanie zawartych w surowcu związków siarki i azotu [6,7].

Większa żywotność katalizatorów zeolitowych w porównaniu do amorficznych sprawia, że koszt ich zużycia w przeliczeniu na jednostkę gotowego produktu jest taki sam jak katalizatorów amorficznych a czasem i niższy [8].

II. CEL PRACY

Celem badań było otrzymanie katalizatora zeolitowego o dobrych własnościach krakujących. Założeniem pracy było również określenie wpływu ilości siarki i azotu zawartych w składnikach grupowych surowca na wydajność produktów krakingu.

Dla realizacji tych celów przeprowadzono badania, które obejmowały : określenie wpływu warunków syntezy bezpostaciowych glinokrzemianów oraz rodzaju zeolitu na podstawowe własności fizyko-chemiczne, strukturę porowatą i aktywność katalizatorów zeolitowych przed i po procesie dezaktywacji; określenie aktywności wybranych katalizatorów w reakcji krakingu realnego surowca stosowanego w instalacjach przemysłowych oraz wpływu wstępnej hydrorafinacji surowca na wydajność produktów krakingu.

III. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

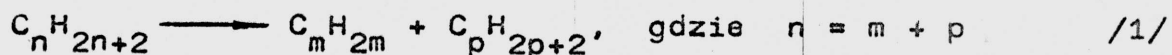
1. Chemiczne podstawy procesu i mechanizmu reakcji krakingu katalitycznego na katalizatorach zeolitowych

1.1. Chemiczne podstawy procesu krakingu katalitycznego

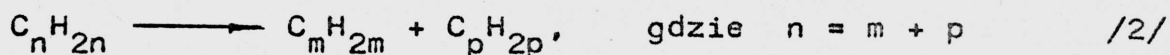
Dominującą reakcją w procesie krakingu katalitycznego jest endotermiczna reakcja krakingu molekuł. Pozostałe reakcje : polimeryzacji, alkilacji, aromatyzacji, dealkilacji, izomeryzacji i reakcje przenoszenia wodoru są reakcjami egzotermicznymi. Przy prowadzeniu procesu w obecności katalizatorów zeolitowych, na skutek ich szerokiego spektrum kwasowego, wzrasta rola egzotermicznych reakcji; niektóre z nich są reakcjami pierwotnymi, większość jednak to reakcje wtórne.

Podstawową reakcję krakingu - rozerwanie wiązania C-C - dla różnych grup węglowodorów można schematycznie przedstawić następująco :

1. Kraking węglowodorów parafinowych z utworzeniem węglowodorów olefinowych i parafinowych o mniejszej masie cząsteczkowej /1/.

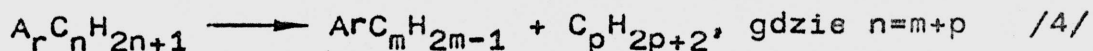
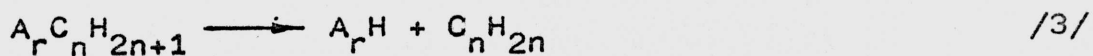


2. Kraking węglowodorów olefinowych z utworzeniem węglowodorów olefinowych o mniejszej masie cząsteczkowej /2/



3. Kraking węglowodorów alkiloaromatycznych prowadzić może do utworzenia mieszaniny węglowodorów aromatycznych

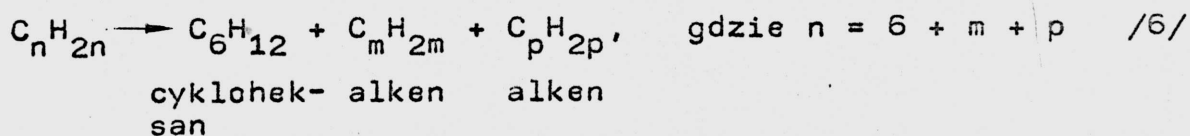
i węglowodorów olefinowych /dealkilacja /3// lub do utworzenia mieszaniny węglowodorów aromatycznych z bocznym olefinowym łańcuchem i węglowodorów parafinowych /4/



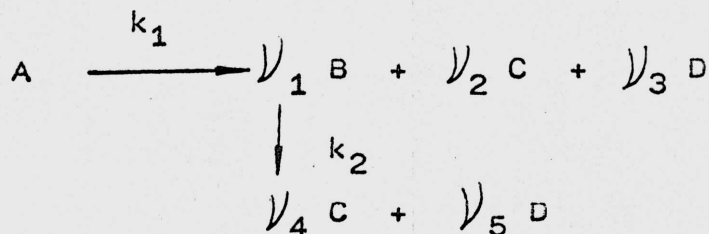
4. Kraking węglowodorów naftenowych z utworzeniem węglowodorów olefinowych /5/



Kraking węglowodorów cykloparafinowych z pierścieniem cykloheksanowym nie powoduje rozerwania pierścienia cykloheksanowego



Proces krakingu katalitycznego można przedstawić za pomocą schematów kinetycznych. I tak Panczenkov /1952 r/ zaproponował następujący schemat [9]:



gdzie : A - surowiec

B - ciekłe produkty reakcji

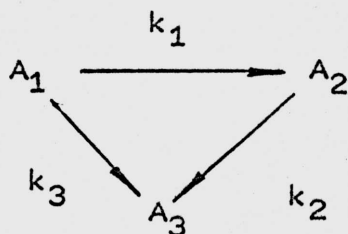
C - koks

D - gazy

$\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5$ - współczynniki stechiometryczne

W schemacie tym założono, że koks powstaje w wyniku tych samych reakcji, które prowadzą do otrzymania ciekłych i gazowych produktów o ciężarze cząsteczkowym mniejszym od ciężaru cząsteczkowego surowca. Mimo, że dane doświadczalne wskazują na inny rząd reakcji tworzenia koksu, to jednak ze względu na niewielką przemianę surowca w koks, schemat ten można stosować we wszystkich przypadkach, z wyjątkiem tych, w których konieczne jest oddzielne określenie ilości powstałego koksu.

Zaproponowany przez Weekmana /1968/, a następnie rozwinięty przez Weekmana i Nace /1970/, uproszczony schemat modelu kinetycznego krakingu katalitycznego można przedstawić następująco :



gdzie : A_1 - % mas. nieprzereagowanego surowca

A_2 - % mas. benzyny

A_3 - % mas. gazu i koksu

k_1 - stała szybkości reakcji powstawania benzyny

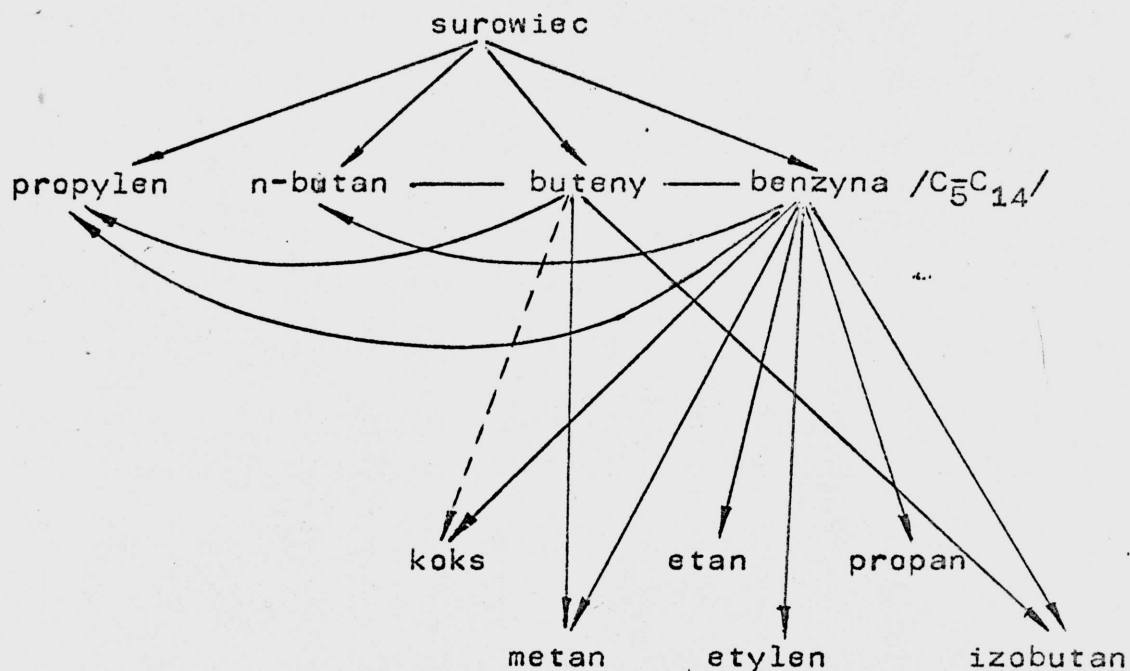
k_2 - stała szybkości reakcji krakingu benzyny

$k_0 = k_1 + k_3$ - stała szybkości krakingu surowca

k_3 - stała szybkości tworzenia gazu i koksu z surowca

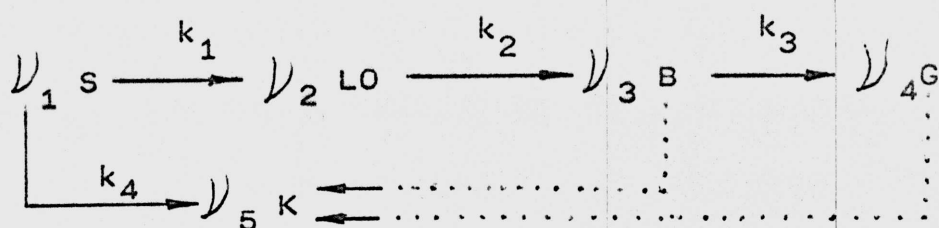
Model kinetyczny Weekmana umożliwia określenie wpływu rodzaju surowca [10,11] oraz typu złoża katalizatora [12] na kinetykę reakcji krakingu katalitycznego.

Rozwinięciem schematu Weekmana jest model zaproponowany przez Johna i Wojciechowskiego [13]. W modelu tym /rys. 1/ autorzy zakładają, że benzyna i buteny, w przeciwieństwie do propylenu i n-butanu są niestabilnymi pierwotnymi produktami krakingu. Izobutan, propan, etylen, etan, metan i koks są stabilnymi produktami wtórnych reakcji krakingu.



Rys.1. Schemat mechanizmu krakingu katalitycznego wg Johna i Wojciechowskiego [13].

Oročko i współpracownicy /1973/ przedstawili "równoległo -
następczy" schemat przebiegu reakcji w krakingu katalitycznym [14]:



gdzie : S - surowiec

LO - lekki olej napędowy

B - benzyna

G - gaz

K - koks

$\nu_1 - \nu_5$ - odpowiednie współczynniki stechiometryczne

k_1 - stała szybkości rozkładu surowca i tworzenia lekkiego oleju napędowego

k_2 - stała szybkości rozkładu lekkiego oleju napędowego i tworzenia benzyny

k_3 - stała szybkości rozkładu benzyny i tworzenia gazu

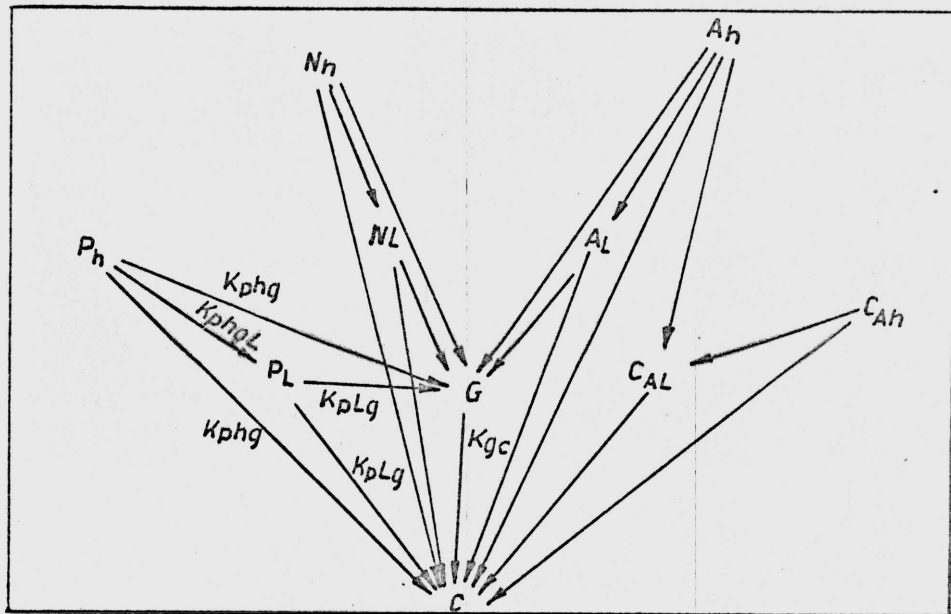
k_4 - stała szybkości tworzenia koksu.

Zaproponowany przez Jacob'a [15] w 1976 r. model kinetyczny, podobnie jak model Johna i Wojciechowskiego, jest rozwinięciem modelu kinetycznego Weekmana i Nace. W modelu tym kinetykę reakcji krakingu katalitycznego rozpatruje się w oparciu o reakcje, jakim ulegają składniki grupowe zawarte w oleju napędowym /Rys.2/. Założeniem modelu Jacob'a jest niewystępowanie wzajemnych oddziaływań między poszczególnymi grupami węglowodorów. Wg autora również stałe szybkości rozkładu poszczególnych grup związków są niezależne

od składu chemicznego surowca. Model Jacob'a uwzględnia dezaktywację katalizatora spowodowaną zatrutowaniem go związkami azotu oraz odkładaniem na jego powierzchni skondensowanych węglowodorów aromatycznych. Pozwala on na wyliczenie konwersji $\% \text{ mas } G + C$ /, określenie ilości benzyny, lekkiego oleju napędowego, gazu i koksu. Model ten można stosować dla różnych surowców i w różnych warunkach prowadzenia procesu.

Wg modelu kinetycznego Jacob'a węglowodory parafinowe zawarte we frakcji ciężkiego oleju napędowego tj. frakcji o początkowej temperaturze wrzenia powyżej 616 K, podczas krakingu katalitycznego tworzą węglowodory parafinowe $P_h \rightarrow P_1$ / o temperaturze wrzenia w zakresie lekkiego oleju napędowego /493-616 K/ oraz związki znajdujące się we frakcji benzynowej $P_h \rightarrow G$ /, a także w gazie i koksie $P_h \rightarrow C$ /. Węglowodory parafinowe zawarte we frakcji lekkiego oleju napędowego krakują z utworzeniem frakcji benzynowej G / oraz gazu H_2, H_2S, C_1-C_4 / i koksu C /.

Podobne przemiany zachodzą w przypadku węglowodorów naftenowych i aromatycznych zawierających podstawniki. Te ostatnie mogą ponadto tworzyć niepodstawione węglowodory aromatyczne $A_h \rightarrow C_{AL}$ /. Niepodstawione związki aromatyczne zawarte we frakcji ciężkiego i lekkiego oleju napędowego podczas krakingu katalitycznego nie tworzą benzyny, a jedynie produkty gazowe i koks.



Rys. 2. Schemat kinetyczny krakingu katalitycznego wg Jacob'a [15].

gdzie :

P_L, N_L, A_L - odpowiednio % masowy węglowodorów : parafinowych, naftenowych, aromatycznych z podstawnikami parafinowymi lub naftenowymi zawartych we frakcji lekkiego oleju napędowego /t.wrz. = 493-616 K/

C_{AL} - % masowy atomów węgla w niepodstawionych węglowodorach aromatycznych zawartych we frakcji lekkiego oleju napędowego /t.wrz = 493-616 K/

P_h, N_h, A_h - odpowiednio % masowy węglowodorów parafinowych, naftenowych, aromatycznych z podstawnikami alkilowymi i naftenowymi zawartych we frakcji ciężkiego oleju napędowego /t.wrz. powyżej 616 K/,

C_{Ah} - % masowy atomów węgla w niepodstawionych węglowodorach aromatycznych zawartych we frakcji ciężkiego oleju napędowego /t.wrz. powyżej 616 K/,

G - frakcja benzynowa /t.wrz. = C_5 - 493 K/

C = H_2, H_2S, C_1-C_4 , koks

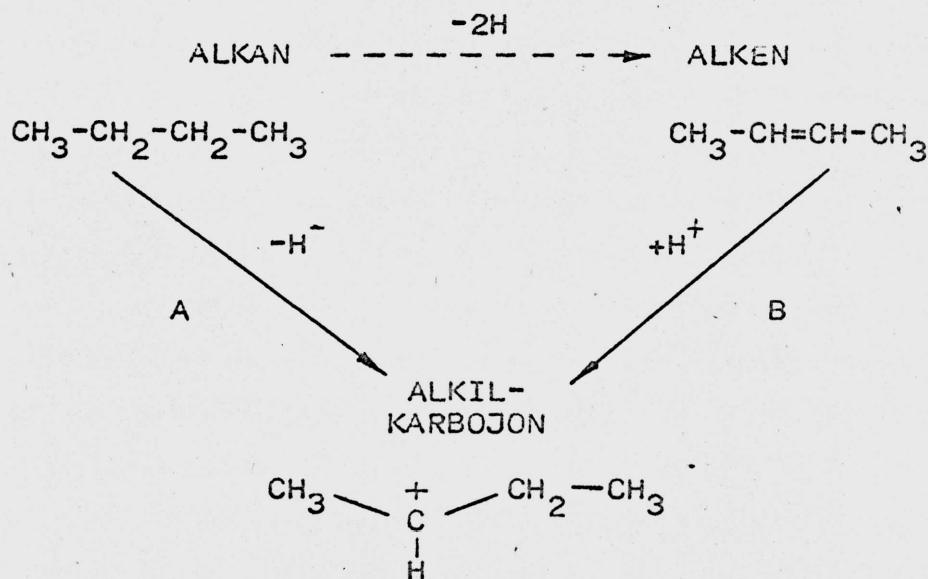
$C_{AL} + P_L + N_L + A_L$ = frakcje lekkiego oleju napędowego /t.wrz. 493-616K/

$C_{Ah} + P_h + N_h + A_h$ = frakcje ciężkiego oleju napędowego /t.wrz. pow. 616K/

1.2. Mechanizm reakcji krakingu katalitycznego na katalizatorach zeolitowych

Kwasowy charakter powierzchni katalizatorów, jak również stwierdzony związek między aktywnością i kwasowością spowodowały, że przyjęto jonowy mechanizm reakcji krakowania katalitycznego.

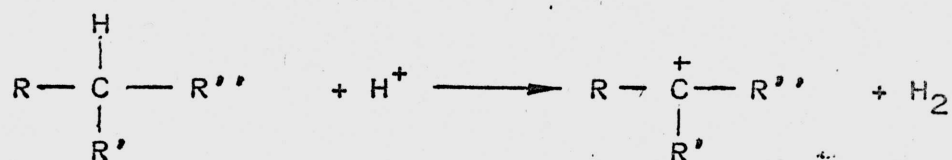
Przebieg reakcji krakingu inicjują centra aktywne katalizatora, na których powstają karbojony istniejące jedynie w postaci zaadsorbowanej. Przyjmuje się, że karbojony mogą powstawać na centrach kwasowych Brønsteda i Lewisa [16,17]. Powstawanie karbojonów na centrach kwasowych Brønsteda zachodzi przez przyłączenie protonu do wiązania nienasyconego występującego w cząsteczkach węglowodorów olefinowych. Węglowodory te występują jako zanieczyszczenie lub tworzą się na skutek przebiegu ubocznej reakcji krakingu termicznego. Na centrach kwasowych Lewisa karbojony powstają przez oderwanie jonu wodorkowego od cząsteczki związku węglowodoru parafinowego /rys.3/. Ze względu jednak na fakt, iż oderwanie anionu wodorkowego jest procesem energetycznie mniej prawdopodobnym, większość autorów jest zdania, że jony karboniowe powstają w pierwszym rzędzie na centrach kwasowych Brønsteda [18],



Droga A - oderwanie anionu wodorkowego od cząsteczki węglowodoru parafinowego

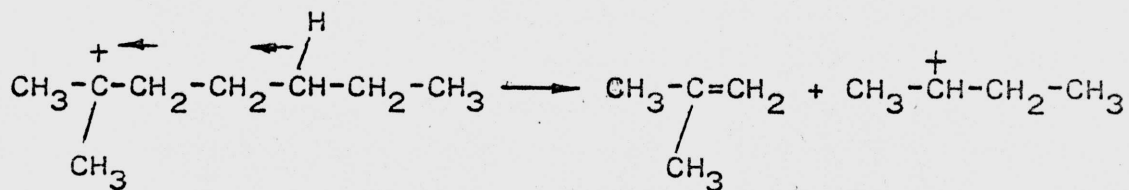
Droga B - przyłączenie protonu do cząsteczki węglowodoru olefinowego.

Utworzenie pierwotnego karbokationu może również zachodzić /tylko w obecności katalizatora o bardzo silnej kwasowości/ przez odszczepienie jonu wodorkowego z utworzeniem cząsteczki wodoru wg schematu [19]:



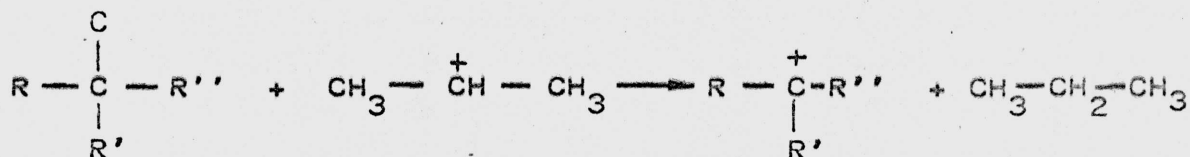
Powstałe karbojony w zależności od szybkości konkurujących ze sobą reakcji mogą ulec : krakingowi, reakcji przenoszenia wodoru, przegrupowania bądź eliminacji, alkilacji i polimeryzacji.

Reakcje rozpadu powstałych karbojonów zachodzą zgodnie z regułą β z utworzeniem nietrwałych jonów pierwszorzędowych, które ulegają dalszym przemianom do jonów drugorzędowych, a następnie trzeciorzędowych.

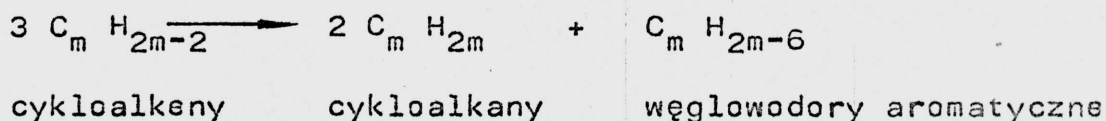
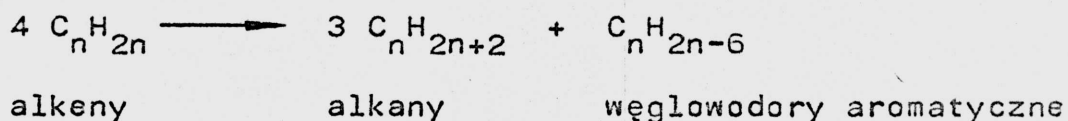


W efekcie w produktach krakingu obserwuje się obecność związków o rozgałęzionej strukturze.

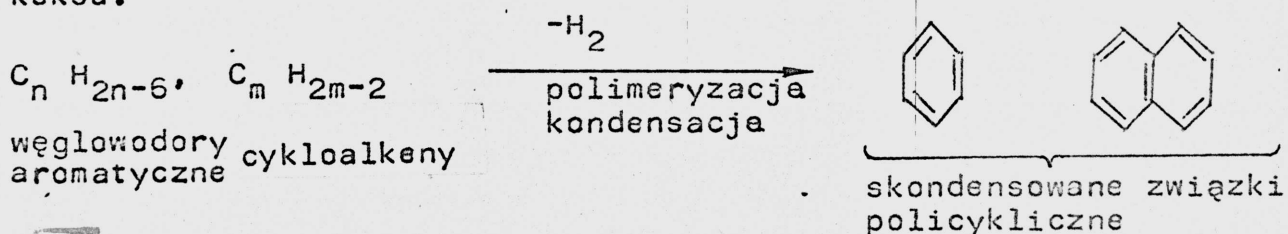
Reakcje przenoszenia wodoru zachodzące między cząsteczkami węglowodorów parafinowych i powstałymi karbojonami prowadzą do utworzenia nowych karbojonów.



Katalizatory zeolitowe ze względu na wysoki potencjał adsorpcyjny i wysokie natężenie pola elektrostatycznego w kawernach zeolitu /które umożliwiają dużą koncentrację cząstek substratu/ są bardziej aktywne w reakcji przenoszenia wodoru niż amorficzne glinokrzemiany [20]. W wyniku reakcji przenoszenia wodoru zachodzą również przemiany alkenów i cykloalkenów do węglowodorów parafinowych, cykloparafinowych i aromatycznych. Można je przedstawić następująco :

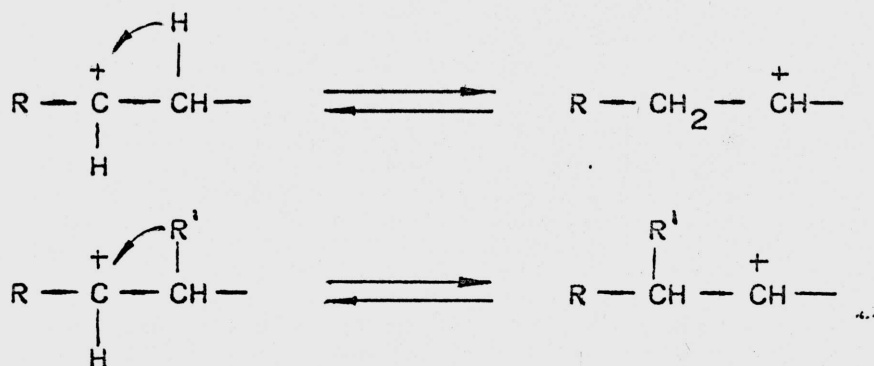


W wyniku reakcji przenoszenia wodoru zachodzącej z udziałem węglowodorów ubogich w wodór /cykloalkeny i węglowodory aromatyczne/ powstają skondensowane związki policykliczne będące prekursorami koksu.

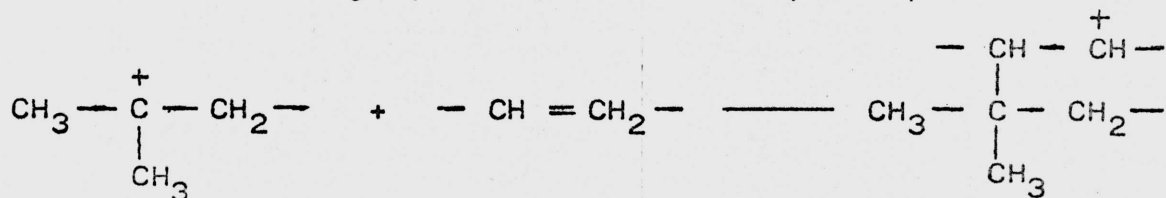


Badania prowadzone przez Ivanovą i współpracowników wykazały, że w procesie krakingu na katalizatorach zeolitowych głównym źródłem wodoru w reakcji przenoszenia wodoru jest cząsteczka wyjściowego węglowodoru [21].

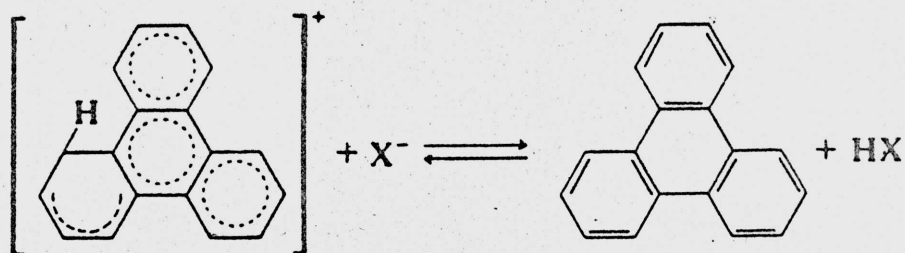
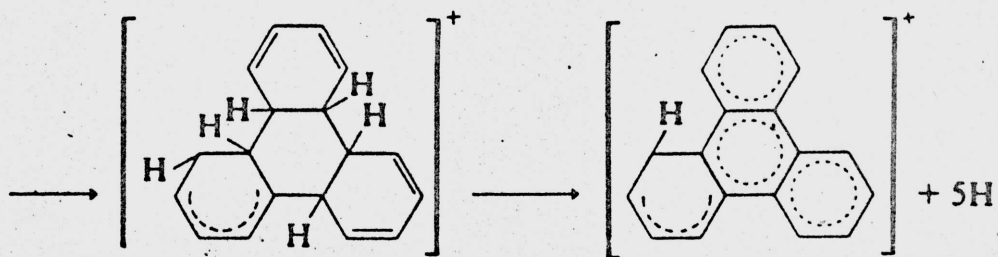
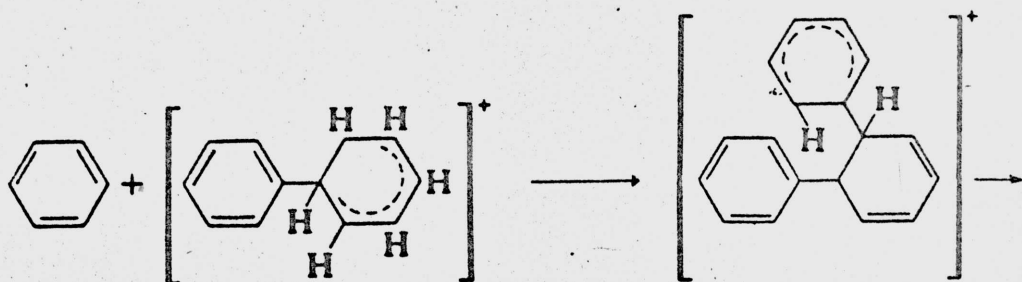
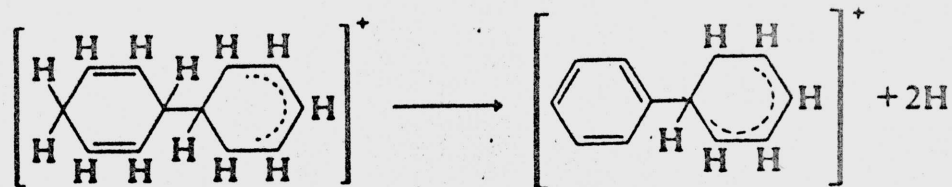
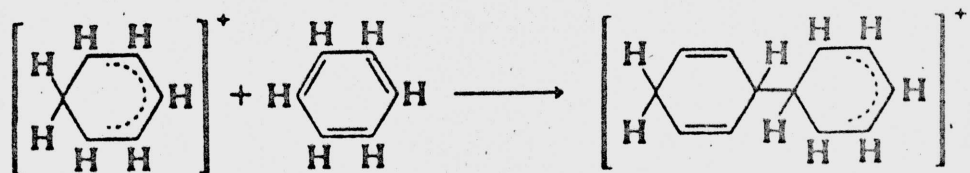
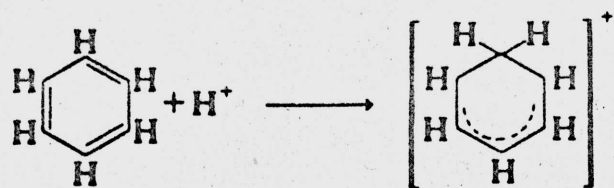
Bardzo charakterystyczne dla karbojonów są reakcje przegrupowania. Przebiegają one z dużymi szybkościami i w sposób odwracalny z tendencją do tworzenia trzeciorzędowych karbojonów.



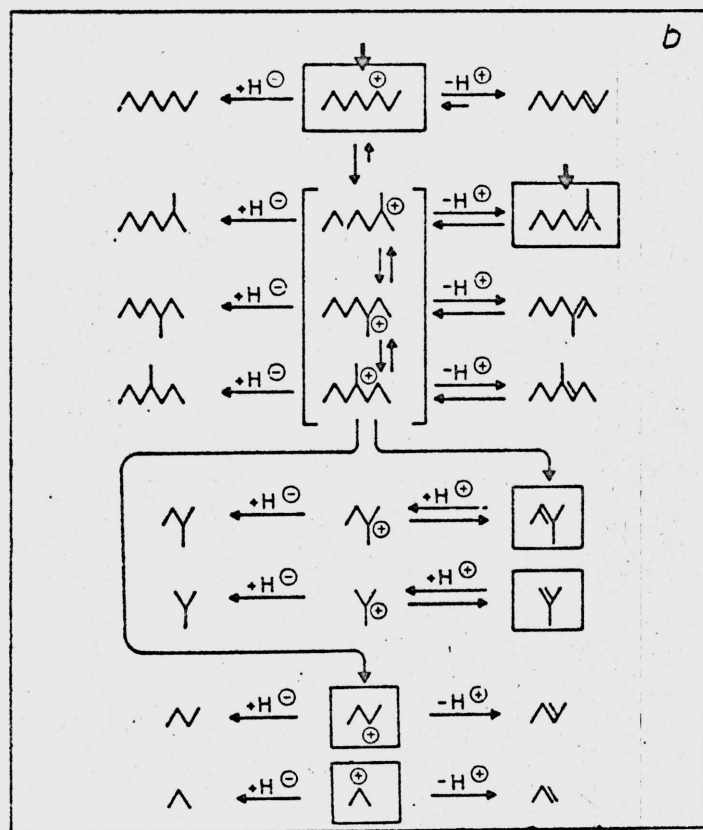
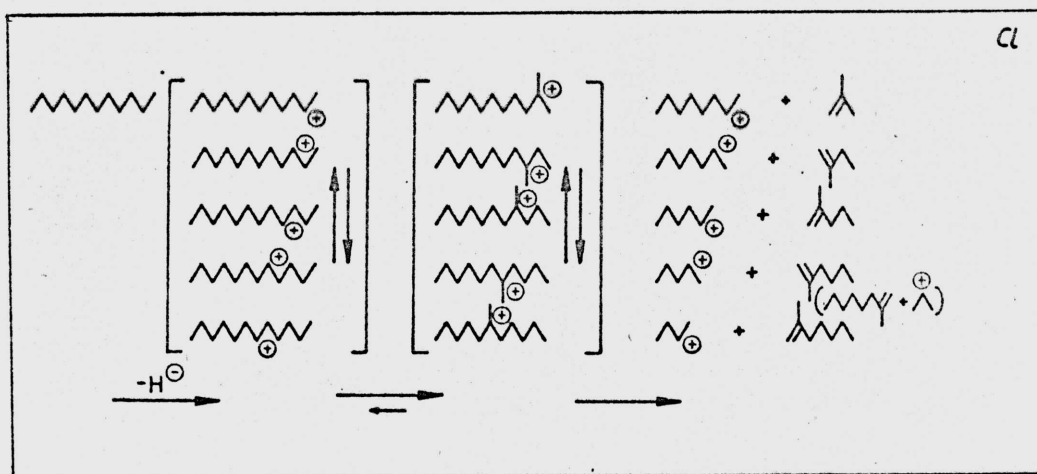
Reakcje alkilacji i polimeryzacji zachodzące między karbojonami a związkami zawierającymi wiązania nienasycone przedstawiono poniżej:



W reakcjach tych mogą brać udział między innymi węglowodory aromatyczne. Reakcje kondensacji na przykładzie benzenu prowadzące do powstawania koksu przedstawiono za pomocą następującego schematu [22]:



Mechanizm krakingu katalitycznego n-dodekanu uwzględniający opisane wyżej reakcje został przedstawiony na rys. 4 [19].



Rys. 4. Mechanizm krakingu katalitycznego n-dodekanu

a/ pierwotne reakcje krakingu katalitycznego n-dodekanu
b/ wtórne reakcje krakingu katalitycznego dla karbojonu C_3 .

2. Przemysłowe katalizatory zeolitowe krakingu ----- katalitycznego -----

Nowoczesne zeolitowe katalizatory stosowane w procesie krakingu katalitycznego zawierają najczęściej w swym składzie zeolity typu Y, w których jony sodu w wysokim stopniu zastąpiono jonami metali ziem rzadkich [23, 2, 24, 25, 26]. Duża średnica głównych porów fojazytu 0,9 nm pozwala na wnikanie reagujących cząstek substratu w głąb siatki krystalicznej i odprowadzanie produktów reakcji.

W miarę rozwoju badań nad katalizatorami zeolitowymi stwierdzono, że fojazyt Y jest lepszym składnikiem aniżeli fojazyt X, ponieważ katalizatory preparowane na jego bazie są bardziej stabilne, aktywne i selektywne [27, 28]. Zastąpienie zeolitu X zeolitem typu Y pozwoliło ponadto na zmniejszenie jego udziału od 3 do 10 %. Najbardziej korzystne jest stosowanie zeolitu Y o wysokim module $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 5$ [14].

Zeolity w ilości od 2 do 20 % są zdyspergowane w matrycy. Badania wykazały, że najbardziej stabilnymi są katalizatory, w preparacie których używano matryce zawierające zwiększoną ilość tlenku glinu /33-38 %/ [1, 29, 24, 26]. Najczęściej stosowane katalizatory krakingu katalitycznego zestawiono w tablicy 1.

Tablica 1

Zmolitowe katalizatory krakingu katalitycznego

Katalizator	Skład chemiczny % mas					Powierz- chnia właściwa $S_{N_2} \cdot 10^{-5}$ [m ² /kg]	Obję- tość porów $V \cdot 10^3$ [m ³ /kg]	Gę- stość nasy- powa [kg/m ³]	Pozycja litera- turowa
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	inne				
D-1	9,7	90	0,13		Cr ₂ O ₃ 0,15; MZR ₂ O ₃	1,95	0,35	740	136,141
D-5	12	85	0,13		Cr ₂ O ₃ 0,15; MZR ₂ O ₃ 2,5	2,00	0,46	670	136
D-7	46	51	0,35		Cr ₂ O ₃ 0,15; MZR ₂ O ₃ 0,65	1,30	0,43	750	136
D-8	49,8	49,5	0,13	0,20	Cr ₂ O ₃ 0,20; MZR ₂ O ₃ 1,20	1,05	0,35	630	136
D-5	14,9	88,1	0,05	0,046	SO ₄ 0,27	4,40	0,90	490	136
XZ - 15	14,7	84,3	0,07	0,04	SO ₄ 0,4	5,00	0,92	360	136
XZ - 25	31,0	-	0,06	0,08	SO ₄ 0,4	3,35	0,60	520	136
XZ - 25	30,0	-	0,09	0,08	SO ₄ 0,4	-	0,60	520	136
XZ - 36	36,0	-	0,07	0,09	SO ₄ 0,4	2,70	0,60	550	136,141
XZ - 40	-	-	-	-	-	-	-	-	31
C-1-25	28,0	71,6	0,04	0,03	SO ₄ 0,6	4,30	0,70	469	
C-1-18	13,0	86,8	0,03	0,03	SO ₄ 0,3	-	0,77	430	142
Super D Magnum	23,9	-	0,87	0,33	-	1,88	0,20	780	
Super D Extra	29,3	-	0,80	0,36	-	1,80	0,20	780	
Super D	31,2	-	0,65	0,40	-	1,55	0,20	790	142
Super D2	31,5	-	0,55	0,43	-	1,30	0,20	800	
Super D3	31,8	-	0,50	0,44	-	1,20	0,19	800	
Super D4	32,0	-	0,47	0,46	-	1,10	0,19	820	
CBZ-1	26,5	-	0,75	0,20	-	2,40	0,47	520	
CBZ-2	29,0	-	0,5	0,22	-	2,15	0,47	520	
CBZ-3	29,0	-	0,6	0,25	-	2,25	0,47	520	142
CBZ-4	30,0	-	0,4	0,27	-	2,05	0,47	530	
CBZ-5	30,0	-	0,4	0,28	-	2,00	0,47	530	
AGZ-50	30,0	-	0,3	0,14	SO ₄ 0,6	2,75	0,47	570	
AGZ-200	29,8	-	0,3	0,14	SO ₄ 0,5	2,85	0,46	550	142
AGZ-290+	29,5	-	0,4	0,13	SO ₄ 0,4	3,00	0,46	540	
GRZ-1	26,9	-	0,55	0,32	SO ₄ 0,4; TiO ₂ 0,60	2,9	0,30	0,65	142
Residcat-30	25,5	-	0,70	0,32	SO ₄ 0,4; TiO ₂ 0,65	2,6	0,25	0,70	
HFZ-20	59	37	-	-	-	-	-	-	143
HFZ-23	55	42	-	-	-	-	-	-	
CCZ-22	30	-	0,9	0,45	-	0,85	0,31	710	14
AWH ₄ -3	10,8	87,1	0,94	0,4	CaO 0,78	2,64	0,53	690	
AWH ₄ -6	10,8	84	0,3	0,2	MZR ₂ O ₃ 3,7	2,30	0,51	680	14
Уезкап 2	10	84,7	0,31	0,2	MZR ₂ O ₃ 3,6	2,63	0,50	690	
PCP-24	13	84,3	0,88	0,2	CaO 1,72	2,45	0,47	640	
DZ-5,7,8									
TS-170,260,280									
HZ-1									
DRZ-15									
F-800, 900, 950									
AR-10, 20, 30									31,23
75-F									
PCZ-22									
DM-1									
MZ-1,2,3									
HFZ-28,33,77									
HEZ-55									
HS-7,10									

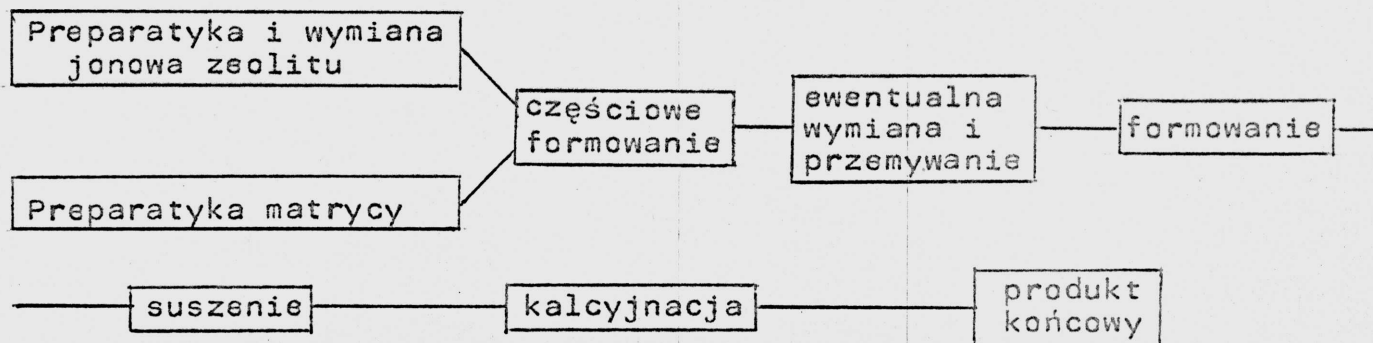
x/ brak danych literaturowych dotyczących własności fizyko-chemicznych

3. Preparatyka katalizatorów zeolitowych na bazie amorficznej glinokrzemianowej matrycy

Katalizatory krakingu katalitycznego pracujące w warunkach endotermicznych muszą być jednocześnie odporne na silnie egzotermiczny proces regeneracji, wykazywać odporność na działanie pary wodnej, związków siarki, azotu oraz śladowych ilości metali ciężkich. Ponieważ reakcje krakingu przebiegają zgodnie z mechanizmem katalizy kwasowej, powierzchnia katalizatorów powinna wykazywać kwaśny charakter. W nowoczesnych instalacjach krakingu katalitycznego pracujących z fluidalnym złożem katalizatora wzrastają wymagania odnośnie wytrzymałości mechanicznej, inne są również wymagania co do składu frakcyjnego ziaren niż dla katalizatorów pracujących w złożu stałym. Katalizatory powinny ponadto wykazywać dużą aktywność i selektywność przy dużych natężeniach przepływu substratu i krótkich czasach kontaktu [30].

Przemysłowa i laboratoryjna produkcja różnych typów katalizatorów opisana jest w wielu patentach i monografiach [31,32,33].

Ogólny schemat otrzymywania katalizatorów zeolitowych można przedstawić następująco :



3.1. Preparatyka matrycy glinokrzemianowej

Stosowane metody preparatyki bezpostaciowych glinokrzemianów można zaszeregować do jednej z niżej podanych grup [34].

1/ Metody oparte na jednoczesnym wytrąceniu wodorotlenku glinu i krzemu /współstrącanie/ bez środków koagulujących [35,36,37] lub z ich udziałem [38,39]

2/ Metody oparte na kolejnym wytrącaniu żelu.

W pierwszym etapie ma miejsce wytrącanie hydrożelu kwasu krzemowego, a następnie do hydrożelu dodaje się sole glinu, z których za pomocą czynnika strącającego lub też przez hydrolizę otrzymuje się wodorotlenek glinu [40,41].

3/ Metody polegające na impregnacji hydrożelu kwasu krzemowego solami glinu, które podczas prażenia łatwo przechodzą w Al_2O_3 , np. : azotan glinu [42].

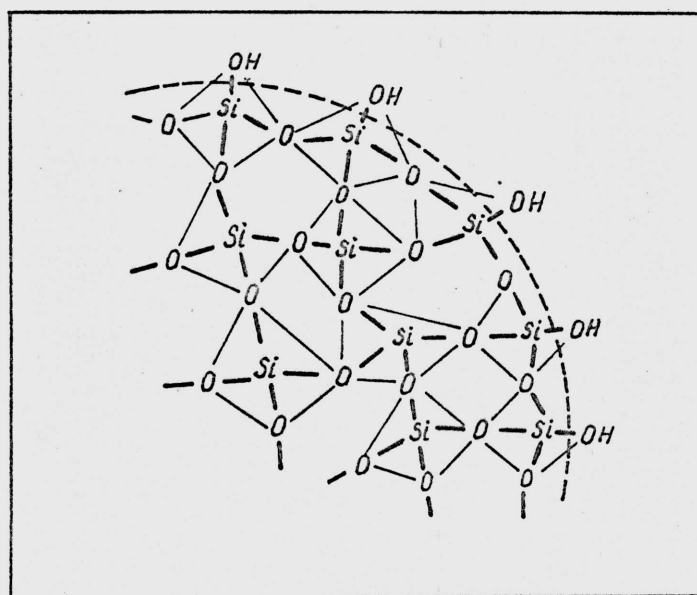
4/ W tej grupie metod glinokrzemiany otrzymuje się przez zmieszanie oddzielnie strąconych i przemytych żeli wilgotnych lub suchych [43,44,45] lub zmieszaniu Al_2O_3 z wodnym zolem kwasu krzemowego użytego w ilościach wystarczających do pokrycia powierzchni Al_2O_3 za pomocą SiO_2 [46,47].

5/ Inne metody polegają na :

- zmieszaniu soli glinu i żelu kwasu ortokrzemowego otrzymanego z krzemianu sodu przez wymianę jonową na kationach [48,49].
- koagulacji mieszaniny azotanu glinu z krzemianem lub ortokrzemianem etylu w gorącym oleju. Metoda ta pozwala na jednoczesne formowanie glinokrzemianów [50].

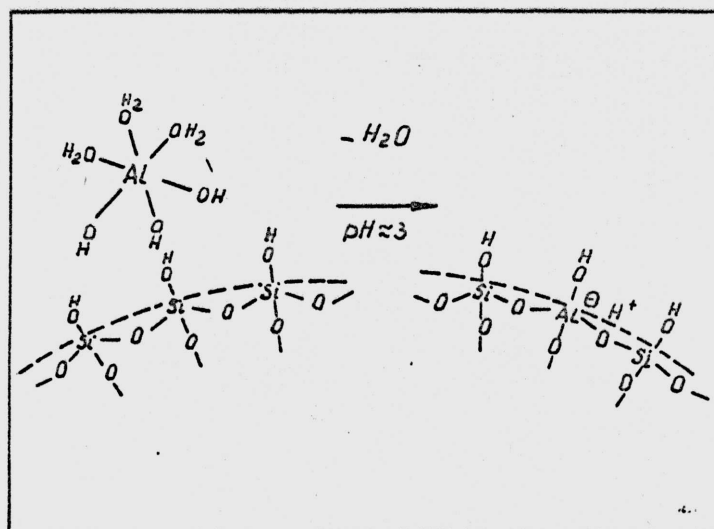
Sposób preparatyki glinokrzemianów ma bardzo istotny wpływ na ich własności fizykochemiczne. W wielu przypadkach zmiany własności otrzymanych glinokrzemianów wynikłe ze sposobu ich preparatyki są większe niż zmiany spowodowane ich składem chemicznym. W zależności od składu chemicznego i warunków preparatyki można otrzymać glinokrzemiany o różnej strukturze porowatej, kwasowości i aktywności.

Przedstawiony przez van Hoffa [51] schemat preparatyki amorficznych glinokrzemianów obejmuje w pierwszym etapie wytworzenie porowatego hydrożelu glinokrzemianowego, który składa się ze sferycznych pierwotnych cząstek /globul/ o średnicy od 3 do 5 nm. Elementarna cząstka hydrożelu kwasu krzemowego zbudowana jest z tetraedrów SiO_4 , w których każdy atom Si połączony jest z 4 atomami tlenu, a każdy atom tlenu z 2 atomami krzemu. Powierzchnia globuli pokryta jest grupami OH pochodzącymi od grup silanolowych Si-OH /Rys.5/. Grupy te wykazują charakter słabo kwaśny zbliżony do kwasowości grup -OH w alkoholach, nie są jednak aktywne w reakcji krakingu.



Rys. 5. Elementarna cząstka hydrożelu kwasu krzemowego

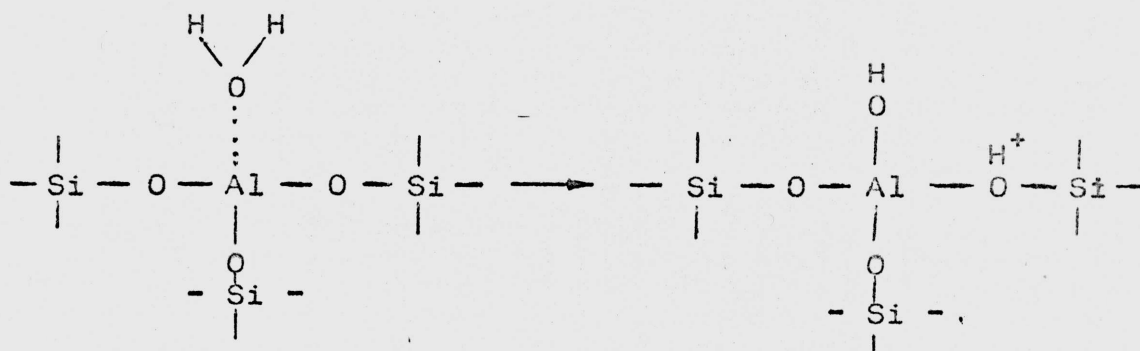
W drugim etapie preparatyki sześćsko skoordynowany jon glinowy dodawany w postaci soli glinu reaguje z powierzchnią elementarnej cząstki hydrożelu kwasu krzemowego, na skutek reakcji kondensacji zostaje wprowadzony w strukturę w postaci tetraedów AlO_4 /Rys.6/.



Rys.6. Reakcja kondensacji wodorotlenku glinowego z powierzchnią hydrożelu kwasu krzemowego

Ponieważ trójwartościowy glin jest w strukturze połączony z 4-atomami tlenu przyjmuje ładunek -1 . W celu zachowania obojętnego ładunku cząsteczki, jest on równoważony przez jon H^+ . Gdy proces syntezy matrycy prowadzony jest przy $\text{pH} \approx 3$ źródłem jonu H^+ jest stosowany w preparatyce kwas. W rezultacie powstaje powierzchnia pokryta grupami OH mająca silnie kwasowy charakter pochodzący od centrów Brönsteda.

Mechanizm powstawania centrów Brönsteda jest przedstawiony na rys. 7.

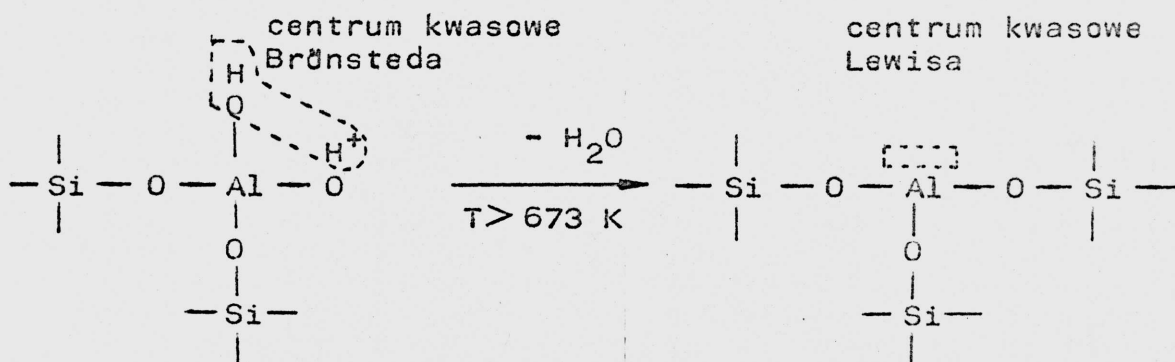


Rys.7. Tworzenie się kwasowości protonowej na powierzchni glinokrzemianu.

Kwasowość protonowa powstaje na skutek dysocjacji zaadsorbowanej wody na jonie glinowym. Silnie elektrofilowa natura jonu glinowego zależy od usytuowania jego na powierzchni glinokrzemianu.

Otoczenie jonu glinowego przez 3 czterowartościowe kationy krzemowe sprawia, że staje się on bardziej elektrododatni i powoduje oderwanie grupy OH od cząsteczki wody. W rezultacie tworzą się grupy $\text{Si} - \text{O} - \text{Al}$.

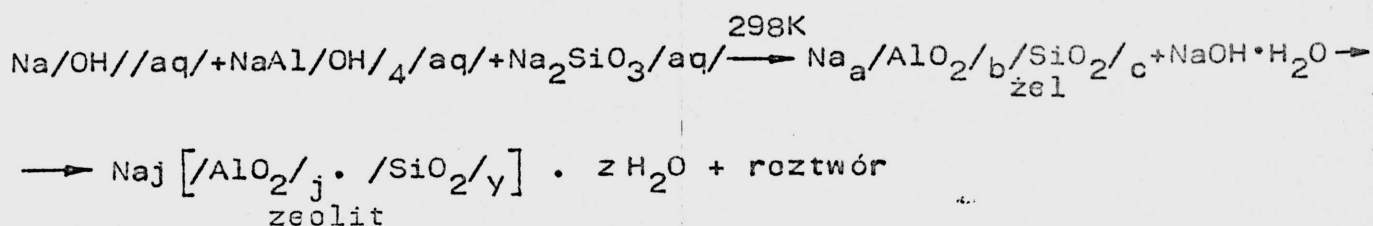
Podczas obróbki termicznej glinokrzemianów w temperaturze powyżej 673 K zostaje usunięta woda ze struktury i jon glinowy uzyskuje własności akceptora pary elektronowej. Tak więc centra kwasowe Brönsteda przechodzą w centra kwasowe Lewisa /Rys. 8/.



Rys.8. Powstanie centrów kwasowych Lewisa.

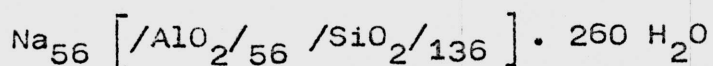
3.2. Preparatyka katalizatora zeolitowego

Używane w procesie krakingu katalitycznego syntetyczne fojazyty typu X i Y otrzymuje się przez ogrzewanie mieszaniny roztworów soli krzemu i glinu w środowisku zasadowym w temperaturze zbliżonej do temperatury wrzenia roztworów [23,31]. W procesie tym stosuje się prekursorowy mające na celu skrócenie czasu zarodkowania i zwiększenie wydajności żądanego produktu. Syntezę zeolitu można przedstawić następująco :



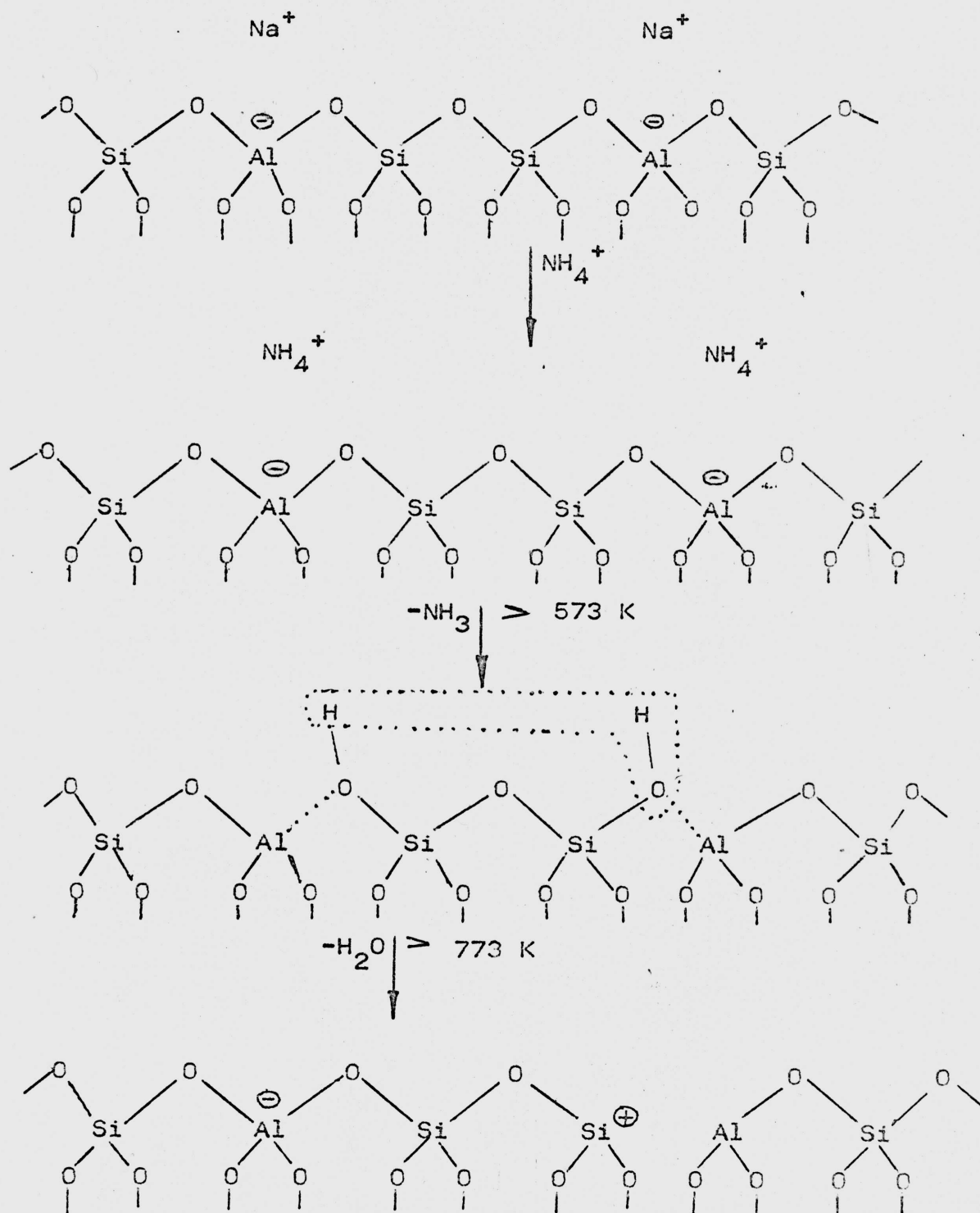
Kinetyka i mechanizm krystalizacji zeolitów z zasadowych roztworów hydrożeli glinokrzemianowych zostały opisane w monografii [52].

Zeolit w formie sodowej /NaY/ którego wzór można zapisać :

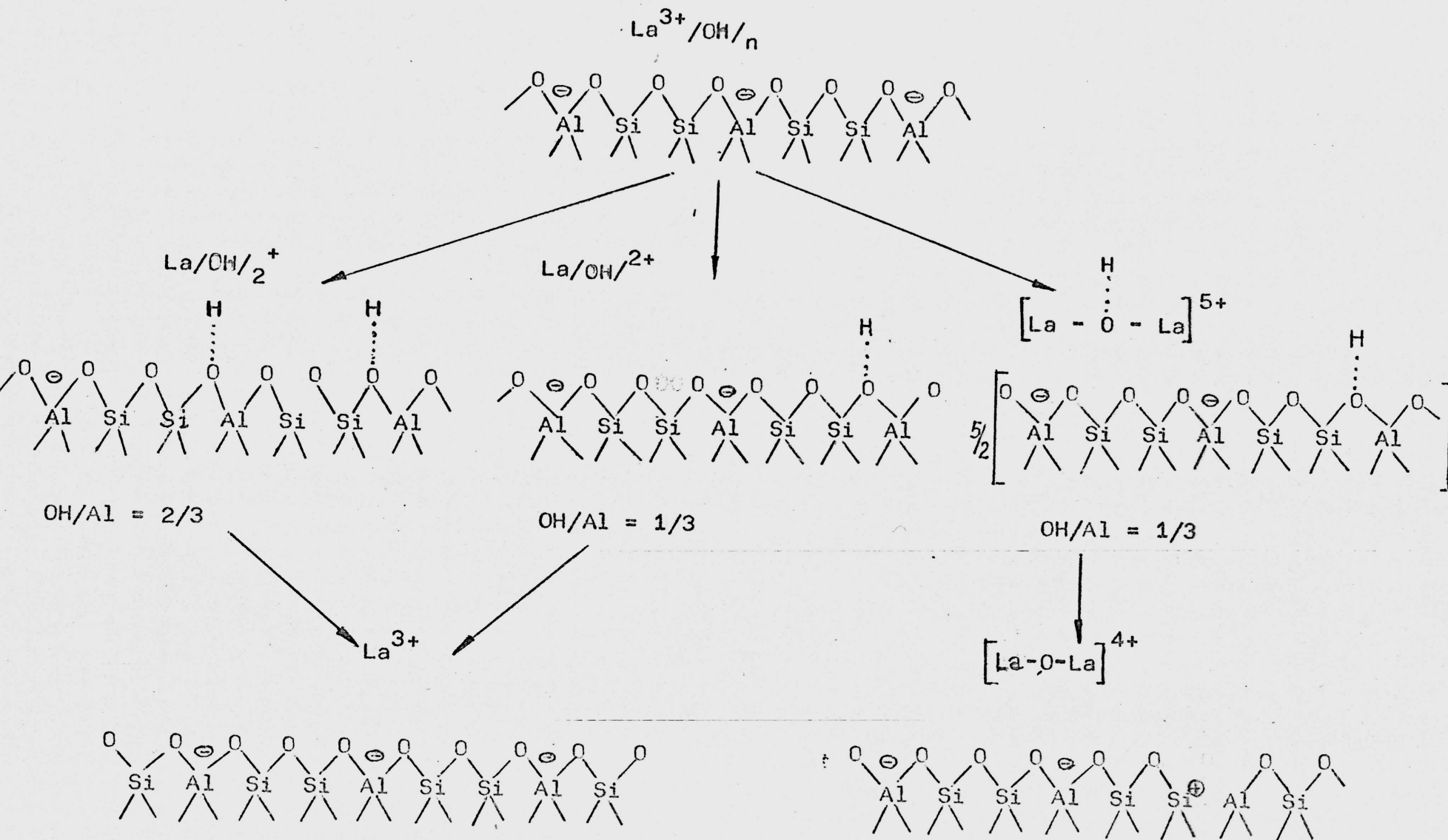


jest w procesie krakingu nieaktywny. Zagadnienie uzyskania odpowiedniej katalitycznie aktywnej formy sprowadza się do procesu głębokiej wymiany jonowej. W preparatyce katalizatorów zeolitowych wykorzystuje się fojazyty wymieniane głównie na metale ziem rzadkich. /stopień wymiany jonowej wynosi od 80 do 97 %/. Stosowanie zeolitów w formie wodorowej pozwala na obniżenie ilości koksu osadzonego na katalizatorze i zmniejszenie wydajności gazu; jednak w porównaniu z katalizatorami zawierającymi metale ziem rzadkich są one mniej aktywne i mniej stabilne.

Powstawanie centrów kwasowych na drodze wymiany jonowej przedstawiono na rys. 9 /wymiana $\text{Na}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ / oraz Rys. 10 /wymiana $\text{Na}^+ \rightarrow \text{La}^{3+}$ /



Rys.9. Wymiana jonowa zeolitu NaY na NH_4Y oraz powstawanie centrów kwasowych Lewisa i Brønsteda [51].



Rys.10. Wymiana jonowa zeolitu NaY na La-Y oraz powstawanie centrów kwasowych Brønsteda i Lewisa [53].

O wymianie jonowej decyduje przede wszystkim wielkość sił elektrostatycznych wiążących jony z polarnymi miejscami zeolitu. Duże znaczenie mają również siły chemiczne i adsorpcyjne, a także szybkość dyfuzji odpowiednich jonów do wnętrza zeolitu [54].

Sposób prowadzenia wymiany jonowej zależy od wielu czynników /żądanego stopnia wymiany, rodzaju zeolitu i soli używanej do wymiany/. Może być ona prowadzona przy różnych czasach kontaktu, jednorazowo lub okresowo, w różnych temperaturach i ciśnieniach w szerokim zakresie stężeń i przy różnej wartości pH roztworu [55,56,4,26]. Podczas wymiany na wielowartościowe kationy /szczególnie kationy metali ziem rzadkich/ aby zapobiec tworzeniu się kompleksów $Me/OH/^{2+}$ mogących osadzać się na powierzchni zeolitu, pH roztworu powinno być utrzymywane w zakresie około 5,0 - 5,4 [57]. Duży wpływ na tworzenie się kompleksów ma również stężenie roztworów stosowanych soli. Stwierdzono, że przy użyciu 0,1 n roztworu siarczanu lantanu tworzą się kompleksy $La/SO_4/^{+}$. Zalecane w preparatyce stężenie nie powinno być wyższe niż 0,01 n [58]. W przypadku wymiany Na^{+} na kation Ce^{3+} należy stosować $CeCl_3$. Wynika to z faktu że chlorkowe kompleksy są mniej trwałe niż siarczanowe.

Proces głębokiej wymiany jonowej zeolitu mający na celu usunięcie z komórki elementarnej 16 pozostałych po wstępnej wymianie jonów Na^{+} sprowadza się do lokalizacji wprowadzanych kationów metali w mało dostępne obszary struktury zeolitu. Wymaga on dostatecznie wysokiej energii aktywacji i gruntownego naruszenia hydratacyjnej otoczki wprowadzanego kationu. I tak np. promień Paulinga zhydratyzowanego jonu La wynosi 0,396 nm. Uniemożliwia to przedostanie się ich do jonów sodowych umieszczonych w komórkach sodalitowych połączonych ze sobą kanałami o promieniu 0,240 nm. Proces kalcynacji prowadzi do

usunięcia wody hydratacyjnej, w-skutek czego umożliwia zdehydratyzację kationowi La^{3+} o promieniu 0,115 nm penetrację w głąb struktury zeolitu. Prażenie zeolitu między kolejnymi etapami wymiany jest jednym ze sposobów zwiększenia stopnia wymiany. Znana jest również metoda głębokiej wymiany jonowej zeolitu Y z zastosowaniem /zamiast prażenia w 813 K/ suszenia pośredniego w temperaturach od 393 do 493 K, najlepiej 433 ± 20 K [64]. Głęboką wymianę jonową $\text{Na}^+ \longrightarrow \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ itd można też uzyskać na drodze jednoetapowej [5]. W tym przypadku wymianę prowadzi się w wysokich temperaturach /423 - 493 K/ i przy zwiększonym ciśnieniu.

Przy wymianie zeolitu NaY na formę Ca, H-Y /która również jest stosowana jako komponent katalizatorów krakingowych/ stwierdzono, że najbardziej optymalnymi warunkami są : temperatura wymiany 353 K, czas - 2 godziny, krotność wymiany - 3, stężenie roztworu CaCl_2 - 0,1 n [60].

Wprowadzenie zeolitu w skład katalizatora zwykle ma miejsce w końcowym etapie preparatyki hydrożelu glinokrzemianowego [39,61, 62, 4]. W niektórych opracowaniach przytaczane są schematy technologiczne, w których zeolit w formie sodowej lub wymienionej na kationy metali ziem rzadkich wprowadzany jest w roztworze soli stosowanej w preparatyce matrycy [39,56,63]. Zaleca się, aby wielkość cząstek zeolitu wprowadzanego do matrycy wynosiła 40 nm /najlepiej od 2 do 10 nm/ [62].

W celu otrzymania mikrosferycznego katalizatora /o.wielkości cząstek od 1 do 200 nm/ wskazane jest suszenie otrzymanego hydrożelu w suszarce rozpyłowej w temperaturach od 366 do 811 K i przy ciśnieniach od 0,709 MPa do 3,546 MPa.

Usunięcie dalszej ilości sodu /jeśli jest to konieczne/ z uformowanego katalizatora następuje na drodze wymiany jonowej z $\text{NH}_4/2\text{SO}_4$ lub roztworem soli zawierającej metale ziem rzadkich [6].

W końcowym etapie preparatyki uformowany katalizator poddawany jest procesowi suszenia /473 - 523 K/ i kalcynacji/poniżej 823 K/.

Katalizatory zeolitowe nie powinny zawierać więcej niż 0,5 % mas. Na_2O i 0,05 % mas. Fe / przeliczeniu na katalizator po kalcynacji/. Aby zapewnić odpowiednią gęstość nasypową katalizatora, stosuje się dodatki substancji zwiększających gęstość matrycy np. : kaolinu, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, piasku. Proces regeneracji ułatwia wprowadzenie do jego składu od 0,1 do 0,2 % mas. chromu [1]. Stwierdzono również, że obecność śladowych ilości metali : Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Os, Re zwiększa skuteczność konwersji $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ podczas regeneracji katalizatora, przy czym nie wykazują one szkodliwego działania na katalizator w czasie jego pracy w reaktorze [65].

4. Dezaktywacja katalizatorów

Dezaktywacja katalizatorów w warunkach laboratoryjnych ma na celu przybliżone określenie zmian własności fizykochemicznych i aktywności katalizatorów podczas ich pracy w instalacji przemysłowej oraz podczas ich regeneracji.

Parametry obróbki termicznej w obecności pary wodnej w warunkach laboratoryjnych powinny być tak dobrane, aby imitowały proces dezaktywacji przemysłowej, a własności katalizatora po tym procesie powinny być zbliżone do własności katalizatora "równowagowego" pracującego w instalacji przemysłowej. Ze względu na fakt, że warunki dezaktywacji laboratoryjnej dobierane są indywidualnie / w zależności od rodzaju katalizatora i surowca/, w literaturze

spotyka się dużą rozpiętość w stosowanych parametrach : czas dezaktywacji waha się w granicach od 5 do 96 godzin /najczęściej 5 do 12 godzin/, ilość pary wodnej od 10 do 100.% a temperatura od 923 do 1073 K [66,2,31,67] .

Stwierdzono [66] , że działanie pary wodnej zależy od łącznego czasu trwania procesu dezaktywacji tj. : dezaktywacja prowadzona w ciągu 8 godzin daje ten sam efekt jak dwukrotna dezaktywacja po 4 godziny lub czterokrotna po 2 godziny. Podczas kalcynacji w temperaturze powyżej 1143 K zostaje naruszona struktura zeolitu zawartego w katalizatorze, niezależnie od zawartości sodu i ciśnienia parcjalego pary wodnej.

Wyniki prac prowadzonych przez Dorogoćńskiego i współpracowników [2] wykazały, że warunki prowadzenia procesu dezaktywacji powinny być dobierane z uwzględnieniem rodzaju surowca stosowanego w procesie krakingu katalitycznego. I tak, aby własności katalizatora świeżego zbliżyć do własności katalizatora równowagowego stosowanego podczas krakingu surowca o mniejszej gęstości, wystarczające jest 6-godzinna kalcynacja w obecności pary wodnej w temperaturze 1023 K. W przypadku katalizatora stosowanego podczas krakingu surowca o większej gęstości i większej zawartości siarki wymagana jest 12-godzinna kalcynacja w obecności pary wodnej w temperaturze 1023 K lub 6-godzinna w temperaturze 1048 K.

Stwierdzono, że podczas dezaktywacji katalizatora zachodzi :

- naruszenie struktury krystalicznej zeolitu
- spiekanie katalizatora /spiekanie matrycy/
- przejście atomów Al w miejsca jonowymiennie /wzrost stosunku $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ /
- migracja jonowymiennych kationów

- zmiana spektrum kwasowego
- zmiana aktywności.

5. Własności fizykochemiczne katalizatorów zeolitowych

Stwierdzono, że na skutek oddziaływania matrycy z komponentem zeolitowym - katalizatory zeolitowe charakteryzują się wieloma właściwościami, których nie wykazują czyste zeolity. Matryca wywiera duży wpływ na stabilność fazy krystalicznej i jej aktywność katalityczną. Amorficzny glinokrzemian jak i zeolit wykazują własności jonowymienne, które umożliwiają międzyfazowe przechodzenie kationów, a co za tym idzie zmianę kwasowości i aktywności całego układu.

W rezultacie dotychczasowych badań stwierdzono, że matryca powinna spełniać w katalizatorze następujące funkcje :

- jako środek wiążący powinna zapewnić dyspersję zeolitu,
- zabezpieczyć odpowiednią strukturę porowatą, przez co umożliwić dostęp surowca do zeolitu i desorpcję substratów,
- nadawać wysoką wytrzymałość mechaniczną w przemysłowych warunkach pracy katalizatora,
- być nośnikiem ciepła, przez co zapobiegać przegrzaniu katalizatora podczas regeneracji i ochraniać czuły na temperaturę zeolit,
- zachowywać stabilność swych cech, spiekanie jej może doprowadzić do całkowitego lub częściowego zablokowania dostępu surowca do zeolitu,

Składnik zeolitowy w katalizatorze powinien posiadać następujące własności :

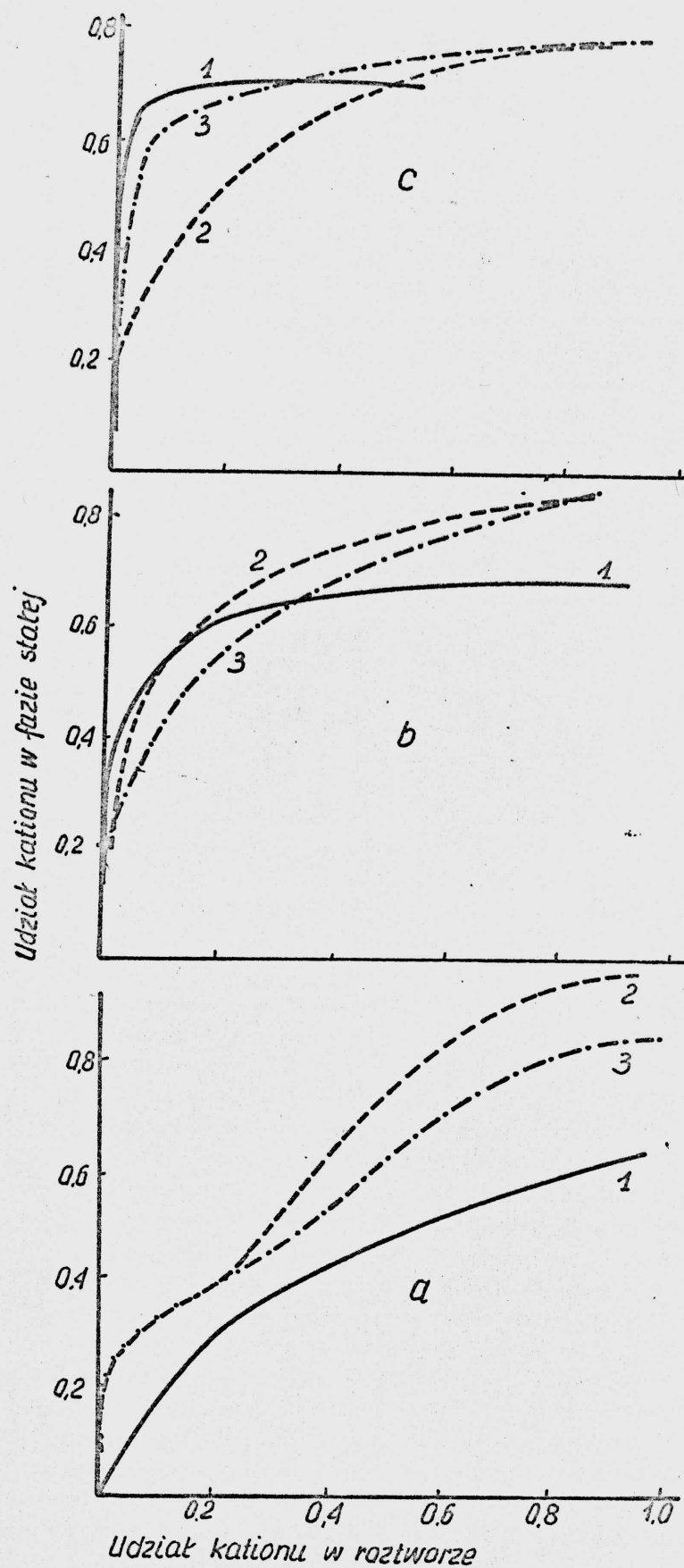
- wysoką aktywność i selektywność,

- jednolitą powierzchnię z dużą liczbą równomiernie rozłożonych centrów aktywnych,
- dostępność okien zeolitu dla cząstek surowca,
- stabilność własności powierzchniowych i strukturalnych w warunkach krakingu na działanie temperatury i pary wodnej.

5.1. Jonowymienne własności katalizatorów zeolitowych

Aktywność katalizatorów w znacznym stopniu zależy od rodzaju wprowadzonego kationu, stopnia wymiany, a także od stosunku stopnia wymiany kationu między amorficzną i krystaliczną fazą. Dlatego też w przygotowaniu katalizatorów bardzo istotna jest znajomość zdolności jonowymiennych matrycy, zeolitu i katalizatora zeolitowego.

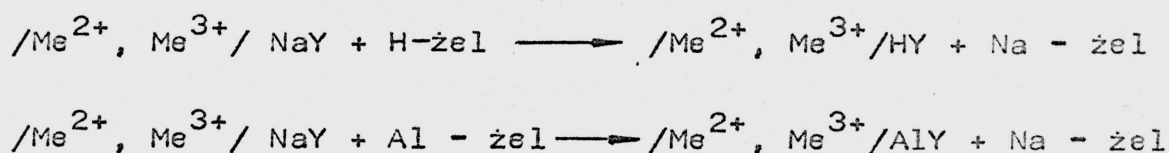
Zdolności jonowymienne katalizatorów zeolitowych badane były w szeregu prac [58,69,58,70,71]. Na rys. 11 przedstawiono izotermy wymiany jonowej kationu Na^+ na kationy NH_4^+ , Ca^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} dla matrycy, zeolitu i katalizatora zeolitowego. Izotermy wymiany jonowej Na^+ na Ca^{2+} i La^{3+} sporządzone dla amorficznego glinokrzemianu w porównaniu z czystym zeolitem charakteryzują się bardziej równomiernym przebiegiem. Izotermy wymiany jonowej katalizatora zeolitowego we wszystkich przypadkach zajmują położenie pośrednie między izotermami wymiany jonowej zeolitu i matrycy, co świadczy o tym, że posiada on zdolności jonowymienne zarówno matrycy jak i zeolitu. Zeolit w przeciwieństwie do matrycy, wykazuje wybiórczość w stosunku do kationów Ca^{2+} i La^{3+} ; nie wykazuje natomiast tej zdolności w stosunku do kationu NH_4^+ .



Rys. 11. Izotermie wymiany jonowej Na^+ na: a) NH_4^+ , b) Ca^{2+} , c) La^{3+} dla: 1-zeolitu, 2-amorficznej matrycy, 3-katalizatora zeolitowego

5.2. Międzyfazowe przejścia kationów /migracja kationów między komponentami katalizatora zeolitowego/

Po raz pierwszy zdolności do międzyfazowego przechodzenia kationów zostały opisane przez uczonych amerykańskich w 1968r. [72]. Stwierdzili oni, że podczas kalcynacji katalizatora w obecności pary wodnej jony Na^+ migrują z zeolitu do matrycy. Proces ten można schematycznie przedstawić w następujący sposób [23]:



Dzięki powyższemu efektowi, przy otrzymywaniu katalizatorów zeolitytowych, można stosować zeolit charakteryzujący się większą zawartością sodu niż w przypadku pracy z czystymi zeolitami [73]. Wprowadzenie nieaktywnej formy zeolitu NaY do matrycy prowadzi do zwiększenia katalitycznej aktywności katalizatora. Efekt ten jest tym większy, im mniej sodu zawiera matryca. Wysoka zawartość sodu zawsze powoduje jednak obniżenie aktywności, selektywności oraz stabilności katalizatora po dezaktywacji. Dlatego też w preparatyce katalizatora stosuje się komponenty charakteryzujące się jak najniższą zawartością sodu.

Dokładne badania nad międzyfazowymi przejściami kationów Na^+ , Ca^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Mn^{3+} w katalizatorach zeolitytowych prowadzone były przez Topčijevą i współpracowników [68,56]. Stwierdzili oni, iż w przypadku kationów sodu - istnieje tendencja do równomiernego rozkładu między amorficzną matrycą i krystalicznym zeolitem. Kationy sodu mogą przechodzić zarówno z zeolitu do matrycy, jak i z matrycy do zeolitu.

W odróżnieniu od jonów Na^+ , ilość kationów Ca^{2+} w zeolicie /nawet po kalcynacji katalizatora w obecności pary wodnej/ jest większa niż w amorficznym glinokrzemianie. Taka lokalizacja jonów Ca^{2+} w katalizatorze jest jednym z czynników, który zabezpiecza wysoką stabilność katalizatorów zeolitowych zawierających zeolit w formie wapniowej. Należy zauważyć, że im większy jest stopień wymiany na kationy Ca^{2+} w zeolicie, tym większe są zdolności kationów do przechodzenia międzyfazowego : przy 30 % wymianie atomu Na^+ na Ca^{2+} w zeolicie migracja jest nieznaczna, natomiast przy 60 % stopniu wymiany kationy Ca^{2+} przechodzą do matrycy w sposób zauważalny.

Kationy La^{3+} jeszcze trudniej migrują z zeolitu do matrycy; ni znaczne przejścia obserwuje się przy 70 % stopniu wymiany Na^+ na La^{3+} w zeolicie, a w sposób zauważalny przy 90 % wymianie Na^+ na La^{3+} .

We wszystkich przypadkach kalcynacja katalizatora w obecności pary wodnej - w porównaniu do kalcynacji prowadzonej bez udziału pary wodnej - znacznie zwiększa migrację kationów.

Osobną grupę stanowią kationy Ce^{3+} , Mn^{3+} . Mimo że zdolności do przechodzenia międzyfazowego tych kationów są podobne do zdolności kationów La^{3+} , to jednak, ze względu na to, że w procesach katalitycznych mogą zmieniać swoją wartościowość, różnie wpływają na stabilność struktury krystalicznej i aktywność katalizatora.

5.3. Struktura porowata katalizatorów zeolitowych

Zapewnienie optymalnej struktury porowatej w katalizatorze zeolitowym krakingu katalitycznego jest funkcją matrycy. Jej tekstura ma szczególnie duże znaczenie ze względu na dyfuzję reagentów wewnątrz porów do miejsc aktywnych zeolitu.

Struktura porowata matrycy jak i jej pozostałe własności fizykochemiczne silnie zależą od warunków preparatyki : pH i temperatury środowiska, rodzaju substratów i czynnika strącającego, szybkości mieszania i dodawania reagentów, czasu starzenia hydrożeli. Bardzo istotny jest też sposób preparatyki, głównie kolejność dodawania reagentów, warunki suszenia i kalcynacji. Zmiana podstawowych wyżej wymienionych parametrów pozwala zmieniać strukturę otrzymywanych glinokrzemianów w bardzo szerokim zakresie.

Poniżej zestawiono najczęściej stosowane w praktyce sposoby regulowania struktury porowatej.

1. Zamiana wody jako cieczy międzymicelarnej przez związki powierzchniowo czynne. Przez zmniejszenie napięcia powierzchniowego można otrzymać bardziej szerokoporowate żele charakteryzujące się równocześnie większą powierzchnią właściwą. Największe zmiany w wielkościach powierzchni właściwej obserwuje się dla prób, gdzie stopień wymiany wody na substancje powierzchniowo czynne wynosi 35 %.

Zmiany średniego promienia porów oraz porowatości zachodzą przy wyższym stopniu wymiany wody, aniżeli ma to miejsce w przypadku zmian powierzchni właściwej. W zależności od rodzaju substancji aktywującej stopień wymiany wody powinien wynosić od 60 do 100 % [74].

2. Hydrotermalna obróbka żeli. Podczas ogrzewania żeli w środowisku wodnym ma miejsce rozpuszczanie małych cząstek i osadzanie się ich na powierzchni większych cząstek, co prowadzi do obniżenia powierzchni właściwej oraz wzrostu średniego promienia porów [75,76,77].
3. Prasowanie wymrożonego /267 K/ i wysuszonego w temperaturze pokojowej żelu przy różnych ciśnieniach $/4,9 \cdot 10^7 - 3,9 \cdot 10^8 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} /$. Glinokrzemiany, w preparatyce których stosowano wymrażanie hydrożelu, w porównaniu z glinokrzemianami otrzymywanymi z pominięcia tego etapu, charakteryzują się większą powierzchnią właściwą i objętością porów; średni efektywny promień porów ulega tylko niewielkim zmianom. Wzrost ciśnienia podczas suszenia hydrożelu powoduje obniżenie objętości przypadającej na pory o promieniu poniżej 5,0 nm, których szkielet jest mechanicznie mniej odporny na ciśnienia zewnętrzne aniżeli szkielet porów drobnych; objętość przypadająca na mikropory i pory przejściowe w zakresie od 1,6 do 5,0 nm zwiększa się [78].
4. Koagulacja cząstek żelu w obecności kationo-, aniono- i niejonogennych związków powierzchniowo czynnych. Niejonogenne związki powierzchniowo czynne, szczególnie przy ich nadmiarze, tworzą jedno lub wielocząsteczkowe warstwy osłabiające molekularne przyciąganie i koagulację cząstek zdyspergowanej fazy. Stosowanie tych związków /np. OC-20 $/\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}/_n \text{H } n=20/$ przed lub w momencie koagulacji żelu, niezależnie od ich chemicznej natury, powoduje wzrost ich objętości sorpcyjnej i średniego efektywnego promienia porów [79]. Kationo-aktywne związki /np. RNH_3Cl / powodują hydrofobizację cząstek żelu na skutek czego tracą one zdolności agregacyjne i możliwość bezpośredniego kontaktu, co również

prowadzi do powstawania bardziej szerokoporowatych struktur.

Przez zastosowanie w procesie koagulacji żelu związków aniono-aktywnych /np. nekal H_9C_4 -- SO_3Na / w zależności od ich natury i stężenia otrzymuje się glinokrzemiany o większym lub mniejszym średnim promieniu porów [80].

5. Zmiana szybkości dozowania reagentów podczas otrzymywania hydrożelu glinokrzemianowego. W pracy [81] przedstawiono zmiany powierzchni i objętości porów glinokrzemianów w zależności od szybkości dodawania substratów /węglanu amonu i glinianu sodowego/
6. Stosowanie ultradźwięków, pola magnetycznego i elektrycznego podczas koagulacji żelu, co powoduje przyspieszenie lub opóźnienie koagulacji żelu [80].

Fizykochemiczne podstawy i sposoby regulowania struktury porowatej katalizatorów zostały bardzo dokładnie opisane w monografii [80].

Zmiany w strukturze porowatej glinokrzemianu spowodowane wprowadzeniem zeolitu zależą od rodzaju kationu znajdującego się w zeolicie [82] oraz od tekstury amorficznej matrycy, [83].

Na skutek dodatku zeolitu w formie NaY i HY /10-20 %/ tworzy się katalizator o strukturze, w której ilość mikroporów jest równa ilości wynikającej z addytywności mikroporów dla matrycy i zeolitu, natomiast ilość mezoporów znacznie się zwiększa. Zeolit w formie lantanowej wywiera inny wpływ na strukturę katalizatora, tu pojawia się silnie rozwinięty system mikro- i makroporów [82].

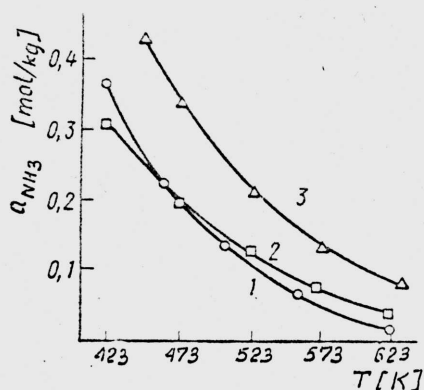
Wprowadzenie zeolitu /CaY/ do matrycy wąskoporowatej / $\bar{r} = 2,1 \text{ nm}$ / powoduje podobnie jak w pracy [82], wzrost średniego promienia porów. Wprowadzenie zeolitu do matrycy szerokoporowatej

$\bar{r} = 5,7 \text{ nm}$, w zależności od jego ilości, powoduje wzrost lub zmniejszenie średniego promienia porów katalizatora zeolitowego [83].

Wzrost średniego promienia porów katalizatora po wprowadzeniu zeolitu do matrycy wąskoporowatej autorzy pracy [83] tłumaczą nie tylko lokalnymi zmianami w upakowaniu cząstek żelu glinokrzemianowego, ale również tym, iż obecność zeolitu istotnie zmienia warunki suszenia katalizatora. Zeolity są źródłami "ciekłej wody", która jest usuwana w temperaturach znacznie wyższych niż w przypadku amorficznych glinokrzemianów /393 K/. Dlatego też nawet w końcowej temperaturze kalcynacji 823 K na glinokrzemian będzie działała para wodna, która powoduje powstawanie większej ilości porów szerszych. Obserwowane zmniejszenie średniego promienia porów w katalizatorze otrzymanym przez wprowadzenie małej ilości zeolitu /20 % mas./ do matrycy szerokoporowatej nie jest jeszcze w pełni wyjaśnione. Wprowadzenie większych ilości zeolitu /do 60 % mas./ do szerokoporowatej matrycy pozwala na zachowanie "pulchnej" struktury glinokrzemianu, która ulega jeszcze działaniu wydzielającej się z zeolitu pary wodnej. Wpływ działania rodzaju kationu w zeolicie na teksturę otrzymanych katalizatorów nie jest jeszcze w pełni wyjaśniony.

5.4. Własności kwasowe katalizatorów zeolitowych

Porównanie kwasowości katalizatorów zeolitowych z amorficznymi glinokrzemianami było przedmiotem badań prowadzonych przez Topóń i współpracowników [68,69,84]. Katalizatory zeolitowe, w porównaniu z amorficznymi glinokrzemianami, posiadają większą kwasowość całkowitą /rys.12/. Charakteryzują się one również większym udziałem silnych centrów kwasowych.

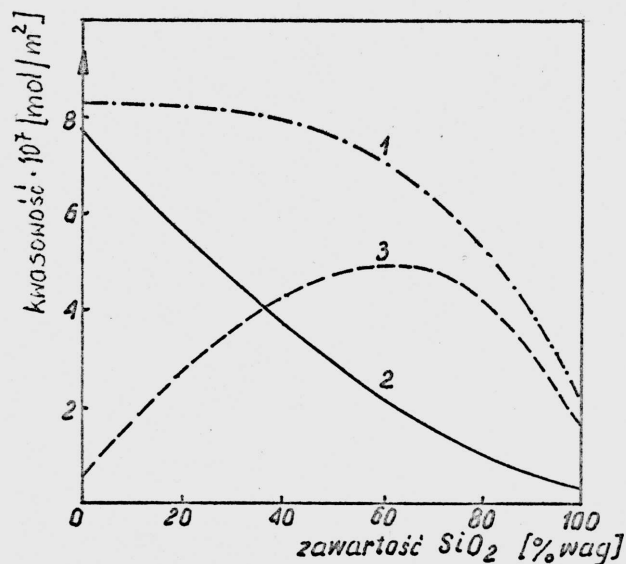


Rys.12. Zależność

$$a_{\text{NH}_3} = f/T/ \text{ dla :}$$

- 1/ amorficznego glinokrzemianu /GK/
- 2/ Na,H-Y-77/4,7/GK
- 3/ Na,H-Y-79/6,3/GK

Kwasowość matrycy glinokrzemianowej zależy między innymi od zawartości SiO_2 /Rys.13/.



Rys.13. Kwasowość amorficznych glinokrzemianów jako funkcja zawartości SiO_2 [85]

- 1/ kwasowość całkowita
 $H_0 \leq + 1,5$
- 2/ kwasowość typu Brönsteda
- 3/ kwasowość typu Lewisa

Kwasowość katalizatorów zeolitowych zależy od rodzaju matrycy, od rodzaju zeolitu i jego ilości, a także od rodzaju kationu, gęstości wymiany kationowej oraz stosunku $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ w zeolicie.

Wprowadzenie zeolitów - zwłaszcza zawierających kationy wielowartościowe - powoduje wzrost kwasowości protonowej katalizatora. Największą kwasowością protonową charakteryzują się katalizatory zawierające zeolity wymienione na kationy metali ziem rzadkich. Efekt ten można wytłumaczyć polaryzującym działaniem pola elektrostatycznego pochodzącego od wprowadzanego kationu na proton grupy hydroksylowej lub proton zaadsorbowanej cząsteczki wody [86]. Reakcję zachodzącą na kationach metali ziem rzadkich można przedstawić następująco [18]:

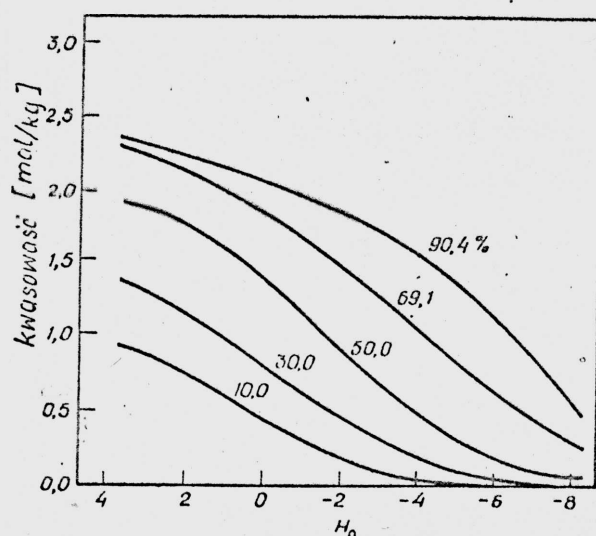


W zależności od położenia grupy wodorotlenowej katalizatora od kationu metalu, osłabienie wiązania OH zachodzi w różnym stopniu, co jest przyczyną zróżnicowania centrów kwasowych pod względem ich siły kwasowej.

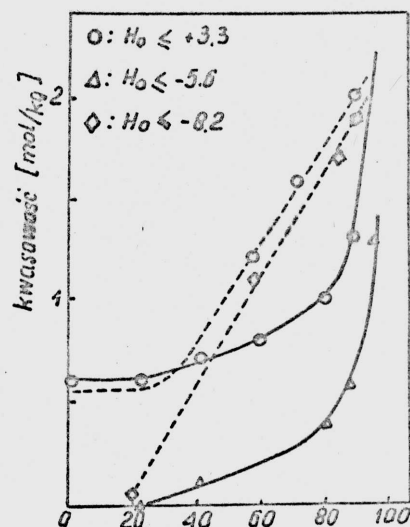
Zwiększenie stopnia wymiany jonowej w zeolicie rzutuje w głównej mierze na zwiększenie udziału silnych centrów kwasowych /Rys. 14 i 15/.

Wzrost stosunku $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ w zeolicie od 4,5 do 7,9 powoduje wzrost kwasowości otrzymanego katalizatora /Rys.12/, dalsze zwiększenie zawartości SiO_2 prowadzi do obniżenia kwasowości [69].

Na kwasowość katalizatorów duży wpływ wywierają warunki kalcynacji, a szczególnie obecność pary wodnej. Największe zmiany w kwasowości obserwuje się w pierwszych godzinach obróbki termicznej prowadzonej w obecności pary wodnej /rys. 16/



Rys.14. Wpływ stopnia wymiany $\text{Na} \rightarrow \text{La}$ w zeolicie La,Na-X na rozkład siły centrów kwasowych [22].

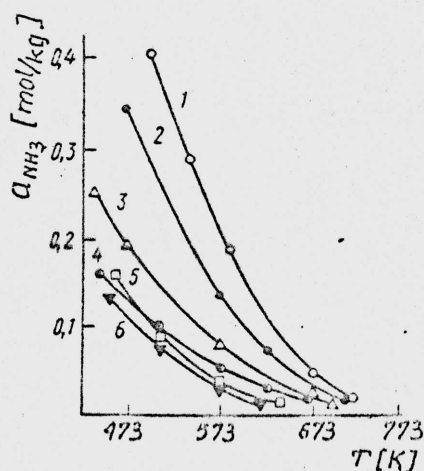


Rys.15. Wpływ stopnia wymiany $\text{Na} \rightarrow \text{Ca, La}$ na kwasowość zeolitów [87]:
 — Ca,Na-Y/3,25/
 ---- La,Na-Y/3,25/

Dalszy wzrost czasu do 12 godzin bardzo mało wpływa na kwasowość katalizatorów. Zmiany kwasowości katalizatorów zeolitytowych zwłaszcza w zakresie silnych centrów, w porównaniu do czystych zeolitów /Rys. są znacznie mniejsze, co świadczy o stabilizującym działaniu matrycy.

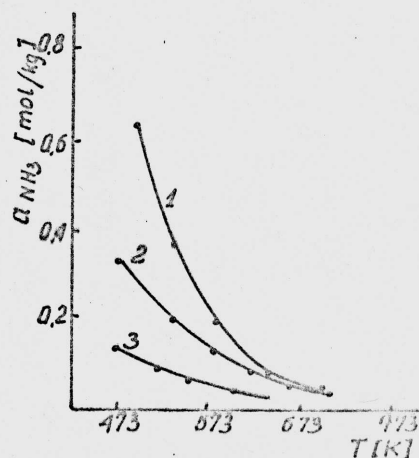
Zmiany kwasowości oraz rozkładu siły centrów kwasowych spowodowane kalcynacją w obecności pary wodnej katalizatorów zawierających zeolit Y przedstawia poniższe zestawienie [88]:

Katalizator	Kwasowość ogólna	Średnie centra kwasowe	Silne centra kwasowe
$\text{Ca,H-Y/SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	obniżenie	obniżenie	obniżenie
$\text{La,H-Y/SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	bez zmian	wzrost	obniżenie



Rys.16. Zależność $a_{\text{NH}_3} = f/T/$ dla katalizatora zeolitowego $\text{Na,H-Y-79/6,5//SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$:

- | | |
|--------|---|
| 1- 2 h | } kalcyngacja w 823 K |
| 2-30 h | |
| 3-3h | } kalcyngacja w obecności pary wodnej w 923 K |
| 4-6h | |
| 5-9h | |
| 6-12h | |



Rys.17. Zależność $a_{\text{NH}_3} = f/T/$ dla zeolitu Na,H-Y-80/7,9/ :

- | | |
|--------|---|
| 1- 2 h | } kalcyngacja w 823 K |
| 2-30 h | |
| 3-6 h | ; kalcyngacja w obecności pary wodnej w 923 K |

5.5. Aktywność katalizatorów zeolitowych

5.5.1. Wpływ rodzaju matrycy na aktywność katalizatorów zeolitowych

Mimo że matryca w porównaniu z czystym zeolitem wykazuje znacznie niższą aktywność, to wywiera ona istotny wpływ na aktywność i selektywność katalizatora zeolitowego /tablica 2/ [89,90,91,92].

T a b l i c a 2

Aktywność katalizatorów zeolitowych /zawierających 20 % zeolitu La,H-Y/
w reakcji krakingu oleju napędowego [39].

Katalizator	Wydaj- ność benzyni A % mas.	Skład benzyny			Wydaj- ność gazu % mas.	Skład gazu				
		x	O ^{xx}	PN ^{xxx}		C ₁	C ₂	C ₃	C ₃ ⁼	C ₄ ⁼
Al-Si/zeolit	49,5	24,7	11,4	63,9	8,0	25,0	21,6	8,6	9,5	6,6
Al-Mg-Si/zeolit	46,0	24,0	12,0	63,0	10,3	13,9	19,5	9,1	14,0	4,0
Mg-Si/zeolit	62,4	15,4	17,3	67,3	8,3	12,9	17,5	9,5	13,5	1,4
Glinka bentoni- towa/zeolit	44,0	14,0	14,0	62,0	11,5	11,5	3,6	14,6	10,1	30,6
										1,7

x - węglowodory aromatyczne

xx - węglowodory olefinowe

xxx - węglowodory parafinowo-naftenowe

Zastosowanie zamiast tradycyjnej glinokrzemianowej matrycy układu $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ prowadzi do otrzymania katalizatorów bardziej selektywnych względem benzyny [89,93,2].

Aktywność katalizatorów zeolitowych opartych na matrycy glinokrzemianowej zależy od jej składu chemicznego. Zwiększenie aktywności katalizatora na skutek wzrostu zawartości Al_2O_3 /od 10 % do 30 % mas./ w matrycy przypisywane jest zwiększonej zdolności jonowymiennej katalizatora rzutującej na zwiększenie migracji jonów Na^+ z zeolitu do matrycy [94].

Istotny wpływ na własności katalizatora zeolitowego wywiera nie tylko rodzaj i skład matrycy, ale również jej własności fizykochemiczne. Zmiana własności fizykochemicznych matrycy spowodowana starzeniem hydrożelu glinokrzemianowego w podwyższonych temperaturach /368 K/ i w obecności pary wodnej powoduje, że katalizator preparowany na jej bazie jest bardziej aktywny niż katalizator otrzymywany przy zastosowaniu hydrożelu nie poddawanemu starzeniu [29,90]. Związane jest to ze wzrostem jego kwasowości protonowej, a także ze zmianą struktury porowatej matrycy /zmniejszenie powierzchni właściwej i wzrost średniego promienia porów/.

Katalizatory zeolitowe, których matryca zawiera kationy takie same jak zeolit lub kationy, w stosunku do których wykazuje wybiórczość, są bardziej aktywne i stabilne niż katalizatory, których skład umożliwia migrację kationów między zeolitem a matrycą /z wyjątkiem Na^+ / [95,96].

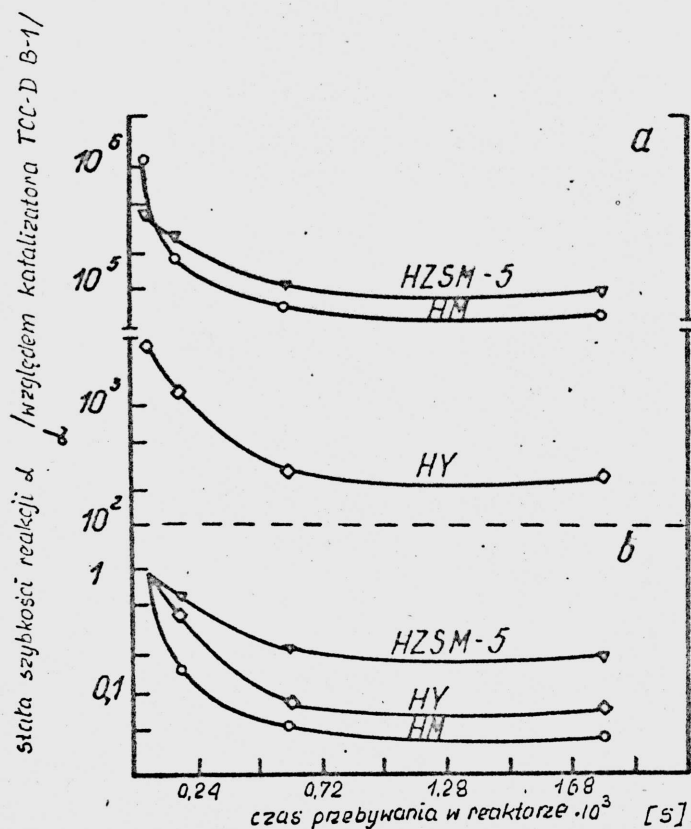
5.5.2. Wpływ rodzaju zeolitu na aktywność katalizatorów zeolitowych

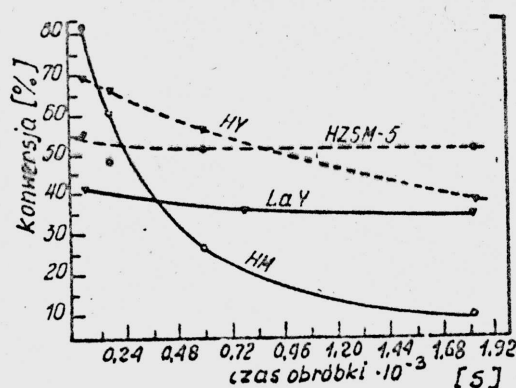
Jako komponenty katalizatorów zeolitowych najczęściej stosowane są fojazyty typu X i Y. Zeolit Y w porównaniu do zeolitu X wykazuje większą aktywność, stabilność i selektywność.

Przy zastosowaniu w krakingu katalitycznym erionitu lub mordenitu - ze względu na ich mały rozmiar porów - obserwuje się zwiększenie udziału reakcji prowadzących między innymi do silnego zakoksowania katalizatora [97].

Doświadczenia prowadzone z zastosowaniem zeolitu H-ZSM-5 wykazały, iż w krakingu n-heksanu posiada on wyższą aktywność niż zeolit H-Mordenit /H-M/ i H-Y [98]. W reakcji tej zeolit H-ZSM-5 wykazuje także najwyższą stabilność /rys. 18/. Wstępna dezaktywacja zeolitu H-ZSM-5, podobnie jak i La-Y, nie powoduje istotnego obniżenia jego aktywności /rys. 19/.

Rys.18, Stabilność zeolitów H-ZSM-5, H-M, H-Y przy niskich konwersjach n-heksanu /20 %/
a/ szybkość dezaktywacji
b/ znormalizowana szybkość dezaktywacji





Rys. 19. Wpływ wstępnej dezaktywacji zeolitów za pomocą pary wodnej na ich aktywność /przy niskich konwersjach n-heksanu/

Stwierdzono również, że w reakcji krakingu n-heksanu prowadzonej w niższej temperaturze /przy niskich stopniach konwersji n-heksanu zeolit H-ZSM-5, w porównaniu do zeolitu H-Y, wykazuje większą selektywność w stosunku do węglowodorów parafinowych C_3 i C_4 , zaś w wyższych temperaturach charakteryzuje się on większą selektywnością w kierunku węglowodorów aromatycznych i etylenu /Tablica

Badania prowadzone z zastosowaniem ultrastabilnego zeolitu Y w formie wodorowej /H-USY/ oraz w formie lantanowej /La, H-USY/ wykazały, że katalizatory zeolitowe otrzymane z zastosowaniem tych zeolitów charakteryzują się zbliżoną aktywnością w krakingu oleju napędowego do katalizatorów zawierających zeolit La, H-Y /Tablica 4 [99].

Doświadczenia prowadzone na zeolitach wykazały, że przy takim samym stopniu konwersji, najwięcej węglowodorów olefinowych w produktach reakcji uzyskuje się na zeolicie H-USY, zaś najmniej na MZR, H-Y [18]. Ilość koksu osadzonego na katalizatorze rośnie w szeregu : $H-USY < MZR, H-USY < MZR, H-Y$

T a b l i c a 3.

Kraking katalityczny n-heksanu na zeolitach H-ZSM-5 i H-Y

Produkty krakingu	Stopień konwersji n-heksanu			
	~ 20 %		~ 90 %	
	H-ZSM-5	H-Y	H-ZSM-5	H-Y
CH ₄	-	0,8	13,3	6,3
C ₂ H ₆	0,1	1,1	10,4	6,9
C ₂ H ₄	0,4	4,9	21,1	12,8
C ₃ H ₈	26,0	37,8	9,3	37,5
C ₃ H ₆	1,5	15,2	} 22,8	} 31,2
i-C ₄ H ₁₀	24,3	18,6		
n-C ₄ H ₁₀	25,3	5,4		
C ₄ H ₈	15,2	13,3	8,3	4,9
C ₅ H ₁₂	11,2	1,5	} 0,4	} -
C ₅ H ₁₀	0,6	0,7		
C ₆ H ₁₂	0,6	0,7		
C ₆ H ₆	-	-	10,7	-
C ₇ H ₈	-	-	3,8	-

T a b l i c a 4.

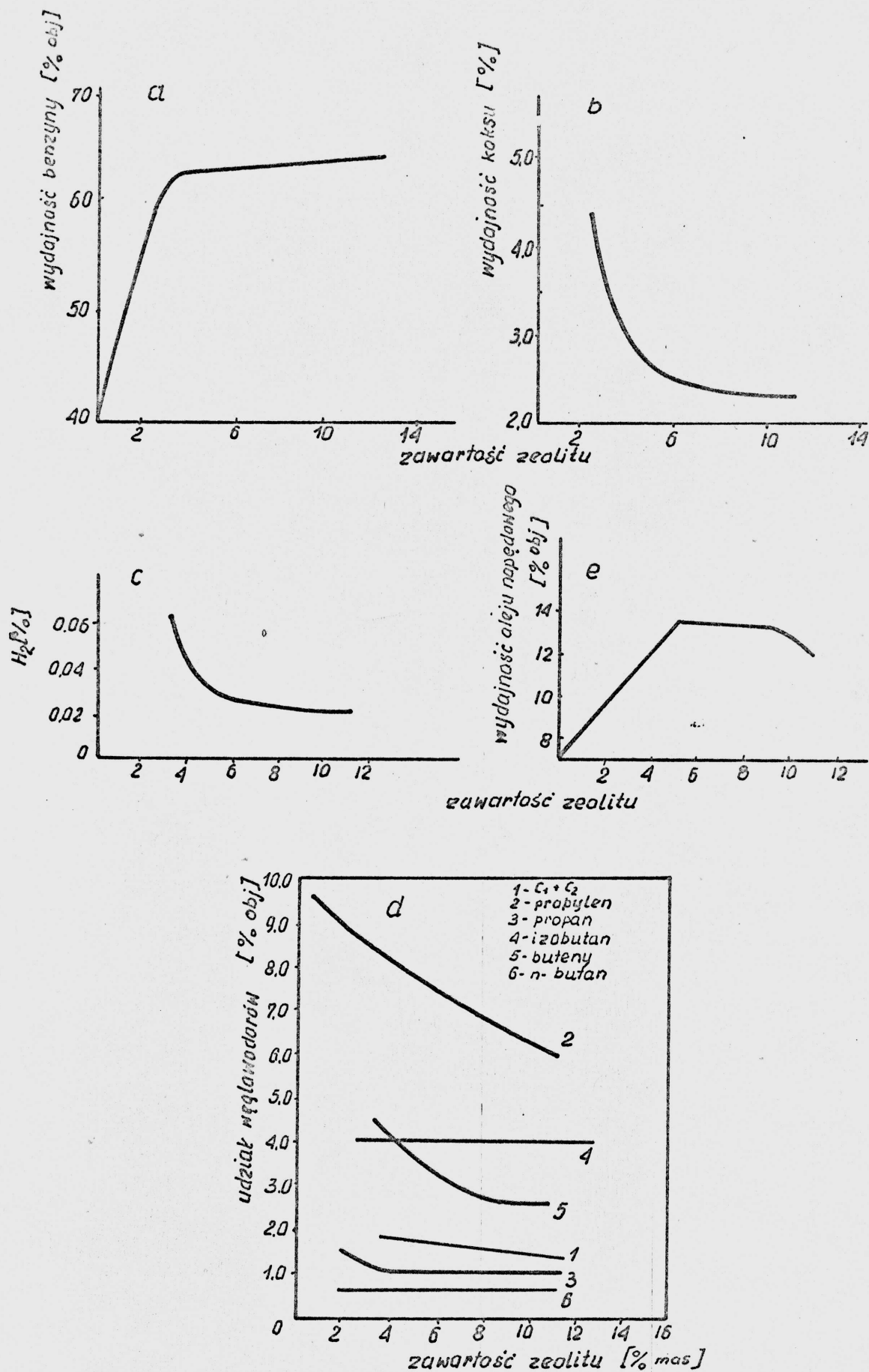
Aktywność katalizatorów zeolitowych zawierających różne formy zeolitu Y w reakcji krakingu oleju napędowego /T=773 K, szybkość masowa podawania surowca 7,0 h⁻¹, stosunek katalizator:surowiec 1:

Forma zeolitu	Zawartość La ₂ O ₃ w zeolicie %	Aktywność oznaczona po kalcynacji w obecności pary wodnej T=1023 K, czas=6		
		Benzyna	Gaz	Koks
H-USY	-	49,6	18,2	2,2
H-Y	-	40,8	18,0	2,0
La,H-Y	20,6	43,4	21,0	1,5
La,H-USY	8,3	43,8	18,9	1,9

5.5.3. Wpływ ilości zeolitu na aktywność katalizatorów zeolitowych

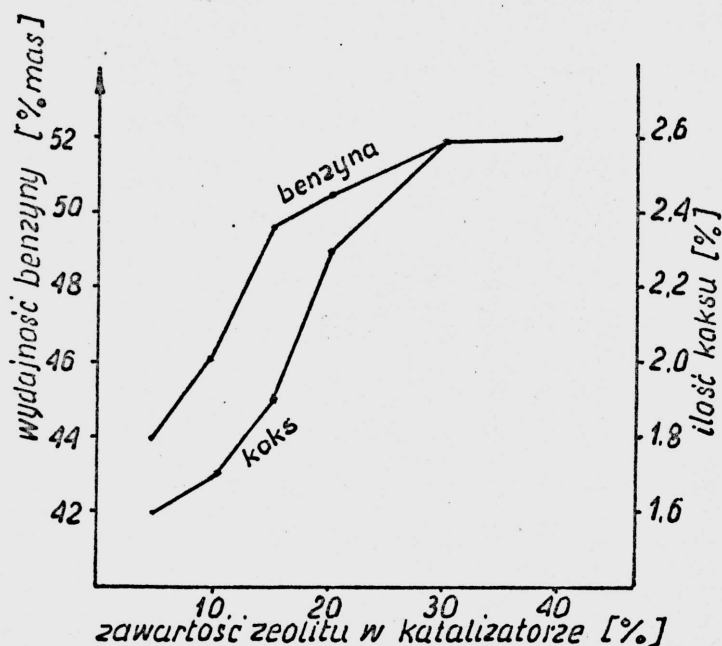
Badania nad krakingiem oleju napędowego $\rho = 0,888 \text{ kg/dm}^3$ na katalizatorach zeolitowych zawierających półsyntetyczną matrycę glinokrzemianową oraz różne ilości zeolitu MZR, H-Y, /od 2 do 10 % na wykazały, że przy jednakowej konwersji surowca /wynoszącej 70 %/, obserwuje się następujące zależności [31]:

- 1/ Zwiększenie zawartości zeolitu w katalizatorze do 4 % powoduje znaczny wzrost wydajności benzyny, dalszy wzrost zawartości zeolitu nie wpływa istotnie na wydajność benzyny /Rys. 20a/.
- 2/ Wydajność koksu osadzonego na katalizatorze maleje przy wzroście zawartości zeolitu do 6 %. Dalsze zwiększenie udziału zeolitu praktycznie nie rzutuje na zakoksovanie katalizatora /Rys. 20b/.
- 3/ Zwiększeniu zawartości zeolitu w katalizatorze towarzyszy obniżenie ilości wodoru, węglowodorów C_1 i C_2 oraz węglowodorów olefinowych C_3 i C_4 w gazie krakingowym /Rys. 20 c,d/. Zawartość natomiast izo-butanu i n-butanu nie ulega zmianie /Rys. 20d/.
- 4/ Zwiększenie udziału zeolitu w katalizatorze do 5 % powoduje wzrost wydajności oleju napędowego. Powyżej zawartości 9 % ilość oleju napędowego maleje /Rys. 20e/.
- 5/ Niewielki wzrost zawartości zeolitu w katalizatorze powoduje obniżenie stężenia węglowodorów aromatycznych i olefinowych we frakcji benzynowej. Benzyna uzyskiwana na katalizatorach zawierających powyżej 9 % zeolitu charakteryzuje się większą zawartością węglowodorów aromatycznych.



Rys. 20 Wpływ ilości zeolitu w katalizatorze na wydajność produktów krakingu oleju napędowego.

W rezultacie badań mających na celu określenie wpływu zawartości zeolitu, głównie pod kątem zwiększenia konwersji surowca, stwierdzono, że jego zawartość w katalizatorze powinna wynosić od 10 do 12 %. Zwiększenie zawartości zeolitu powyżej 15 % powoduje znaczne zakoksowanie katalizatora, a uzyskiwane zwiększenie wydajności benzyny jest mniejsze aniżeli dla katalizatorów zawierających poniżej 15 % zeolitu /Rys. 21/ [99].



Rys.21. Wpływ ilości zeolitu /MZR,H-Y/ w katalizatorze na wydajność benzyny i zawartość koksu.

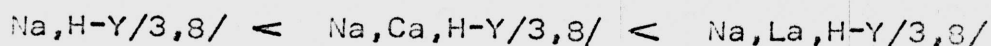
5.5.4. Wpływ rodzaju kationu w zeolicie na aktywność katalizatorów zeolitowych

Porównując katalizatory zawierające jedno- dwu- lub trójwartościowe kationy w zeolitach typu X i Y stwierdzono, że największą aktywnością charakteryzują się zeolity zawierające jony metali ziem rzadkich.

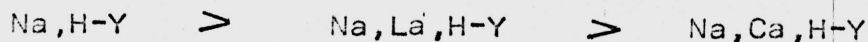
Aktywność katalizatorów zawierających zeolity o stałym stosunku $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ i jednakowym stopniu wymiany kationu Na^+ , zależy nie

tylko od rodzaju wprowadzanego kationu ale i od rodzaju surowca poddawanego krakingowi.

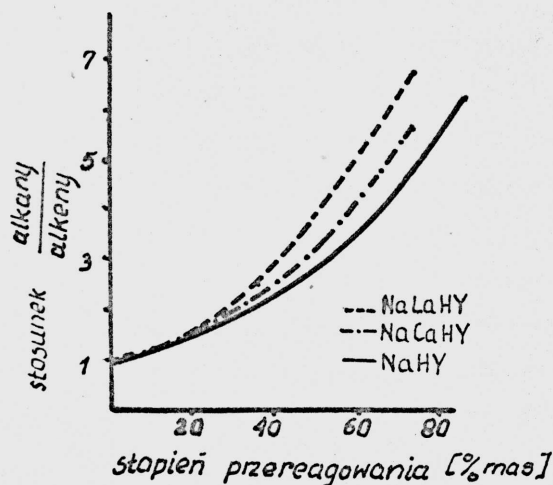
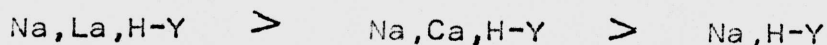
Stwierdzono, że podczas krakingu izooktanu, względna aktywność katalizatorów /zawierających zeolit o jednakowym stopniu wymiany - 90 %/ rośnie w szeregu [2]:



Podobną zależność otrzymano podczas krakingu kumenu [100]. Uwzględniając stopień krystaliczności zeolitu aktywność katalizatorów w reakcji krakingu izooktanu zmienia się w następującym szeregu :



Wpływ rodzaju kationu na skład produktów jest zależny od stopnia przereagowania surowca /Rys. 22a/ [2]. Przy niewielkich stopniach przereagowania izooktanu /poniżej 25 %/ tj. w obszarze przebiegu głównie pierwotnych reakcji krakingu stosunek alkany/alkeny nie zależy od rodzaju kationu i wynosi około 1. Przy wyższym stopniu przereagowania /w obszarze intensywnego przebiegu wtórnych reakcji krakingu/ najwięcej alkanów uzyskuje się stosując katalizator zawierający zeolit w formie Na,La,H-Y. Badane katalizatory pod względem malejącego stosunku alkany/alkeny można zróżnicować następująco :



Rys.22. Zależność stosunku alkany/alkeny od stopnia przereagowania surowca.

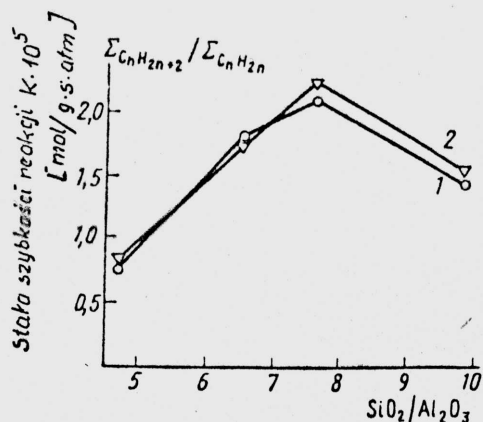
Uszeregowanie katalizatorów z uwzględnieniem zawartości fazy krystalicznej pod względem ich aktywności w reakcji krakingu oleju napędowego jest analogiczne do uzyskanego w oparciu o rezultaty badań w reakcji krakingu izooktanu [101].

Badania nad wpływem rodzaju kationu w zeolicie $/Ca^{2+}, La^{3+}, NH_4^+$ na selektywność katalizatorów w krakingu oleju napędowego wykazały, że największą selektywnością /wyrażoną jako wydajność benzyny do konwersji surowca/ charakteryzował się katalizator zawierający zeolit w formie Ca,H-Y [2]. Rezultaty te odnoszą się do 70 % konwersji surowca, uzyskiwanej na katalizatorze poddawanym kalcynacji w obecności pary wodnej $/T=923\text{ K}$, czas 6 h/. Stwierdzono, że w rezultacie głębszej dezaktywacji katalizatorów $/T=1023\text{ K}$, czas 12 h różnice w ich aktywności spowodowane rodzajem wprowadzanego kationu zanikają.

5.5.5. Wpływ stosunku SiO_2/Al_2O_3 w zeolicie na aktywność katalizatorów zeolitowych

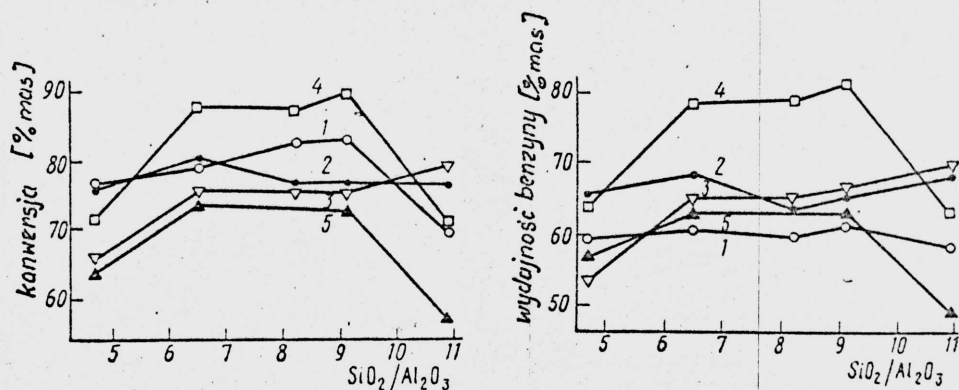
Wpływ stosunku SiO_2/Al_2O_3 w zeolicie na aktywność katalizatora zeolitowego zależy od rodzaju surowca i wstępnej obróbki katalizatora [68,69,58].

Podczas krakingu indywidualnych węglowodorów takich jak : kumen, izooktan, izopropylobenzen stwierdzono, że istnieje optymalna zawartość SiO_2 w zeolicie, przy której uzyskuje się katalizatory charakteryzujące się maksymalną aktywnością. W przypadku krakingu izooktanu największą aktywność posiada katalizator zawierający zeolit o stosunku SiO_2/Al_2O_3 około 7,6 /Rys. 23/ [68].



Rys.23. Zależność stałej szybkości reakcji/1/ i stosunku alkanów/alkenów w produkcie krakingu izooktanu/2/ od stosunku SiO_2/Al_2O_3 w zeolicie /po kalcynacji w obecności pary wodnej/ $T = 923$ K, czas 6 h/

Wpływ stosunku SiO_2/Al_2O_3 w zeolicie /zakres od 5 do 12/ na aktywność katalizatorów w reakcji krakingu oleju napędowego badano z uwzględnieniem warunków wstępnej obróbki katalizatorów [58]. W przypadku katalizatorów kalcynowanych w temperaturze 823 K w cięgu 6 godzin nie obserwuje się istotnego wpływu stosunku SiO_2/Al_2O_3 w zeolicie na wydajność benzyny /Rys. 24b/. Ilość gazu i koksu osiąga nieznaczne maksimum przy $SiO_2/Al_2O_3 = 8,2$ /porównanie zależności 1 na rys. 24a i 24b/.



Rys.24. Zależność konwersji oleju napędowego /a/ oraz wydajności benzyny od stosunku SiO_2/Al_2O_3 w zeolitycznym składniku katalizatora po kalcynacji w temp. 823 K /1-6 h/ i kalcynacji w obecności pary wodnej w temp. 923 K /2-3 h, 3-6 h, 4-9 h, 5-12 h/.

Nie obserwuje się również istotnego wpływu stosunku $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ w zeolicie na aktywność katalizatorów kalcynowanych w obecności pary wodnej w ciągu 3 godzin. Po 6-godzinnej dezaktywacji wzrósł stosunek $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ w zeolicie od 4,7 do 6,5 towarzyszy wzrost konwersji oleju napędowego i wydajności benzyny. Po długotrwałym procesie dezaktywacji najbardziej aktywnymi są katalizatory zawierające zeolit o stosunku $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ od 6,5 do 9,2.

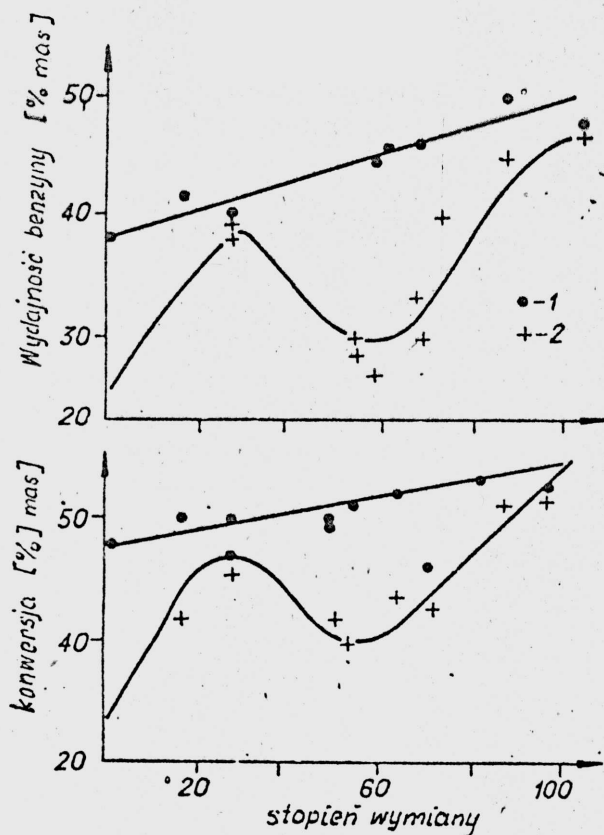
Obserwowany po 9-godzinnej kalcynacji katalizatora w obecności pary wodnej wzrost konwersji i wydajności benzyny związany jest z międzyfazowym przejściem kationu sodu z zeolitu do amorficznej matrycy.

Stosując w preparatyce katalizatorów zeolity o dużym stopniu wymiany kationu sodu na kationy metali ziem rzadkich nie obserwuje się istotnego wpływu stosunku $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ w zeolicie na aktywność otrzymywanych katalizatorów [99].

5.5.6. Wpływ stopnia wymiany jonowej w zeolicie na aktywność katalizatorów zeolitowych

Badania nad wpływem stopnia wymiany jonowej zeolitu Y na własności katalityczne otrzymanych na ich bazie katalizatorów wykazały, że wzrost zawartości metali ziem rzadkich w zeolicie Y powoduje zwiększenie aktywności katalizatorów w reakcji krakingu oleju napędowego /Rys. 25/ [102]. W zależności od stopnia wymiany jonowej w zeolicie φ , katalizatory zeolitowe wykazują dwa zakresy wzrostu stabilności, które odpowiadają różnym jego stopniom nasycenia. I stopień nasycenia osiąga się przy wymianie pierwszych 16 atomów Na^+ lub NH_4^+ na jony metali ziem rzadkich $\varphi = 26,2 \%$;

Kationy metali ziem rzadkich umiejscawiają się w pryzmach heksagonalnych, co nadaje strukturze stabilność.



Rys.25. Zmiana aktywności i stabilności katalizatorów zeolitowych w reakcji krakingu oleju napędowego w zależności od stopnia wymiany zeolitu Y na jony metali ziem rzadkich.

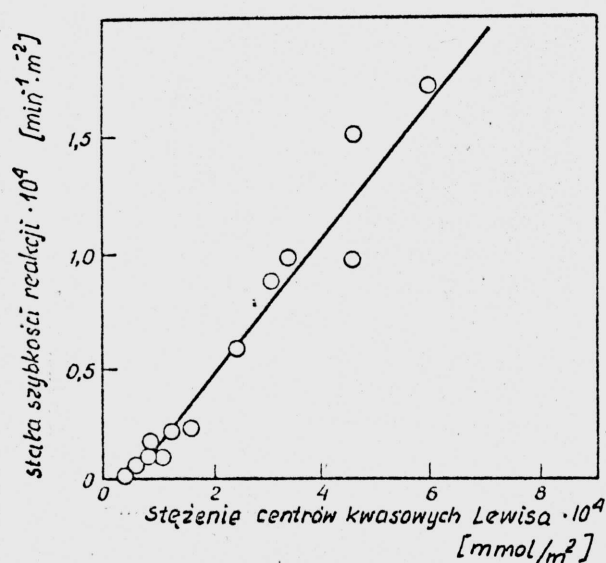
1. aktywność /oznaczona po 6 h kalcynacji w obecności pary wodnej $T = 923 \text{ K}$ /
2. stabilność /oznaczona po 12 h kalcynacji w obecności pary wodnej $T = 1023 \text{ K}$ /.

Dalsza wymiana powoduje wzrost nierównomierności w rozkładzie kationów i spadek stabilności katalizatora aż do osiągnięcia minimum przy $\varphi = 33-35 \%$. W miarę dalszego wzrostu zapełniania struktury zeolitu kationami metali ziem rzadkich stabilność rośnie i przy $\varphi = 100 \%$ osiągnięty jest II stopień nasycenia.

6. Związek między aktywnością, kwasowością a strukturą porowatą katalizatorów zeolitowych

Podczas krakingu katalitycznego na katalizatorach zeolitowych przebiegają reakcje typu jonowego, które związane są z kwasową

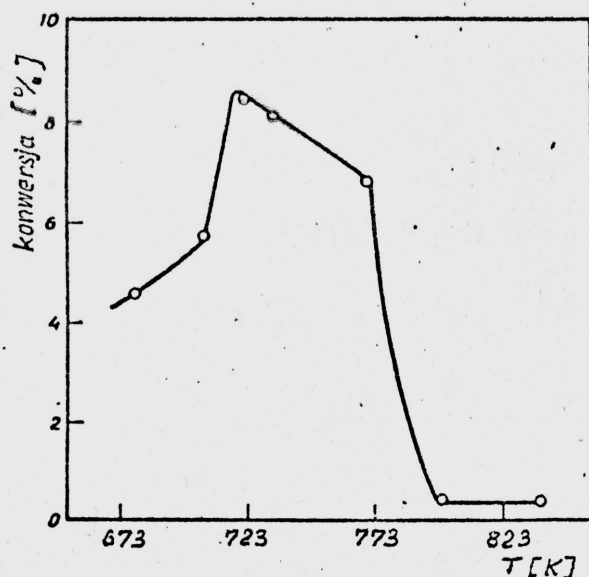
naturą powierzchni katalizatora. W większości jednak przypadków brak jest jednoznacznej korelacji między kwasowością całkowitą, siłą centrów kwasowych oraz udziałem centrów Brönsteda /B/ i Lewisa /L/ a aktywnością [88,85,103]. Wynika to z faktu, że w tworzeniu jonów karboniowych bierze udział tylko niewielka, ściśle określona część centrów aktywnych a rodzaj ich, ilość oraz siła zależą również od własności reagujących cząstek. I tak, stwierdzono, że aktywność katalizatora w reakcji krakingu izobutanu /na glinokrzemianowym katalizatorze/ wzrasta wraz ze zwiększeniem stężenia centrów kwasowych Lewisa /rys. 26/.



Rys. 26. Zależność aktywności glinokrzemianu podczas krakingu izobutanu od stężenia centrów kwasowych Lewisa [22]

Wyniki badań prowadzonych z zastosowaniem jako substancji modelowej 2,3-dwumetylobutanu wskazują na ograniczoną rolę w krakingu centrów kwasowych Lewisa [104]. Na podstawie danych eksperymentalnych stwierdzono, że zeolit Na,H-Y o największej aktywności

krakującej otrzymuje się poddając go kalcynacji w temperaturze 723 K. W tej temperaturze stosunek centrów B:L wynosi 9:1 /Rys.27

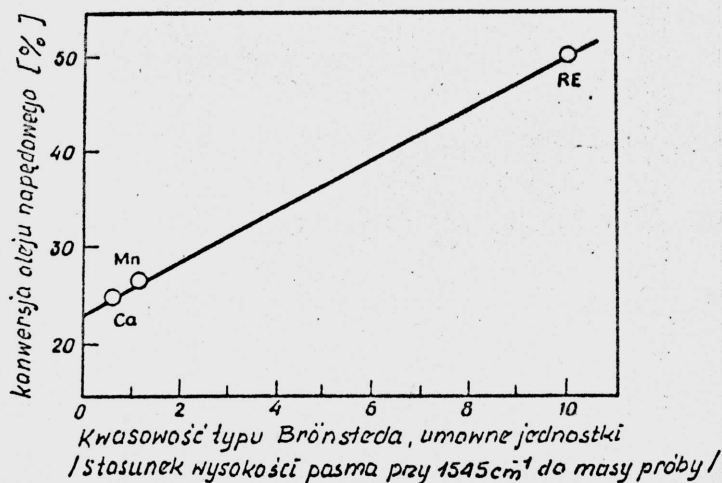


Rys.27. Wpływ temperatury wstępnej obróbki zeolitu Na,H-Y na jego aktywność podczas krakingu 2,3-dwumetylobutanu /w 673 K/.

Podobne zależności obserwowano również podczas krakingu lekkiego oleju próżniowego na MZR,H-Y i H-Y.

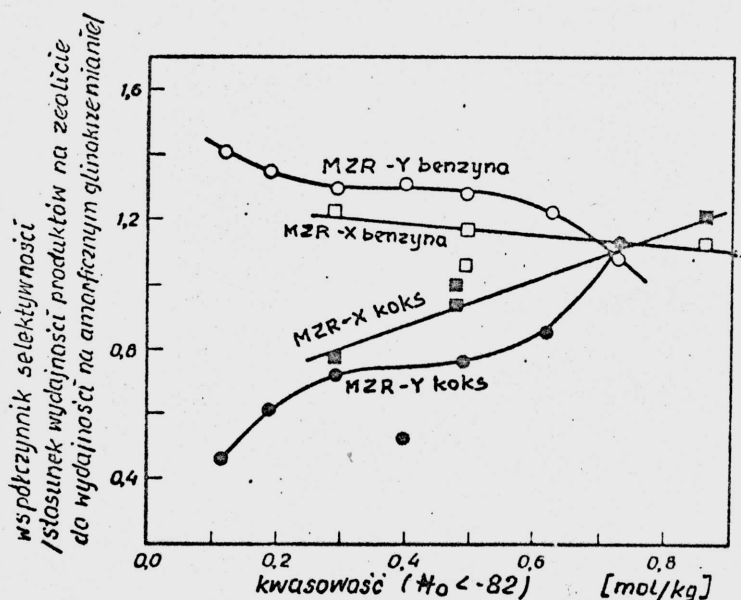
W wielu pracach aktywność katalizatorów w reakcji krakingu jest wiązana z obecnością centrów kwasowych Brönsteda. Wnioski te były wyciągane zarówno w oparciu o wyniki badań z substancjami modelowymi np. kumenem [104], jak i z realnymi surowcami [105].

Aktywność katalizatorów w reakcji krakingu oleju napędowego w zależności od kwasowości typu Brönsteda przedstawiono na rys.28.



Rys.28. Zależność aktywności katalizatora podczas krakingu oleju napędowego od centrów kwasowych Brönsteda na Ca-X, Mn-X, MZR-

Na przebieg reakcji krakingu katalitycznego, a szczególnie na jego selektywność ma wpływ nie tylko rodzaj centrów kwasowych ale również ich siła i stężenie. Związek między selektywnością w kierunku benzyny i koksu a stężeniem silnych centrów kwasowych stwierdzony w reakcji krakingu oleju napędowego wskazuje, że w przypadku gdy katalizator posiada duży udział silnych centrów kwasowych jego selektywność w kierunku benzyny maleje. Wzrasta natomiast jego zakoksowanie /Rys.29/.



Rys. 29. Zależność selektywności katalizatora od stężenia silnych centrów kwasowych [22]

Również badania prowadzone przez Kuczyńskiego [103] wykazały, że do krakingu węglowodorów pożądana jest obecność centrów protonowych o mocy 50-77 % H_2SO_4 , a silne centra kwasowe powodują daleko idący rozkład zmniejszający selektywność katalizatorów do benzyn.

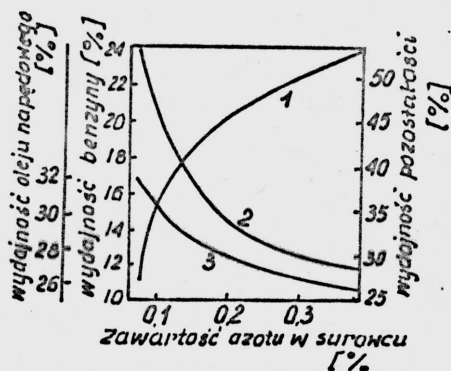
Przy szukaniu zależności między aktywnością a kwasowością katalizatora należy zwrócić uwagę na to, iż aktywność katalizatora silnie zależy od dostępności reagujących cząstek do centrów kwasowych.

tj. od struktury porowatej katalizatora. Jednoznaczne określenie tych korelacji jest niemożliwe, gdyż zmieniają się one w zależności od warunków prowadzenia procesu i rodzaju stosowanego surowca. Wpływ struktury porowatej katalizatora na jego aktywność należy rozważać w aspekcie dostępności reagujących cząsteczek surowca do centrów aktywnych katalizatora oraz w aspekcie ograniczeń dyfuzyjnych rzutujących na czas przebywania substratów i produktów reakcji w sąsiedztwie centrów aktywnych. W oparciu o zmiany aktywności katalizatora w reakcji krakingu kumenu stwierdzono, że obniżenie udziału mikroporów i porów przejściowych o promieniu do 5 nm powoduje wzrost aktywności katalizatora [78]. W tej serii doświadczeń stwierdzono również, że aktywność badanych katalizatorów wzrasta wraz ze zwiększeniem udziału makroporów spełniających rolę kanałów transportujących.

7. Wpływ wstępnej hydrrorafinacji surowca na aktywność i selektywność katalizatorów zeolitowych

Wpływ wstępnej hydrrorafinacji surowca na aktywność i selektywność katalizatorów badany jest w związku z rozszerzeniem bazy surowcowej tj. stosowaniem surowca o wyższej końcowej temperaturze wrzenia. Prowadzi to do konieczności poznania wpływu związków siarki i azotu, metali ciężkich, żywic i asfaltenów na aktywność stosowanych katalizatorów.

W wyniku chemisorpcji związków azotu na centrach aktywnych katalizatora następuje obniżenie wydajności benzyny, oleju napędowego oraz zwiększenie wydajności pozostałości pokrakingowej /R₂/.



Rys.30. Wpływ zawartości azotu na wydajność produktów krakingu [14].

Stopień dezaktywacji katalizatora zależy od charakteru chemicznego związków azotu. Związki alkiło-aromatyczne zawierające w grupie aminowej w procesie krakingu katalitycznego ulegają głębokim przemianom z utworzeniem NH_3 i nieznacznie obniżają aktywność katalizatora. Zasadowe związki azotowe zawierające pierścienie pirydynowe są znacznie trwalsze w warunkach prowadzenia procesu, a tym samym wykazują większe działanie dezaktywujące [106]. Zatrucie katalizatora związkami azotu jest odwracalne, ponieważ w procesie regeneracji odzyskuje on całkowicie swoją aktywność.

Siarka zawarta w surowcu wywiera niewielki wpływ na aktywność katalizatorów. Jej oddziaływanie ma jedynie charakter pośredni, gdyż występuje ona głównie w związkach żywiczno-asfaltenowych silnie adsorbujących się na powierzchni katalizatora i zwiększających jego zakoksowanie.

Osadzone na powierzchni katalizatora metale ciężkie /V, Cu, Ni, Fe/ katalizują reakcje odwodornienia, które prowadzą do zwiększenia zawartości wodoru w gazie krakingowym oraz

większego zakoksovania katalizatora kosztem obniżenia wydajności benzyny [31,107,113]. Aktywność w reakcji odwodornienia zawartych w surowcu metali ciężkich jest różna. W reakcji dehydrogenizacji nikiel jest 4 x bardziej aktywny aniżeli wanad. Jeszcze mniej aktywne jest żelazo. Żelazo katalizuje również egzotermiczną reakcję wypalania koksu $\text{CO} \longrightarrow \text{CO}_2$, która prowadzi do znacznego przegrzania katalizatora w regeneratorze [14]. Zwiększenie stężenia metali ciężkich od $1,8 \cdot 10^{-2} \%$ do $11,3 \cdot 10^{-2} \%$ prowadzi do obniżenia ogólnej konwersji z 79,0 % do 75,6 %. Badania prowadzone przy stałej konwersji /70 %/ wykazały, że przy podobnym wzroście zawartości metali ciężkich wydajność gazu suchego zwiększyła się z 5,8 do 6,6 % a koksu od 2,4 do 3,1 % [31].

Zastosowanie wstępnej hydrrorafinacji surowca, nie tylko obniża się zawartość związków siarki, azotu, metali ciężkich i asfaltenów w surowcu, ale również powoduje hydrogenizację związków aromatycznych. W efekcie w procesie krakingu surowca poddawanego wstępnej hydrrorafinacji w porównaniu do surowca nie poddawanego wstępnej hydrrorafinacji, obserwuje się wzrost stopnia przemiany surowca, zwiększenie wydajności benzyny i oleju napędowego a obniżenie ilości koksu osadzonego na katalizatorze [108]. Zmieniają się także własności fizykochemiczne produktów krakingu obniża się zawartość siarki w produktach, frakcja benzynowa charakteryzuje się wyższą liczbą oktanową, maleje ilość węglowodorów nienasyconych zawartych w oleju napędowym [31,109,110,111,112].

IV. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Metodyka badań

Dokonano syntezy matryc i katalizatorów zawierających 13 % MZR,H-Y. Oznaczono ich własności fizykochemiczne. Matryce i katalizatory poddano procesowi dezaktywacji. Prześladowano wpływ parametrów strącania amorficznych glinokrzemianów oraz procesu dezaktywacji na ich własności fizykochemiczne. Oznaczono aktywność krakującą matryc i katalizatorów. Na tej podstawie wybrano optymalną matrycę, która posłużyła do preparatyki katalizatorów zawierających różne komponenty zeolitowe. Oznaczono ich własności fizykochemiczne przed i po procesie dezaktywacji oraz aktywność. Wybrano optymalny katalizator.

W oparciu o uzyskane wyniki podjęto próbę znalezienia korelacji między kwasowością, strukturą porowatą i aktywnością katalizatorów.

Dla wybranych prób wykonano doświadczenia mające na celu określenie ich aktywności w reakcji krakingu realnego surowca stosowanego w instalacjach przemysłowych /destylatu próżniowego P-41/ oraz wpływu procesu hydrorafinacji na wydajność benzyny. Zbadano wpływ ilości siarki i azotu zawartych w składnikach grupowych surowca / pochodzących z destylatu próżniowego P-41 oraz jego hydrorafinatu/ na wydajność produktów krakingu.

1.1. Metody oznaczania własności fizykochemicznych matryc i katalizatorów

Własności fizykochemiczne matryc i katalizatorów oznaczano po dodatkowym ich suszeniu w temperaturze 378 K przez 24 godziny.

1.1.1. Gęstość nasypowa

Wykonanie oznaczenia :

Do cylindra o pojemności 25 cm³ wsypywano, nie ubijając katalizator o uziarnieniu od 0,20 do 0,75 mm. Odległość między lejkiem a cylindrem wynosiła 1 cm. Po ścięciu utworzonego stożka zawartość cylindra ważono. Uzyskaną wartość ciężaru 25 cm³ przeliczano na objętość 1 m³.

1.1.2. Porowatość

Porowatość matryc i katalizatorów oznaczano metodą wodnego miareczkowania opracowaną przez Innesa [114]. Porowatość /V/ obliczano ze wzoru :

$$V = \frac{v}{m}$$

gdzie : v - ilość wody dodawanej do próby, aż do osiągnięcia punktu końcowego / dm³/. Jako punkt końcowy przyjmuje się moment w którym próba pokrywa w całości dno naczynia przez 2 sek.

m - naważka /kg/

1.1.3. Powierzchnia właściwa

Powierzchnię właściwą matrycy i katalizatorów oznaczano metodą ciepłej desorpcji azotu [115] na sorpcjografie produkcji ZDSO Blachownia Śląska. Oznaczenie prowadzono przy prądzie żarzenia 100 mA. Jako wzorzec stosowano katalizator $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ o powierzchni właściwej $2,23 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$.

Powierzchnię właściwą obliczano ze wzoru :

$$S = \frac{S_w \cdot m_w \cdot S_p \cdot F_c}{S_{pw} \cdot m \cdot F_{cw}}$$

- gdzie : S_w - powierzchnia właściwa wzorca $/\text{m}^2/\text{kg}/$
 m_w - masa wzorca $/\text{kg}/$
 S_{pw} - powierzchnia pików dla wzorca $/\text{mm}^2/$
 F_{cw} - prędkość objętościowa mieszaniny gazowej w czasie
wyznaczania S_{pw} $/\text{cm}^3/\text{s}/$
 S_p - powierzchnia pików oznaczonego adsorbenta $/\text{mm}^2/$
 F_c - prędkość objętościowa mieszaniny gazowej w czasie
wyznaczania S_p $/\text{cm}^3/\text{s}/$
 m - naważka oznaczanego sorbenta $/\text{kg}/$

1.1.4. Zawartość sodu

Naważkę glinokrzemianu o uziarnieniu poniżej 0,2 mm rozpuszczano zgodnie z normą [116]. Ekstynkcję roztworu oznaczano na fotometrze firmy Carl Zeiss Jena. Procentową zawartość sodu $/\text{Na}^+ /$ obliczano na podstawie krzywej cechowania.

1.1.5. Kwasowość

Kwasowość matryc i katalizatorów oznaczano po 3 godzinnej kalcynacji w 823 K następującymi metodami :

- metodą miareczkowania w środowisku niewodnym /metoda Johnsona/
- metodą chromatograficzną
- metodą spektroskopii w podczerwieni /kwasowość typu Brønsteda i Lewisa/.

1.1.5.1. Metoda miareczkowania w środowisku niewodnym /metoda Johnsona/ [117]

Naważkę katalizatora 0,5 g o uziarnieniu poniżej 0,25 mm umieszczano w kolbie a następnie dodawano 10 cm³ bezwodnego benzenu i 0,3 cm³ wskaźnika /żółcieni dwumetylowej/. Tak otrzymaną zawiesinę miareczkowano 0,1 n benzynowym roztworem n-butyloaminy. Czas miareczkowania wynosił około 12 godzin. Metodą tą oznaczano kwasowość amorficznych glinokrzemianów.

1.1.5.2. Metoda chromatograficzna

Oznaczenie kwasowości matryc i katalizatorów metodą chromatograficzną prowadzono poprzez adsorpcję amoniaku ze strumienia gazu nośnego /argonu/ [118, 119, 120, 121]. Schemat aparatury do oznaczania kwasowości metodą chromatograficzną przedstawiono na rys. 31.

Oznaczenie kwasowości prowadzono w następujących parametrach :

naważka katalizatora - od 1,5 do 2,0 g

szybkość przepływu gazu nośnego - $0,42 \text{ cm}^3/\text{s}$

prąd mostka - 120 mA

szybkość wzrostu temperatury - $0,17^\circ/\text{s}$

Ilość amoniaku zaadsorbowanego przez katalizator obliczano

ze wzoru :

$$A_{\text{NH}_3} = \frac{k \cdot w}{m \cdot n} \cdot S \quad / \text{mol/kg} /$$

gdzie : k - stała detektora $/ \text{mol/cm}^4 /$

w - szybkość objętościowa gazu nośnego $/ \text{cm}^3/\text{s} /$

m - naważka katalizatora $/ \text{kg} /$

n - szybkość przesuwu taśmy rejestratora $/ \text{cm/s} /$

S - powierzchnia piku $/ \text{cm}^2 /$

1.1.5.3. Metoda spektroskopii w podczerwieni

/oznaczenie kwasowości typu Brönsteda i Lewisa/

Oznaczenie kwasowości typu Brönsteda /B/ i Lewisa /L/

metodą spektroskopii w podczerwieni oparte jest na pomiarze intensywności pasma adsorpcji pirydyny /Py/ przy liczbach falowych 1545 cm^{-1} /PyH⁺/ i 1450 cm^{-1} /PyL/ [122].

Próbkę katalizatora $/15 \cdot 10^{-3} - 30 \cdot 10^{-3} \text{ g}/$ formowano w postaci cienkich pastylek. Po odgazowaniu $/0,133 \frac{\text{N}}{\text{m}} \text{ N}_2 /$ aktywowano ją w temperaturze 573 K przez 3 godziny. Pirydynę dozowano małymi porcjami w temperaturze 423 K, aż do całkowitego nasycenia centrów kwasowych Lewisa i Brönsteda. Widma rejestrowano za pomocą dwuwiązkowego spektrofotometru Specord 75 IR firmy Carl Zeiss Jena.

Kwasowość obliczano ze wzoru [123]

$$c_s \text{ /mol/kg/} = \frac{E}{\epsilon} \cdot \frac{S}{M}$$

gdzie : E - ekstynkcja pasma

S - powierzchnia geometryczna pastylki /cm²/

M - masa pastylki /kg/

ϵ - współczynnik molowy ekstynkcji, który dla pasma adsorpcji przy 1545 cm⁻¹ /PyH⁺/ wynosi 58.10³ ± 4.10³ cm²/mol, natomiast dla pasma adsorpcji przy 1450 /PyL/ wynosi 84.10³ ± 3.10³ cm²/mol. [122].

1.1.6. Struktura porowata

Strukturę porowatą amorficznych glinokrzemianów oraz katalizatorów zeolitowych oznaczano metodą sorpcyjną oraz porozymetryczną.

W metodzie sorpcyjnej rozkład objętości i powierzchni porów od 1,5 do 100,0 nm obliczano na podstawie izotermy sorpcji par benzenu uzyskanej z pomiarów prowadzonych w próżniowej aparaturze grawimetrycznej [124].

Metodą porozymetrii rtęciowej [125] oznaczano pory o promieniu od 5,0 do 7500,0 nm na aparacie firmy Carlo Erba. W zakresie promieni od 5,0 do 100,0 nm dysponowano wartościami obliczonymi zarówno z sorpcji par benzenu jak i z porozymetrii rtęciowej. Stwierdzono, że wartości te nie pokrywają się ze sobą. Podobny fakt zaobserwowali również inni autorzy [126,127].

Przy oznaczaniu tekstury katalizatorów metodą sorpcyjną największe błędy popełnia się przy wysokich ciśnieniach względnych $p/p_0 > 0,8$ co odpowiada porom o promieniach powyżej 10,0 nm/. Dlatego też przy charakterystyce struktury porowatej uwzględniano wyniki z sorpcji dla porów poniżej 10,0 nm. Rozkład objętości i powierzchni porów powyżej 10,0 nm przyjmowano z badań porozymetrycznych. Procedura taka pozwoliła na wyeliminowanie z kolejnych wyników z porozymetrii, które uzyskiwane były przy bardzo wysokich ciśnieniach /powyżej $7,6 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$ /.

Obecność porów butelkowych w badanych próbach stwierdzono na podstawie przebiegu izoterm sorpcji i desorpcji par benzenu. Występowanie pętli histerezy świadczy o obecności w strukturze porów butelkowych, a jej szerokość charakteryzuje niejednorodność tekstury badanej próby [123].

Jeśli :

$$a/ \left(\frac{p}{p_0} \right)_{\text{ads}} - \left(\frac{p}{p_0} \right)_{\text{des}} > \left(\frac{p}{p_0} \right)_{\text{ads}}^2 - \left(\frac{p}{p_0} \right)_{\text{ads}}^2$$

to w strukturze występują pory butelkowe dla których

$$r'_k > 2r''_k \quad \text{gdzie : } r'_k - \text{promień szerszej części poru}$$

$$r''_k - \text{promień węższej części poru.}$$

$$b/ \left(\frac{p}{p_0} \right)_{\text{ads}} - \left(\frac{p}{p_0} \right)_{\text{des}} < \left(\frac{p}{p_0} \right)_{\text{ads}}^2 - \left(\frac{p}{p_0} \right)_{\text{ads}}^2$$

to w strukturze występują pory cylindryczne jednostronnie i dwustronnie otwarte oraz pory butelkowe dla których

$$r'_k < 2 r''_k$$

$$c/ \quad \left(p/p_o \right)_{ads} - \left(p/p_o \right)_{des} = \left(p/p_o \right)_{ads} - \left(p/p_o \right)_{ads}$$

to w strukturze wstępują pory cylindryczne dwustronnie
otwarte i pory butelkowe dla który $r'_k = 2 r''_k$

1.1.7. Termiczna analiza różnicowa

Termiczną analizę różnicową badanych prób przeprowadzano przy użyciu derywatografu konstrukcji F.Paulik, J.Paulik i L.Erdey produkcji MON Budapest. Badania prowadzono w zakresie temperatur do 1273 K.

Do badań używano próbek o uziarnieniu poniżej 100 mikrometrów w ilości 400 mg. Analizy prowadzono przy dostępie powietrza w następujących parametrach :

$$TG = 100, DTG = 1/10, DTA = 1/3, v = 0,7^{\circ}/s$$

1.1.8. Analiza rentgenograficzna

Analizę rentgenograficzną wykonywano na dyfraktometrze DRON-1,5 w następujących parametrach :

- promieniowanie Cu K α
- filtr Ni
- długość fali 1,5 4Å
- napięcie anodowe 30 kV
- prąd anodowy 20 mA

Stopień krystaliczności obliczano na podstawie porównania intensywności pików próbki badanej i wzorcowej /której krystaliczność przyjęto jako 100 %/. Korzystano ze wzoru :

$$S = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{I_i^{hkl}}{I_{oi}^{hkl}}}{n} \cdot 100 \quad [\%]$$

gdzie :

I_{oi}^{hkl} - intensywność i-tego pików NaY o wskaźniku hkl

I_i^{hkl} - intensywność i-tego pików badanej próbki zeolitu o wskaźniku hkl,

n - ilość pików wziętych do obliczeń

1.1.9. Oznaczanie aktywności katalizatorów

Aktywność matrycy i katalizatorów badano w układzie mikroreaktorowym metodą impulsowo-statyczną [137,138,139,140] oraz dla wybranych katalizatorów metodą UOP [129]. Badaniom aktywnościowym poddawano próby po uprzedniej dezaktywacji. Za surowiec standardowy przy oznaczaniu aktywności przyjęto frakcję oleju napędowego /ON/ o temperaturze wrzenia 483-603 K. Dla wybranych prób w układzie mikroreaktorowym stosowano również destylat próżniowy /DP/ oraz hydrorafinat tego destylatu /HDP/ a także hydrorafinat oleju napędowego /HON/.

Hydrorafinację surowców prowadzono w następujących parametrach :

Hydrorafinacja destylatu próżniowego :

temperatura	- 643 K
ciśnienie	- $5,07 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$
szybkość objętościowa podawania surowca	- $1,5 \text{ h}^{-1}$
stosunek wodór/surowiec	- $300:1 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$
katalizator	- 242 G-4

Hydrorafinacja oleju napędowego :

temperatura	- 653 K
ciśnienie	- $3,04 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$
szybkość objętościowa podawania surowca	- $2,5 \text{ h}^{-1}$
stosunek wodór/surowiec	- $300:1 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$
katalizator	- G-5/P

Własności fizykochemiczne surowców poddawanych krakingowi przedstawiono w tabelicy 5.

1.1.9.1. Oznaczanie aktywności metodą mikroreaktorową

Schemat aparatury do oznaczania aktywności metodą mikroreaktorową przedstawiono na rys. 32. Oznaczenia aktywności katalizatorów prowadzono w następujących warunkach :

ilość katalizatora	- $5,000 \pm 0,001 \text{ g}$ /frakcja ziarnowa 0,20 - 0,75 mm/
temperatura pracy reaktora	- 755 K
czas kontaktu	- 85 s
ilość podawanego surowca	- 2 cm^3
stosunek katalizator/olej	- 3
czas podawania surowca	-

Surowce podawano strzykawką. Produkt ciekły zbierano w kalibrowanym zbiorniku, zaś produkt gazowy po przejściu przez zbiornik z ciekłym produktem krakingu gromadzono nad solanką. Zarówno przed jak i po zakończeniu dozowania surowca reaktor przedmuchiwano azotem przez 0,5 godziny; szybkość przepływu azotu - $0,42 \text{ cm}^3/\text{s}$.

W mikroreaktorowej metodzie proces krakingu katalitycznego charakteryzowano wydajnością benzyny w stosunku do krakatu i surowca, wydajnością pozostałości /tw $> 477 \text{ K}$ / i ilością koksu osadzonego na katalizatorze. Ciekłe produkty krakingu analizowano metodą chromatografii gazowej na chromatografie firmy Giede 18.3 wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny w temp. 543 K przy zastosowaniu 3 m kolumny wypełnionej smarem silikonowym/3 %/osadzonym na chromosorbie W-NAW. Wydajność benzyny i pozostałości w stosunku do krakatu i surowca wyrażone w % objętościowych obliczano porównując pole powierzchni piku krakatu, odpowiadającego frakcji wrzącej do 477 K , z polem powierzchni piku odpowiadającego benzynie wzorcowej. Typowe chromatogramy krakatu i benzyny wzorcowej przedstawiono na rys. 33.

Nie wykonywano żadnych prób mających na celu określenie indywidualnych składników krakatu.

Produkty gazowe analizowano na dwóch oddzielnych chromatografach. Wodór i metan oznaczano na chromatografie N-504 wyposażonym w katarometr w temperaturze 353 K przy użyciu 3 m kolumny wypełnionej węglem aktywnym.

Jako gaz nośny stosowano argon. Węglowodory $\text{C}_2\text{-C}_5$ analizowano na chromatografie firmy Giede 18.3 przy zastosowaniu detektora płomieniowo-jonizacyjnego na 3 m kolumnie wypełnionej Al_2O_3 w następujących warunkach :

temperatura kolumny :

1. początkowa izoterma w temp. 353 K /660 s/
2. wzrost temperatury do 473 K z szybkością $0,033^{\circ}/s$
3. końcowa izoterma w 473 K /1299 s/

gaz nośny - azot.

Ilość koksu osadzonego na katalizatorze oznaczano po wyładowaniu zużytego katalizatora z reaktora przez prażenie w temp. 823 K do uzyskania stałej wagi.

Przy oznaczaniu aktywności matryc i katalizatorów w reakcji krakingu oleju napędowego temperatura zbiornika krakatu wynosiła 273 K, przy stosowaniu destylatu próżniowego oraz jego hydrorafinatu, a także składników grupowych wydzielonych z DP oraz HDP temperatura zbiornika ciekłych produktów krakingu wynosiła 308 K.

1.1.9.2. Oznaczanie aktywności metodą UOP

Badania aktywności katalizatorów metodą UOP przeprowadzono na aparaturze przedstawionej na rys. 34. Jako katalizator odniesienia stosowano Super D pracujący obecnie w Płocku na instalacji KK II. Zgodnie z wymaganiami tej metody stosowano 25 cm^3 katalizatora o uziarnieniu 0,20 - 0,75 mm. Test prowadzono w następujących warunkach :

temperatura - 773 K

czas trwania testu - 2 h

szybkość objętościowa podawania surowca - 4 h^{-1}

ilość podawanego surowca - 200 cm^3

Zarówno przed /180 s/ jak i po zakończeniu dozowania surowca /420 s/ reaktor przedmuchiwano azotem w temperaturze 774 K

przy szybkości przepływu azotu $5 \text{ cm}^3/\text{s}$. Każdy z badanych katalizatorów testowano trzykrotnie stosując między testami regenerację katalizatora powietrzem /temperatura regeneracji 823 K, szybkość przepływu powietrza $12,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ /. Katalizator uważano za zregenerowany, jeśli w ciągu $9 \cdot 10^2 \text{ s}$ przepływu gazu poregeneracyjnego przez płuczkę nie zachodziło odbarwienie roztworu kontrolnego /0,1 % r-r NaOH wobec fendoftaleiny/. Otrzymany w czasie krakingu produkt ciekły /krakat/ poddawano destylacji normalnej zgodnie z PII-67/C-04010, odbierając frakcję benzyny wrzącej do 477 K. Ponadto oznaczano ilość gazu i jego gęstość. Na podstawie powyższych danych obliczano następujące wielkości :

- wydajność benzyny w stosunku do krakatu
- wydajność benzyny w stosunku do surowca
- wydajność pozostałości w stosunku do surowca.

Aktywność katalityczną wyrażono :

- konwersję procentową
$$k = \frac{G + B}{G + K} \cdot 100 \quad [\% \text{ mas.}]$$

- względną aktywnością objętościową
$$\text{W.A.O.} = \frac{/LHSV/_b}{/LHSV/_s}$$

- aktywnością wagową
$$\text{A.W.} = \frac{d_s}{d_D} \times \text{W.A.O.}$$

gdzie : G - masa gazu

B - masa benzyny zawarta w produkcie ciekłym

K - masa produktu ciekłego

$/LHSV/_D$ - szybkość objętościowa podawania surowca podczas testowania katalizatorów

$/LHSV/_{\text{s}}$ - szybkość objętościowa podawania surowca dla katalizatora standardowego /Super D/ przy której osiąga się taką samą konwersję jak dla badanego katalizatora /Rys. 35/.

$d_{\text{s}}, d_{\text{b}}$ - gęstość nasypowa katalizatora odpowiednio : standardowego i badanego.

Skład gazu oraz ilość koksu osadzonego na katalizatorze oznaczano identycznie jak w metodzie mikroreaktorowej.

1.2. Metody oznaczania własności fizykochemicznych surowców

1.2.1. Metody oznaczania podstawowych własności fizykochemicznych surowców

Własności fizykochemiczne surowców: gęstość /oznaczana za pomocą piknometru/, lepkość /oznaczana metodą Ubbelohdego/, współczynnik załamania światła, punkt anilinowy, skład frakcyjny wg destylacji normalnej : oznaczane były zgodnie z odpowiednimi normami [130].

1.2.2. Oznaczenie zawartości siarki

Zawartość siarki oznaczono za pomocą automatycznego analizatora firmy Herman Moritz.

1.2.3. Oznaczanie zawartości azotu zasadowego

Zawartość azotu zasadowego oznaczano metodą miareczkowania potencjometrycznego wg normy UOP nr 269-59 [131].

Ilość azotu zasadowego obliczono ze wzoru :

$$\% N_z = \frac{a \cdot N \cdot 1,4}{b \cdot d_b}$$

gdzie :

a - ilość cm^3 kwasu nadchlorowego

N - normalność kwasu nadchlorowego /miano kwasu nastawiono za pomocą 0,02 n roztworu pirydyny ww lodowatym kwasie octowym

b - ilość cm^3 próby

d_b - gęstość próby $[\text{g}/\text{cm}^3]$

1.2.4. Oznaczanie składu grupowego surowców

Skład grupowy oleju napędowego i destylatu próżniowego oraz ich hydrorafinatów oznaczano za pomocą chromatografii kolumnowej [132]. Skład grupowy benzyn oznaczano zgodnie z normą BN-64/0533-02.

1.2.5. Oznaczanie zawartości metali ciężkich

Próbę około 20 g spopielało zgodnie z PN-65/C-04077. Następnie dodawano 15 cm^3 mieszaniny kwasów H_2SO_4 i HNO_3 /2:1/. Po odparowaniu próbę przenoszono do pieca muflowego i kalcynowano

około 6 godzin w temperaturze 873 K. Osad rozpuszczano w 20 % HCl. Zawartość metali oznaczano za pomocą adsorpcyjnej spektrometrii atomowej na aparacie Perkin Elmer 403.

1.2.6. Destylacja próżniowa

Destylacje próżniowe wykonywano z naważek około 350 g przy ciśnieniu od $1,33 \cdot 10^2$ do $2,00 \cdot 10^2$ N/m².

1.3. Wydzielanie składników grupowych z destylatów próżniowych

Składniki grupowe wydzielano metodą chromatografii kolumnowej. Za podstawę rozdziału przyjęto wartość współczynnika załamania światła w 293 K oraz barwę eluatu. Przyjęto następujące kryteria podziału [132] :

a/ węglowodory parafinowo-naftenowe n_D^{293} 1,49

b/ węglowodory aromatyczne lekkie /tzn.

zawierające jeden pierścień aromatyczny

w cząsteczce / n_D^{293} = 1,49 - 1,53

c/ węglowodory aromatyczne średnie /tzn.

zawierające dwa pierścienie aromatyczne

w cząsteczce/ n_D^{293} = 1,53 - 1,59

d/ węglowodory aromatyczne ciężkie /tzn.

zawierające co najmniej trzy pierścienie

aromatyczne w cząsteczce/ n_D^{293} $\geq$ 1,59

Podstawę do rozdziału żywic od aromatów ciężkich było pojawienie się brunatnej obrączki świadczącej o początku eluacji żywic. Dobór warunków jak i właściwe rozdziały preparatywne prowadzono na kolumnach szklanych w temperaturze 293 K.

Jako adsorbenty stosowano SiO_2 /warstwa górna/ i Al_2O_3 /warstwa dolna/ w ilości po 0,25 kg. Adsorbenty charakteryzowały się następującymi właściwościami :

		SiO_2	Al_2O_3
Wielkość ziarna	[mm]	0,75-2,50	0,75-2,50
Aktywność wg Brockmana		-	I obojętna
Współczynnik aktywności wg BN-65/0532-03		0,150	-
Temperatura aktywacji	[K]	455	723
Czas aktywacji	[h]	3	3

Próbkę w ilości 30 g rozpuszczano w 150 cm³ frakcji benzynowej /tw = 333-353K/ i podawano ją na szczyt kolumny zwilżonej tą frakcją.

Stosowano następujące eluenty :

- a/ frakcja benzynowa - 575 cm³
- b/ mieszanina 5 % benzenu i 95 % frakcji benzynowej - 570 cm³
- c/ mieszanina 20 % obj. benzenu i 80 % obj. wymienionej frakcji benzynowej - 925 cm³
- d/ benzen - 300 cm³
- e/ mieszanina 50 % ob.benzenu i 50 % obj. alkoholu etylowego - 750 cm³

Wykonano około 40 rozdziałów preparatywnych. Wycieki chromatograficzne zawierające poszczególne składniki grupowe gromadzono a następnie zagęszczano je na wyparce próżniowej. Do stałej masy próby doprowadzano w suszarce próżniowej.

2. Preparatyka matryc glinokrzemianowych ----- i katalizatorów zeolitowych -----

2.1. Preparatyka matryc glinokrzemianowych ze szkła wodnego i glinianu sodowego

Podczas preparatyki glinokrzemianów ze szkła wodnego i glinianu sodowego stosowano następujące surowce :

- 1/ szkło wodne produkcji Zakładów Chemicznych Rudniki k/Częstochowy o gęstości $1,040 \text{ g/cm}^3$ zawierające 2,90 % Na_2O i 3,81 % SiO_2 sporządzone ze szkła wodnego o gęstości $1,397 \text{ g/cm}^3$,
- 2/ glinian sodowy sporządzony z wodorotlenku glinowego będącego półproduktem przy produkcji Al_2O_3 . Wg producentów /Zakłady Cementowe Groszowice k/Opola/ charakteryzował się następującym składem :

	wilgotny	suszony w 273 K
Al_2O_3	62,00 %	64,80 %
SiO_2	0,09 %	0,10 %
Fe_2O_3	0,003 %	0,01 %
Na_2O	0,40 %	0,50 %
CaO	0,08 %	0,10 %
H_2O	do 100,00 %	do 100 %

Glinian sodowy otrzymywano w następujący sposób :

300g wodorotlenku glinu rozpuszczano w roztworze wodorotlenku sodowego /200 g NaOH rozpuszczano w 200 cm³ wody/. Roztwór rozcieńczano wodą do 3 dm³, a następnie przesączało. Gęstość otrzymanego glinianu oznaczona w temp. 293 K wynosiła 1,10 g/cm³.

3/ czynnik strącający, 20 % HCl lub 20 % HNO₃, otrzymywano przez rozcieńczenie odpowiednich stężonych kwasów cz.d.a.

Opierając się na wcześniejszych wynikach badań [133, 134, 135] przyjęto następujące sposoby preparatyki matryc glinokrzemianowych

- a/ Wytrącenie hydrożelu glinokrzemianowego z mieszaniny szkła wodnego i glinianu sodowego w temperaturze 323 K za pomocą 20 % HCl. Strącanie prowadzono do pH=6,5. Po przemyciu hydrożel glinokrzemianowy poddawano 24-godzinnej procesowi starzenia, a następnie suszono go i kalcynowano.
- b/ Otrzymanie w pierwszej kolejności hydrożelu kwasu krzemowego, zaś w następnym etapie hydrożelu glinokrzemianowego z hydrożelu kwasu krzemowego i glinianu sodu. Jako czynnik strącający stosowano również 20 % HCl. Temperatura strącania wynosiła 303 K, pH końcowe 5, czas starzenia hydrożelu glinokrzemianowego /po przemyciu/ wynosił 12 godzin. Końcowy etap preparatyki to kalcynacja i suszenie.

W omawianej pracy uwzględniono wpływ :

1. czynnika strącającego - wprowadzono nowy czynnik strącający HNO₃ w celu porównania go z HCl uznanym za optymalny /we wcześniejszych pracach badano HCl, H₂SO₄, H₂SO₄ + HNO₃/,
2. pH środowiska - hydrożel glinokrzemianowy strącano przy stałej wartości pH lub przy zmiennej doprowadzając do stałej założonej wartości pH,

3. sposobu suszenia i kalcynacji

a/ łączne suszenie i kalcynacja /jednoetapowa obróbka termiczna/.

Przemytą próbę wstawiano do zimnego pieca, żadaną temperaturę 323 K uzyskiwano w ciągu 2 godzin. Czas kalcynacji w tej temperaturze wynosił 3 godziny, a łączny czas obróbki termicznej wynosił 21 godzin /schładzanie 16 godzin/.

b/ osobne suszenie i kalcynacja /dwuetapowa obróbka termiczna/.

Próbę suszono 24 godziny w temperaturze 273 K a następnie umieszczano w zimnym piecu i poddawano kalcynacji analogicznie jak w pkt. a.

Warunki syntezy matryc glinokrzemianowych i odpowiadającą im numerację przedstawiono w tablicy 6.

Glinokrzemiany 15a, 15b, 15c z HNO_3 otrzymywane były wg sposobu jednoetapowego I polegającego na wytrącaniu za pomocą czynnika strącającego hydrożelu glinokrzemianowego z mieszaniny szkła wodnego i glinianu sodu przy zmiennej wartości pH do założonej 6,5; natomiast próba 15c otrzymywana była wg sposobu jednoetapowego II, w którym podczas strącania utrzymywano stałą wartość pH 6,5.

Glinokrzemiany 27a, 27b, 27c z HNO_3 oraz 28 były otrzymywane wg sposobu dwuetapowego I polegającego na wytworzeniu w pierwszym etapie hydrożelu kwasu krzemowego, zaś w następnym na otrzymywaniu hydrożelu glinokrzemianowego z mieszaniny hydrożelu krzemianowego i glinianu sodu przy zmiennej wartości pH do osiągnięcia pH 5. Podczas preparatyki matrycy 27c /sposób dwuetapowy II/ - zarówno przy wytrącaniu hydrożelu krzemianowego jak i glinokrzemianowego - utrzymywano stałą wartość pH = 5.

Wszystkie hydrożele glinokrzemianowe przemywano w ten sam sposób. Przemywanie prowadzono w kolejności chlorek amonu

/1,5 dm³ 5 % r-ro NH₄Cl/ - woda /do zaniku jonów Cl⁻ i ew. NO₃⁻/.

2.2. Preparatyka matryc glinokrzemianowych z sizolu i roztworu soli glinu

Podczas preparatyki glinokrzemianów z sizolu i roztworu soli glinu stosowano następujące surowce :

1. sizol produkcji Zakładów Chemicznych Rudniki k/Częstochowy o następujących własnościach :

SiO ₂	- 30 %
Na ₂ O	- 0,35 %
Fe ₂ O ₃	- 0,02 %
inne tlenki	- 0,2 %
H ₂ O	- do 100 %
pH	- ok. 10
gęstość	- ok. 1,2 kg/dm ³

2. roztwór soli glinu o stężeniu 33,5 g Al/dm³ otrzymany przez rozpuszczenie glinu metalicznego o czystości 99,99 % w mieszaninie 10 % HCl i 18 % HNO₃ /stosunek 1:1/. Gęstość otrzymanego roztworu wynosiła $d = 1,17 \text{ g/cm}^3$, pH około 3,7 - 4,0.

Wytrącanie hydrożelu glinokrzemianowego następowało poprzez zmieszanie 30 % roztworu sizolu /zakwaszonego 25 % HNO₃ do pH 5/ z roztworem soli glinu. Otrzymany hydrożel suszono przez 24 godziny w temperaturze 293 K, a następnie kalcynowano 3 godziny w temperaturze 823 K.

Regulując wzajemne ilości sizolu i roztworu soli glinu otrzymano glinokrzemiany zawierające 5,15,18,25 % Al₂O₃.

2.3. Wymiana jonowa zeolitów

Jako komponenty zeolitowe katalizatorów krakingowych stosowano zeolit NaY oraz zeolit ZSM-5.

Zeolit NaY produkcji Inowrocławskich Zakładów Chemicznych charakteryzował się następującymi własnościami :

straty prażenia 13 %

dynamiczna sorpcja par benzenu

po 5 sekundach 24,5 %

Analiza chemiczna :

SiO_2	65,05 %
Al_2O_3	21,41 %
Fe_2O_3	0,2 %
Na_2O	13,3 %
H_2O	do 100 %

$$\text{moduł } \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 5,16$$

Wymianę jonową zeolitu NaY na MZR, H-Y prowadzono w pięciu etapach. Formę sodową zeolitu Y /0,2 kg/ wymieniano dwukrotnie na jony metali ziem rzadkich przy użyciu 0,1 n roztworu chlorków metali ziem rzadkich /2 dm³/ o składzie : 50 % La, 25 % Ce, 25 % Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Yb. Temperatura wymiany wynosiła 363 K, czas kontaktu 5 godzin. Nadmiar sodu usuwano przez trzykrotną wymianę jonową z 1 n roztworem NH₄Cl /2 dm³/.

W celu uzyskania Ce,H-Y formy zeolitu prowadzono dwukrotną wymianę jonową sodowej formy zeolitu /0,05 kg/ z zastosowaniem 0,13 n roztworu chlorku cerowego /2 dm³/ utrzymując pH mieszaniny w zakresie 5,0 - 5,2. Wymianę prowadzono w temperaturze 323 K, przy czasie kontaktu 2 godziny. Nadmiar sodu usuwano przez dwukrotną wymianę z 0,25 n roztworem NH₄Cl /2 dm³/.

Formę kationową La,H-Y otrzymano drogą dwukrotnej wymiany jonowej zeolitu NaY /0,05 kg/ z 0,16 n roztworem chlorku lantanowego /2 dm³/ . Temperatura wymiany wynosiła 323 K, czas kontaktu 5 godzin. Nadmiar sodu usuwano w sposób identyczny jak przy otrzymywaniu formy Ce,H-Y.

We wszystkich przypadkach po każdym etapie wymiany jonowej zeolit przemywano wodą destylowaną do zaniku jonów Cl⁻, a następnie suszono i kalcynowano w następujących warunkach :

suszenie :	2 godziny w,	323 K
	2 godziny w	343 K
	2 godziny w	363 K
	17 godzin w	373 K
kalcynacja :	2 godziny w	473 K
	1 godzinę w	573 K
	1 godzinę w	723 K
	1/2 godziny w	323 K

Końcowa zawartość sodu w zeolitach MZR,H-Y, Ce,H-Y, La,H-Y wynosiła odpowiednio : 0,10 %, 0,14 %, 0,23 % mas. Na.

Zeolit NaH-ZSM-5 o module SiO₂/Al₂O₃ = 98 zawierający 1,10 % Na wymieniano za pomocą HCl /na 20 g zeolitu stosowano 250 cm³ 0,5 n HCl/ w temperaturze 353 K przy czasie kontaktu 0,5 godziny. Po odesączeniu i przemyciu wodą destylowaną do zaniku jonów Cl⁻ operację wymiany powtórzono. Otrzymaną w ten sposób próbę suszono przez 17 h

w temperaturze 278 K, a następnie kalcynowano 2 godziny w 773 K. Żadaną temperaturę uzyskiwano w ciągu 3 godzin. Zeolit H-ZSM-5 zawierał 0,07 % mas. Na.

2.4. Preparatyka katalizatorów zeolitowych

Katalizatory zeolitowe otrzymywano przez wprowadzenie do matrycy glinokrzemianowej około 13 % zeolitu w odpowiedniej formie kationowej.

Wprowadzenie zeolitu w skład katalizatora preparowanego na bazie szkła wodnego miało miejsce w końcowym etapie preparatyki hydrożelu glinokrzemianowego, po zakończeniu procesu przemywania. Hydrożel glinokrzemianowy przenoszono do zlewki z wodą, a następnie do otrzymanej mieszaniny dodawano przy ciągłym mieszaniu zeolit. Po odfiltrowaniu otrzymaną próbę poddawano obróbce termicznej w warunkach analogicznych do stosowanych podczas kalcynacji odpowiednich matryc.

Podczas preparatyki katalizatora na bazie sizolu zeolit wprowadzano w jego skład na etapie strącania hydrożelu /w roztworze sizolu/. Tak otrzymaną próbę poddawano obróbce termicznej w takich samych warunkach jak odpowiednia matryca.

3. Charakterystyka zeolitów będących komponentami katalizatorów zeolitowych

Własności fizykochemiczne zeolitów będących komponentami katalizatorów zeolitowych przedstawiono w tablicy 7 i na rys.36, zaś wyniki oznaczeń termicznej analizy różnicowej w tablicy 8 i na rys. 37.

Otrzymane na drodze wymiany jonowej zeolity: MZR,H-Y; Ce,H-Y; La,H-Y, charakteryzują się powierzchnią właściwą od $7,76 \cdot 10^5$ do $8,40 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$, zawartość sodu waha się w granicach od 0,10 do 0,23 % mas Na. Wyniki oznaczeń kwasowości wskazują, iż największą kwasowość całkowitą posiada Ce,H-Y /1,954 mol/kg/, zaś najmniejszą MZR,H-Y /1,564 mol/kg/. Z rozkładu siły centrów kwasowych wynika, że w przypadku wszystkich zeolitów Y, około 50 % kwasowości całkowitej przypada na centra kwasowe o średniej mocy /tj. desorbujące amoniak od 573 do 723 K/; przy czym najwyższą kwasowością w tym zakresie charakteryzuje się zeolit Ce,H-Y /0,965 mol/kg/. Wg rosnącej kwasowości w zakresie centrów kwasowych silnych /tj. desorbujących amoniak w temperaturze powyżej 723 K/ można je uszeregować następująco :

La,H-Y	>	Ce,H-Y	>	MZR,H-Y
/0,629 mol/kg /36 %/		/0,591 mol/kg /30 %/		/0,318 mol/kg /20,3%/

Zeolit H-ZSM-5 charakteryzuje się powierzchnią właściwą mniejszą od zeolitów Y $/S_{w\text{ł}, N_2} = 5,28 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}/$ oraz niższą zawartością sodu /0,07 % mas Na/. Również niższa jest jego kwasowość całkowita /1,200 mol/kg/. Z rozkładu siły centrów kwasowych wynika, iż zeolit H-ZSM-5 posiada stosunkowo dużą kwasowość przypadającą na centra kwasowe silne /43,5 % kwasowości całkowitej/.

Kwasowość całkowita zeolitów w przeliczeniu na jednostkę powierzchni /mol/m²/ maleje w następującym szeregu /tablica 7/ :

Ce,H-Y > H-ZSM-5 $\approx$ La,H-Y > MZR,H-Y

Obserwacja kształtu krzywych DTA, TG, DTG otrzymanych za pomocą termicznej analizy różnicowej /293-1273 K/, dla zeolitów : NaY; MZR,H-Y; Ce,H-Y; La,H-Y wskazuje, iż przebieg ich jest charakterystyczny dla struktury zeolitu typu Y /rys. 37/.

Minimum efektu endotermicznego dla zeolitów typu Y, świadczące o ubytku wody zeolitowej pod wpływem ogrzewania, przypada na temperatury od 443 K do 473 K /Tablica 8/. Obserwowane ubytki masy /krzywa TG/, związane głównie z usuwaniem wody ze struktury, wynoszą około 24 %.

Maksimum efektu egzotermicznego /dla zeolitów Y/, związane z rozkładem struktury krystalicznej /krzywa DTA/, dla zeolitu NaY wynosi 1148 K, zaś dla zeolitów po wymianie jonowej około 1215 K. Tak więc, wymiana jonowa NaY $\longrightarrow$ MZR, H-Y; Ce, H-Y; La, H-Y powoduje wzrost odporności termicznej zeolitów.

W przypadku zeolitu H-ZSM-5 minimum endotermiczne występuje w temperaturze 423 K, a ubytek masy wynosi tylko 12,5 %. Nie obserwuje się natomiast efektu egzotermicznego, co świadczy o zachowywaniu przez zeolit H-ZSM-5 swojej struktury do temperatury 1273 K.

Na podstawie wyników analizy rentgenograficznej stwierdzono, że względna krystaliczność zeolitów MZR, H-Y; Ce, H-Y; La, H-Y i H-ZSM-5 /liczona w stosunku do NaY lub Na-ZSM-5, których krystaliczność przyjęto za 100 %/ wynosi odpowiednio : 66,6 %, 68,2 %, 73,5 %, 67,0 %.

4. Dobór warunków dezaktywacji katalizatorów

krakingu katalitycznego

Dezaktywacja katalizatorów w warunkach laboratoryjnych ma na celu szybkie zbliżenie własności fizykochemicznych i aktywności świeżego katalizatora do własności katalizatora "równowagowego".

Badania nad doбором optymalnych warunków dezaktywacji prowadzono na katalizatorze zeolitowym Super D pracującym obecnie w Płocku na instalacji KK II. Właściwości fizykochemiczne i aktywność prób otrzymywanych w wyniku różnych sposobów dezaktywacji porównywano z katalizatorem równowagowym Super D /Super D_r/ pochodzącym z tej instalacji.

Warunki dezaktywacji katalizatora Super D przedstawiono w tabeli 9.

T a b l i c a 9

Parametry dezaktywacji katalizatora Super D

Sposób dezak- tywacji	Temperatura reaktora K	Czas dezaktywacji h	Szybkość podawania wody cm ³ H ₂ O/cm ³ kat./h
I	1043	6	0,1
II	1023	17	0,1
III	1043	6	1,0
IV	1023	/6 + 6 + 5/	0,1
VII	1043	6	0,5

Dezaktywację matrycy katalizatorów prowadzono w reaktorze kwarcowym umieszczonym w piecu pionowym pozwalającym na regulację temperatury z dokładnością do $\pm 5^{\circ}$.

Stosowano 35 cm³ katalizatora o uziarnieniu 0,2 do 0,75 mm. Parę wodną na katalizator podawano w przepływie azotu.

W sposobach dezaktywacji I,II,III parę wodną wytwarzano w podgrzewaczu /temp. 523 K/, do którego doprowadzano określoną ilość wody destylowanej za pomocą mikropompki dozującej.

W sposobach dezaktywacji IV i VII ilość pary wodnej regulowano temperaturą nasycalnika i szybkością przepływu azotu.

Matryce i katalizatory poddawane procesowi dezaktywacji w dalszej części pracy oznaczano indeksem D.

Własności kwasowe świeżego katalizatora Super D, katalizatora równowagowego oraz katalizatorów dezaktywowanych różnymi sposobami przedstawiono w tablicy 10 i na rys. 38, zaś strukturę porowatą w tablicy 11. Aktywność krakującą katalizatorów oznaczoną metodą mikroreaktorową przedstawiono w tablicy 12.

Z porównania sposobów dezaktywacji katalizatora Super D : I,III,VII, które różnią się między sobą ilością wody podawanej na katalizator wynika, iż katalizator Super D dezaktywowany w sposób III /Super D_{DIII}/ charakteryzuje się nieco bardziej szerokoporowatą strukturą. Większa ilość pary wodnej podawanej na katalizator w sposobie III powoduje niewielkie obniżenie objętości przypadającej na mikropory i równie niewielki wzrost objętości w zakresie 33,0 - 100,0 nm w odniesieniu do katalizatorów Super D_{DI} i SuperD_{DVI} co rzutuje na jego większy średni promień mezoporów o około 2 nm. Wyniki oznaczeń kwasowości wskazują, iż ze wzrostem ilości pary wodnej stosowanej podczas dezaktywacji maleje kwasowość całkowita katalizatorów tak w przeliczeniu na jednostkę masy /mol/kg/ jak i na jednostkę powierzchni /mol/m²/, przy czym rozkład siły centrów kwasowych nie ulega istotnym zmianom. Katalizator Super D_{DIII} charakteryzujący się w stosunku do katalizatora Super D_{DVII} niższą kwasowością całkowitą o 0,07 mol/kg oraz niższą kwasowością przypadającą na centra kwasowe o średniej

mocy o 0,03 mol/kg wykazuje również mniejszą selektywność w kierunku benzyn o 3 % /w przeliczeniu na krakat/. Katalizator Super D_{DI}, w przypadku którego proces dezaktywacji prowadzony był z użyciem najmniejszej ilości pary wodnej / w porównaniu z innymi sposobami dezaktywacji/, charakteryzuje się silniejszymi własnościami krakującymi /mniejsza wydajność pozostałości w przeliczeniu na surowiec P /, daje nieco więcej gazu i ulega silniejszemu zakoksoowaniu. S

Katalizatory dezaktywowane w sposób II i IV posiadają strukturę porowatą, kwasowość i własności krakujące bardzo do siebie zbliżone, co świadczy o kumulującym działaniu pary wodnej; tzn. 17 godzinna obróbka daje ten sam efekt co trzykrotna obróbka 6 + 6 + 5 godzina.

Katalizatory Super D dezaktywowane oraz katalizator Super D równowagowy, w porównaniu do katalizatora niedezaktywowanego, posiadają 2-2,5 raza mniejszą powierzchnię właściwą oraz niższą kwasowość / o 72-83 %/. We wszystkich przypadkach proces dezaktywacji powoduje około 2-krotne obniżenie objętości mikroporów oraz wzrost średniego promienia mezoporów o 1-4 nm. Katalizator Super D w reakcji krakingu daje /w porównaniu do katalizatorów Super D po dezaktywacji/ mniejszą wydajność benzyny w przeliczeniu na surowiec średnio o około 10 %.

Przyczyną tego są jego silne własności krakujące związane z dużym udziałem centrów kwasowych najsilniejszych /desorbujących amoniak powyżej 723 K/. Powodują one powstawanie znacznych ilości gazu i koksu kosztem wydajności benzyny.

Z przytoczonych danych wynika, iż najbardziej zbliżone własności fizykochemiczne : kwasowość, strukturę porowatą oraz aktywność do katalizatora równowagowego Super D_r posiada katalizator Super D_{DI}

Dlatego też sposób ten uznano za optymalny.

Poprawność wyboru sposobu dezaktywacji została potwierdzona w badaniach testowych katalizatora Super D_{DII} na surowcach ciężkich : destylacie próżniowym P-41 /DP/ oraz hydrorafinacie tego destylatu /HDP/. Niezależnie od rodzaju użytego surowca nie obserwuje się istotnego spadku aktywności katalizatora Super D po kolejnych cyklach regeneracyjnych, co świadczy zarówno o dobrze dobranych warunkach dezaktywacji świeżego katalizatora jak i o dobrej jego stabilności /tablica 13/. Wyniki oznaczeń kwasowości /tablica 14/ katalizatora Super D_{DII} przed rozpoczęciem reakcji krakingu oraz po szóstym cyklu regeneracyjnym wskazują na mały spadek kwasowości całkowitej oraz niewielkie zmiany w rozkładzie siły centrów kwasowych, co również potwierdza wyżej przytoczone stwierdzenie odnośnie doboru warunków dezaktywacji.

Z uwagi na niemożliwość dalszego prowadzenia doświadczeń przy tak długim czasie dezaktywacji według sposobu II wynoszącym 17 godzin /począwszy od etapu badań nad matrycami otrzymanymi na bazie sizolu/ próby dezaktywowano w sposób VII. Tym sposobem, jak wynika z tablicy 12, otrzymuje się katalizator Super D o wyższej aktywności od katalizatora Super D równowagowego. Zdając sobie sprawę z tego, iż w ocenie aktywności katalizatorów dezaktywowanych w warunkach wynikających ze sposobu VII uzyskiwać się będzie wyniki zawyżone, uznano, że dla celów porównawczych można stosować tę metodę. Potwierdzone to zostało w dodatkowych badaniach z zastosowaniem różnych surowców /tablica 15/ oraz różnych katalizatorów /tablica 16/; niezależnie od rodzaju surowca jak i też katalizatora aktywność katalizatorów dezaktywowanych wg sposobu VII jest wyższa od aktywności katalizatorów dezaktywowanych w sposób II.

Biorąc pod uwagę fakt, że katalizator Super D_{DII} charakteryzuje się nieco niższą aktywnością od katalizatora Super D_r, natomiast Super D_{DVII} wyższą aktywnością, wydaje się, że decydującym parametrem wpływającym na głębokość dezaktywacji jest czas dezaktywacji /w badanym zakresie parametrów/.

5. Własności matryc i katalizatorów zawierających zeolit w formie MZR,H-Y

5.1. Własności fizykochemiczne matryc i katalizatorów zeolitowych otrzymywanych ze szkła wodnego i glinianu sodowego

Własności fizykochemiczne matryc glinokrzemianowych oraz katalizatorów zeolitowych /otrzymanych przez wprowadzenie 13 % MZR,H-Y do odpowiednich matryc/ przedstawiono w tablicy 17, ich kwasowość w tablicy 18 i na rys. 39 i 40, zaś strukturę porowatą w tablicy 19 i na rys. 41 i 42.

W zależności od parametrów strącania otrzymano glinokrzemiany o powierzchni właściwej od $3,13 \cdot 10^5$ do $5,89 \cdot 10^5$ m²/kg, średnim promieniu porów od 2,2 do 6,5 nm i zawartości sodu od 0,07 do 0,50 % mas Na.

Powierzchnia katalizatorów zeolitowych wahała się w granicach od $2,79 \cdot 10^5$ do $5,07 \cdot 10^5$ m²/kg, średni promień porów od 2,6 do 10,3 nm, zaś zawartość sodu od 0,06 do 0,74 % mas Na.

5.1.1. Wpływ sposobu preparatyki matryc i katalizatorów na ich własności fizykochemiczne

Badano wpływ sposobu obróbki termicznej hydrożelu glinokrzemianowego, pH środowiska strącania hydrożelu oraz rodzaju czynnika strącającego na podstawowe własności fizykochemiczne: kwasowość i strukturę porowatą matryc i katalizatorów.

5.1.1.1. Wpływ sposobu obróbki termicznej na własności fizykochemiczne matryc i katalizatorów

Na podstawie otrzymanych wyników /tablica 17/ stwierdzono brak istotnego wpływu sposobu obróbki termicznej hydrożelu glinokrzemianowego na podstawowe własności fizykochemiczne otrzymanych glinokrzemianów. Zarówno w przypadku matryc otrzymywanych wg sposobu jednoetapowego I /15a, 15b/ jak i też dwuetapowego I /27a, 27b/ wielkości powierzchni właściwych i gęstości nasypowych są do siebie zbliżone. Glinokrzemiany, w preparatyce których stosowano łączny proces suszenia i kalcynacji /próby "a"/ w porównaniu do prób, gdzie proces suszenia i kalcynacji prowadzony był oddzielnie /próby "b"/, charakteryzują się nieznacznie większą porowatością i nieco większym średnim promieniem porów.

Wyniki oznaczeń kwasowości wskazują, że w zależności od sposobu strącania hydrożelu glinokrzemianowego, sposób jego obróbki termicznej wpływa różnie na kwasowość całkowitą prób /tablica 17 i 18/. Sposób obróbki termicznej nie rzutuje natomiast na rozkład siły centrów kwasowych /tablica 18 rys. 39/; niezależnie od tego czy glinokrzemiany strącane były w sposób jednoetapowy, czy też dwuetapowy obserwuje się zbliżony ich udział procentowy.

Struktura porowata glinokrzemianów /tablica 19, rys.41/, w preparatyce których stosowano proces szybkiego suszenia i kalcynacji /próby 15a i 27a/, charakteryzuje się większą objętością całkowitą i objętością przypadającą na pory przejściowe aniżeli glinokrzemianów, w preparatyce których proces suszenia i kalcynacji prowadzony był osobno /próby 15b i 27b/. Sposób obróbki termicznej nie wpływa natomiast na rozkład objętości porów w zakresie mezoporów, który zależy jedynie od tego, czy hydrożel glinokrzemianowy otrzymywany był w sposób jednoetapowy czy też dwuetapowy /czyli od sposobu preparatyki hydrożelu/. I tak, glinokrzemiany preparowane w sposób jednoetapowy I /próby 15a i 15b/ charakteryzują się tym, iż gross objętości /około 84 %/ przypada na pory o promieniu od 1,5 do 10,0 nm, a w przypadku matryc otrzymywanych w sposób dwuetapowy I /próby 27a i 27b/ gross objętości /87-91 %/ przypada na pory o promieniu od 0 do 5 nm.

Struktura porowata katalizatora zeolitowego zależy od sposobu otrzymywania hydrożelu glinokrzemianowego i od warunków obróbki termicznej hydrożelu glinokrzemianowego zawierającego zeolit.

Wprowadzenie zeolitu /MZR,H-Y/ do hydrożelu glinokrzemianowego niezależnie od tego czy otrzymywany był na drodze jednoetapowej czy dwuetapowej, a następnie zastosowanie szybkiej obróbki termicznej /S+K/ powoduje /w odniesieniu do odpowiednich matryc/ zwiększenie średniego promienia porów katalizatorów, głównie na skutek zwiększenia średniego promienia mezoporów /tablica 19/. Wprowadzenie zeolitu do matrycy 15a /przez wprowadzenie zeolitu do matrycy należy rozumieć wprowadzenie zeolitu do hydrożelu glinokrzemianowego a następnie obróbkę termiczną/ powoduje pojawienie się w strukturze katalizatora porów szerszych, co przejawia się

wzrostem objętości przypadającej na pory o promieniu od 10 - 100 nm kosztem zmniejszenia objętości przypadającej na pory o promieniu od 1,5 - 10 nm /charakterystycznej dla matrycy/. Wprowadzenie zeolitu w skład matrycy 27a powoduje zmniejszenie objętości całkowitej porów, natomiast w zakresie mezoporów obserwuje się wzrost objętości przypadającej na pory o promieniu od 5 do 10 nm kosztem objętości przypadającej na pory od 0 do 3 nm /rys. 41 i 42 porównanie 27a i 27a Z/. W przypadku katalizatora 27a Z, na zwiększenie jego średniego promienia porów ma wpływ również znaczne obniżenie objętości przypadającej na mikropory - o 50 % /porównanie prób 27a i 27a Z/.

Obróbka termiczna S,K mieszaniny zeolitu z hydrożelem glinokrzemianowym powoduje zmiany w strukturze katalizatora, które zależne są od sposobu otrzymywania hydrożelu. I tak, katalizator, którego hydrożel glinokrzemianowy otrzymywany był na drodze jednoetapowej, w porównaniu do matrycy /porównanie prób 15b i 15b Z/ charakteryzuje się większym średnim promieniem porów $\bar{r}_c$, natomiast średni promień mezo- $\bar{r}_{mez}$ i makroporów $\bar{r}_{mak}$ matrycy i katalizatora są do siebie zbliżone. W przypadku katalizatora, którego hydrożel otrzymany był w sposób dwuetapowy wielkości : $\bar{r}_c$ i $\bar{r}_{mez}$ są zbliżone do matrycy /porównanie prób 27b i 27b Z/. Katalizatory zeolitowe otrzymywane z zastosowaniem obróbki termicznej S,K niezależnie od sposobu preparatyki hydrożelu glinokrzemianowego, charakteryzują się w porównaniu do matrycy większą objętością całkowitą, natomiast nie obserwuje się istotnych różnic w rozkładzie porów przejściowych /dla prób 15b i 15b Z gross objętości przypada na pory o promieniu od 1,5 do 10,0 nm; dla prób 27b i 27b Z - od 1,5 do 5,0 nm/.

Katalizatory zeolitowe, w preparatyce których stosowano proces szybkiego suszenia i kalcynacji charakteryzują się większym średnim promieniem porów aniżeli katalizatory otrzymane z zastosowaniem wstępnego suszenia a następnie kalcynacji. W przypadku katalizatora 15a Z /S+K/ gross objętości przypada na pory o promieniu od 10,0 do 33,3 nm, natomiast w przypadku katalizatora 15b Z /S,K/ na pory od 3,0 do 10,0 nm; podobnie dla katalizatorów 27a Z i 27b Z gross objętości przypada na pory odpowiednio : 1,5 - 10,0 nm i 1,5 - 5,0 nm.

Wyniki oznaczeń kwasowości /tablica 18 rys.40/ wskazują na większą kwasowość całkowitą prób otrzymanych z zastosowaniem procesu obróbki termicznej S,K /o 0,14 mol/kg/ dla glinokrzemianu otrzymanego w sposób jednoetapowy I i o 0,23 mol/kg dla próby otrzymanej w sposób dwuetapowy I/. Większa kwasowość całkowita katalizatorów 15b Z i 27b Z jest związana głównie ze wzrostem kwasowości przypadającej na centra kwasowe o średniej mocy.

Sposób suszenia i kalcynacji hydrożelu glinokrzemianowego wpływa na strukturę porowatą otrzymanych glinokrzemianów, ponieważ w zależności od tego, czy prowadzony jest sposób S+K czy S,K zmienia warunki usuwania wody z hydrożelu.

Przy zastosowaniu sposobu obróbki termicznej /S,K/ można założyć, że po 24 godzinym suszeniu hydrożelu w temperaturze 278 K woda z niego usunięta jest prawie całkowicie. Natomiast przy zastosowaniu sposobu obróbki termicznej /S+K/ polegającego na umieszczeniu odsączonego hydrożelu w zimnym piecu i osiągnięciu temperatury 823 K w ciągu około 3 godzin para wodna będzie obecna w temperaturze powyżej 378 K w znacznie większych ilościach, czym należy tłumaczyć obecność w strukturze glinokrzemianu większej ilości porów szerszych.

Zmiany w teksturze glinokrzemianu powstałe przez wprowadzenie zeolitu spowodowane są nie tylko lokalnymi zmianami w upakowaniu cząstek żelu /cząstki zeolitu nie pozwalają globulom hydrożelu na ścisłe upakowanie w wyniku czego powstaje szkielet kserożelu o bardziej „pulchnej” strukturze/, ale również tym, iż obecność zeolitu znacznie zmienia warunki suszenia i kalcynacji. Woda z zeolitów usuwana jest w temperaturze znacznie wyższej aniżeli z amorficznych glinokrzemianów. Dlatego też nawet w końcowej temperaturze kalcynacji 823 K na glinokrzemian będzie działała para wodna, która powoduje powstawanie większej ilości porów szerszych.

5.1.1.2. Wpływ pH środowiska na własności fizykochemiczne matryc i katalizatorów

Wpływ pH środowiska podczas strącania prób, polegający na otrzymywaniu hydrożelu krzemianowego i glinokrzemianowego przy stałej wartości pH lub przy zmiennej do uzyskania określonej stałej wartości pH, znajduje swoje odzwierciedlenie we własnościach fizykochemicznych matryc i katalizatorów.

Glinokrzemiany oraz katalizatory zeolitowe otrzymywane przy stałej wartości pH /próby "c"/ w porównaniu do prób otrzymywanych przy zmiennej wartości pH /próby "a"/ charakteryzują się większą porowatością i mniejszą gęstością nasypową /tablica 17/. Posiadają one również większą kwasowość całkowitą /tablica 18/. W przypadku matryc większa kwasowość całkowita /na skutek zmiany pH/ spowodowana jest zwiększeniem kwasowości zarówno centrów kwasowych słabych, średniej mocy jak i silnych /rys. 39, tablica 18, porównanie prób 15a i 15c oraz 27a i 27c/. W przypadku katalizatorów zeolitowych - obserwuje się zmiany w rozkładzie siły centrów kwasowych, które zależą od sposobu preparatyki hydrożelu glinokrzemianowego. Katalizator 15c Z /sposób jednoetapowy II, $\text{pH} = \text{const} = 6,5$ / w porównaniu do katalizatora 15a Z /sposób jednoetapowy I, do $\text{pH} = 6,5$ / charakteryzując się większą kwasowością przypadającą na centra kwasowe o średniej mocy o około $0,13 \text{ mol/kg}$ i centra kwasowe silne o około $0,10 \text{ mol/kg}$. Katalizator 27c Z /sposób dwuetapowy II przy $\text{pH} = \text{const} = 5$ / posiada nieznacznie większą kwasowość przypadającą na centra kwasowe słabe i średniej mocy /odpowiednio o około $0,04$ i $0,07 \text{ mol/kg}$ /, a nieco mniejszą / o $0,04 \text{ mol/kg}$ / kwasowość przypadającą na centra kwasowe silne niż katalizator 27a Z /sposób dwuetapowy I, do $\text{pH} = 5$ /.

Wartość pH środowiska podczas strącania hydrożeli glinokrzemianowych wywiera szczególnie duży wpływ na teksturę otrzymywanych prób, zwłaszcza w zakresie mezoporów. Matryca otrzymana w sposób jednoetapowy II /próba 15c/, w porównaniu do otrzymanej w sposób jednoetapowy I /próba 15a/ charakteryzuje się większą objętością przypadającą na pory o promieniu od $10,0$ do $100,0 \text{ nm}$ / $0,313 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ /,

mniejszą zaś na pory od 1,5 do 10,0 nm $/0,267 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}/$; dla matrycy 15a objętość porów wynoszą odpowiednio :

$V_{10,0-100,0}=0,026 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ i $V_{1,5-10,0}=0,613 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$. Zmiany powyższe w rozkładzie porów przejściowych znajdują potwierdzenie w wielkości $\bar{r}_{\text{mez}}$, który dla próby 15a wynosi 3,4 nm, zaś 15c-5,9 nm. Nie obserwuje się natomiast istotnych różnic w wielkościach V_c , V_{mik} i V_{mak} /tablica 19, rys. 41/.

W przypadku katalizatorów otrzymanych na bazie matryc 15a i 15c istotne różnice w strukturze porowatej sprowadzają się do mniejszej objętości przypadającej na pory o promieniu od 10,0 do 33,3 nm zaś większej od 33,3 do 100,0 dla katalizatora 15c Z. Matryca i katalizator zeolitowy, których hydrożel otrzymywany był w sposób dwuetapowy II /próby 27c, 27c Z/, w porównaniu do prób otrzymywanych przy zmiennej wartości pH /sposób dwuetapowy I - próby 27a, 27a Z/, posiadają strukturę porowatą charakteryzującą się większym $\bar{r}_c$, $\bar{r}_{\text{mez}}$, V_c oraz większą objętością przypadającą na pory o promieniu od 3,0 do 100,0 nm.

Strącanie hydrożelu glinokrzemianowego przy zmiennej wartości pH powoduje, że hydrożel ten jest mieszaniną globul, które powstały tak w środowisku zasadowym /na początku strącania/ jak i w środowisku kwaśnym. Hydrożel tworzący się przy stałej wartości pH jest mieszaniną globul strącanych w środowisku słabo kwaśnym /pH 5 lub 6,5/. Częsteczki tych hydrożeli różnią się więc między sobą właściwościami fizykochemicznymi. Poddawane procesowi suszenia a następnie kalcynacji tworzą glinokrzemiany o różnej porowatości : większą porowatość wykazują próby otrzymywane przy stałej wartości pH, mniejszą przy zmiennej. Przy czym ich powierzchnia właściwa praktycznie nie zmienia się. Charakteryzują się one również

większym średnim promieniem porów i większą objętością przypadającą na pory szersze w zakresie mezoporów.

5.1.1.3. Wpływ rodzaju czynnika strącającego na własności fizykochemiczne matryc i katalizatorów

Wielkości powierzchni właściwej, porowatości, gęstości nasy-
powej oraz zawartości sodu dla matryc praktycznie nie zależą do
rodzaju czynnika strącającego. W przypadku katalizatorów zeolitowych
wpływ rodzaju czynnika strącającego zależy od sposobu otrzymywania
hydrożelu glinokrzemianowego /tablica 17/. Katalizator otrzymany
w sposób jednoetapowy za pomocą 20 % HNO_3 /15a z HNO_3 Z/ posiada
mniejszą porowatość i mniejszy średni promień porów /porównanie
prób 15a Z i 15a HNO_3 Z/, natomiast katalizator otrzymany w sposób
dwuetapowy 27a z HNO_3 Z - większy średni promień porów i większą
porowatość /porównanie prób 27a Z i 27a z HNO_3 Z/.

Matryce i katalizatory, w preparatyce których zastosowano
jako czynnik strącający 20 % HNO_3 , w odniesieniu do prób strącanych
przy użyciu 20 % HCl , charakteryzują się większą kwasowością całko-
witą; przy czym wzrost kwasowości, spowodowany użyciem HNO_3 , jest
większy dla katalizatorów zeolitowych. Zmiana czynnika strącającego
/ $\text{HCl} \rightarrow \text{HNO}_3$ / powoduje wzrost kwasowości matryc o około 0,06 mol/kg,
a katalizatorów o około 0,10 - 0,19 mol/kg.

Rozkład siły centrów kwasowych /oznaczonych metodą termode-
sorpcji chemisorbowanego amoniaku/ wskazuje, iż wpływ rodzaju
czynnika strącającego zależy od sposobu otrzymywania hydrożelu
glinokrzemianowego /tablica 18, rys. 39 i 40/. I tak, matryce
i katalizatory, w preparatyce których hydrożel glinokrzemianowy
otrzymywano na drodze jednoetapowej przy użyciu HNO_3 , w porównaniu

do prób strącanych za pomocą HCl, charakteryzują się większym udziałem centrów kwasowych o średniej mocy /o 0,05 mol/kg dla matryc i 0,10 mol/kg dla katalizatorów/ i centrów kwasowych silnych /0,01 mol/kg dla matryc i 0,09 mol/kg dla katalizatorów/. Natomiast w matrycach i katalizatorach, których hydrożel otrzymywany był na drodze dwuetapowej za pomocą HNO_3 /w porównaniu do czynnika strącającego HCl/ obserwuje się głównie wzrost ilości centrów kwasowych o średniej mocy /o 0,05 mol/kg dla matryc i 0,08 mol/kg dla katalizatorów/.

Rodzaj czynnika strącającego nie wywiera istotnego wpływu na średni promień porów matryc /tablica 17/ a także na objętości przypadające na mikro- i makropory /tablica 19, rys. 41/. W zależności jednak od sposobu otrzymywania hydrożelu glinokrzemianowego /podobnie jak w rozkładzie siły centrów kwasowych/ rodzaj czynnika strącającego wpływa na charakter zmian objętości całkowitej porów /liczonej $V_c = V_{\text{mik}} + V_{\text{mez}} + V_{\text{mak}}$ /, objętości mezoporów oraz na ich rozkład. Matryca otrzymana w sposób jednoetapowy za pomocą HNO_3 /próba 15a z HNO_3 / w odniesieniu do matrycy otrzymywanej za pomocą HCl /próba 15a/ charakteryzuje się mniejszą V_c i V_{mez} . Rozkład objętości w zakresie porów przejściowych wskazuje na nieznaczny wzrost objętości przypadającej na pory o promieniu od 10,0 do 33,3 nm, a zmniejszenie objętości porów o promieniu od 1,5 do 5,0 nm. W odróżnieniu od powyższego, w przypadku hydrożelu glinokrzemianowego otrzymanego na drodze dwuetapowej, wpływ rodzaju czynnika strącającego na strukturę porowatą matryc jest niewielki /porównanie prób 27a i 27a z HNO_3 / . Zastosowanie HNO_3 zamiast HCl powoduje jedynie nieznaczne przesunięcia w rozkładzie objętości mezoporów /wzrost objętości porów o promieniu od 5,0 do 10,0 nm, a obniżenie objętości przypadającej na pory o promieniu od 1,5 do 3,0 nm/.

Katalizator 15a z HNO_3 Z /sposób jednoetapowy I, HNO_3 / w porównaniu do katalizatora 15a Z /sposób jednoetapowy I, HCl / posiada znacznie mniejszą objętość porów, mniejszy $\bar{r}_c$ i $\bar{r}_{mez}$. Charakteryzuje się on także znacznie mniejszą objętością przypadającą na pory o promieniu od 10,0 do 33,3 nm $/V_{10,0-33,3}, 15a \text{ z } \text{HNO}_3 Z = 0,041 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}, V_{10,0-33,3}, 15a \text{ Z} = 0,549 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}/$. Zupełnie inne zależności otrzymuje się po wprowadzeniu zeolitu do hydrożelu glinokrzemianowego otrzymanego w sposób dwuetapowy. Objętość porów katalizatora 27a z HNO_3 Z jest dużo większa od objętości porów katalizatora 27a Z, a jej wzrost spowodowany jest jedynie wzrostem objętości porów w zakresie od 3,0 do 10,0 nm.

Z przytoczonych danych wynika, iż matryce glinokrzemianowe otrzymane wg jednoetapowego sposobu strącania /próby serii "15"/ w porównaniu do matryc otrzymywanych wg dwuetapowego sposobu strącania /próby serii "27"/, charakteryzują się mniejszą powierzchnią właściwą oraz większą zawartością sodu, która rzutuje na ich mniejszą kwasowość $/3,13 \cdot 10^5 - 3,57 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$ i 0,23 - 0,50 % mas Na dla prób serii "15"; $5,18 \cdot 10^5 - 5,89 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$ i 0,07 - 0,14% mas Na dla prób serii "27"/.

Glinokrzemiany otrzymane wg dwuetapowego sposobu strącania są bardziej wąskoporowate. Ich średni całkowity promień porów $/\bar{r}_c/$ oraz średni promień mezoporów $/\bar{r}_{mez}/$ są mniejsze aniżeli dla odpowiednich prób otrzymanych w sposób jednoetapowy. Matryce preparowane wg dwuetapowego sposobu strącania posiadają większą objętość przypadającą na mikropory i pory przejściowe w zakresie od 1,5 do 3,0 nm.

Wprowadzenie zeolitu do hydrożeli glinokrzemianowych, a następnie obróbka termiczna, we wszystkich przypadkach powodują zwiększenie kwasowości całkowitej /o około 0,10 do 0,35 mol/kg/, która spowodowana jest głównie wzrostem kwasowości w zakresie centrów silnych. Katalizatory zeolitowe w odniesieniu do odpowiednich matryc charakteryzują się większym średnim promieniem porów o około 1-4 nm /Tablica 17/, oraz w większości przypadków większą objętością przypadającą na makropory i pory szersze w zakresie mezoporów /Tablica 19, rys. 41 i 42/.

Nie stwierdzono zależności między wielkością średniego promienia porów matryc $\bar{r}_c$ a wielkością $\bar{r}_c$ katalizatorów otrzymanych na ich bazie. Wydaje się, że zależności obserwowane w pracy [83] charakterystyczne są dla katalizatorów zawierających zeolit w formie Ca,H-Y.

W zależności od parametrów strącania, otrzymuje się hydrożel glinokrzemianowy o bardzo różnych właściwościach, gdyż otrzymane matryce i katalizatory zeolitowe różnią się między sobą istotnie, tak właściwościami fizycznymi jak i chemicznymi. Na uwagę zasługuje fakt, że w oparciu o zmiany właściwości fizykochemicznych matryc /spowodowane różnymi warunkami syntezy/ nie można przewidywać zmian właściwości fizykochemicznych katalizatorów otrzymanych z tych matryc /przez wprowadzenie takiej samej ilości tego samego zeolitu/ gdyż często zdarza się, że tendencje zmian są różnokierunkowe.

5.1.2. Wpływ zawartości tlenku glinu na własności fizykochemiczne matrycy i katalizatorów

Wpływ ilości Al_2O_3 na własności otrzymanych próbek prześledzono na przykładzie glinokrzemianów, których hydrożel otrzymywany był na drodze dwuetapowej /porównanie próbek 27a i 23/.

Zmiana składu chemicznego matrycy polegająca na wzroście zawartości Al_2O_3 z 25 % mas /próba 27a/ do 45 % mas /próba 23/ nie wpływa istotnie na jej porowatość i gęstość nasypową

/tablica 17/. Powoduje natomiast zwiększenie kwasowości całkowitej. Zmiany w rozkładzie siły centrów kwasowych polegają na zwiększeniu udziału centrów kwasowych o średniej mocy o 0,17 mol/kg i centrów kwasowych silnych o 0,05 mol/kg /tablica 18, rys. 39/.

Z analizy struktury porowatej wynika, iż zwiększenie zawartości Al_2O_3 sprzyja powstawaniu struktur o nieco większym średnim promieniu porów $\bar{r}_c$, który spowodowany jest większą objętością przypadającą na pory o promieniu od 3,0 do 7500,0 nm /próba 23/.

Katalizator zawierający matrycę o zwiększonej zawartości tlenku glinu - 23Z w porównaniu do katalizatora 27a Z charakteryzuje się nieco większą porowatością i większym średnim promieniem porów, natomiast zbliżoną powierzchnią właściwą.

Również większa jest jego kwasowość całkowita /o 0,41 mol/kg/ spowodowana głównie zwiększeniem udziału centrów kwasowych o średniej mocy /tablica 18, rys. 40/. Wprowadzenie zeolitu do matrycy zawierającej 45 % Al_2O_3 /katalizator 23 Z/ powoduje także wbudowywanie się jego w strukturę, że w odniesieniu do katalizatora 27a Z /25 % Al_2O_3 / charakteryzuje się on nieco mniejszym średnim promieniem mezoporów /tablica 19, rys. 41/.

5.1.3. Wpływ procesu dezaktywacji matryc i katalizatorów zeolitowych na ich własności fizykochemiczne

Proces dezaktywacji glinokrzemianów amorficznych /preparowanych na bazie glinianu sodowego oraz szkła wodnego/ i katalizatorów zeolitowych, otrzymanych przez wprowadzenie do nich 13 % zeolitu w formie MZR,H-Y, prowadzony był w następujących parametrach : temperatura 1023 K, czas dezaktywacji 17 godzin, szybkość podawania pary wodnej $0,1 \text{ h}^{-1}$ /sposób dezaktywacji II/.

Własności fizykochemiczne matryc i katalizatorów po dezaktywacji przedstawiono w tablicy 20, ich kwasowość całkowitą i rozkład siły centrów kwasowych w tablicy 21 oraz na rysunkach 43 i 44, zaś wyniki struktury porowatej w tablicy 22 i na rysunku 45 i 46.

5.1.3.1. Wpływ procesu dezaktywacji matryc i katalizatorów zeolitowych na ich podstawowe własności fizykochemiczne oraz kwasowość

W wyniku procesu dezaktywacji następuje spiekanie próbki [136]. Zachodzące zmiany rzutują na obniżenie powierzchni właściwej w znacznie większym stopniu niż na objętość co w efekcie prowadzi do wzrostu średniego promienia porów matryc i katalizatorów. Obniżenie powierzchni właściwej amorficznych glinokrzemianów wynosi od 67 do 86 %, zaś katalizatorów zeolitowych od 39 do 70 %, przy czym najniższe obniżenie powierzchni ma miejsce w przypadku matrycy 28_D i katalizatora 28_{Z_D} , które zawierają zwiększoną ilość tlenku glinu / 45 % mas. Al_2O_3 /. Obserwowane obniżenie objętości porów dla matryc i katalizatorów wynosi odpowiednio: od 27 do 51 %, oraz od 15 do 43 %.

Średni promień porów glinokrzemianów wzrasta od 2,0 do 3,9 raza, a katalizatorów 1,1 do 2,6 raza.

Najmniejsze zmiany średniego promienia porów mają miejsce dla prób 28_D i /28 Z/_D, a największe dla prób 15c_D i /15c Z/_D /sposób strącania jednoetapowy II/.

Porównując zmiany własności matryc i katalizatorów spowodowane procesem dezaktywacji można stwierdzić, iż katalizatory zeolitowe są nieco bardziej odporne na działanie pary wodnej aniżeli odpowiednie matryce.

Proces dezaktywacji powoduje również znaczne obniżenie kwasowości całkowitej /tablica 18, rys. 43 i 44/. W przypadku matryc obserwuje się obniżenie kwasowości o 0,10 do 0,54 mol/kg /co stanowi 33-85 %/, a w przypadku katalizatorów zeolitowych o 0,20 do 0,57 mol/kg /39-77 %/. Największe zmiany kwasowości spowodowane procesem dezaktywacji obserwowane są dla matrycy 15c_D i katalizatora /15c Z/_D. Zmiany rozkładu siły centrów kwasowych oznaczone metodą desorpcji amoniaku wskazują, iż proces dezaktywacji matryc i katalizatorów powoduje obniżenie udziału centrów kwasowych tak słabych, średnich jak i silnych. W większości przypadków, w największym stopniu obniża się kwasowość przypadająca na centra kwasowe silne i średniej mocy /tablica 23/.

Spośród badanych matryc największą kwasowość po procesie dezaktywacji wykazywała matryca 27a z HNO₃_D /0,321 mol/kg/, spośród katalizatorów - /28 Z/_D /0,423 mol/kg/.

Różne zmiany powierzchni właściwej i kwasowości prób na skutek dezaktywacji powodują, że zmiany ich kwasowości w przeliczeniu na jednostkę powierzchni /mol/m²/ różnią się od zmian kwasowości na jednostkę masy /mol/kg/. Proces dezaktywacji matryc

T a b l i c a 23

Wpływ procesu dezaktywacji prób na zmianę ich kwasowości /mol/kg/

Próby	Obniżenie kwasowości prób na skutek ich dezaktywacji o wartości .:							
	centra kwasowe słabe /452-573 K/		centra kwasowe średnie /573-723K/		centra kwasowe silne /723-823K/		kwasowość całko- wita /452-823K/	
	mol/kg	%	mol/kg	%	mol/kg	%	mol/kg	%
matryce	0,02-0,10	30-80	0,05-0,35	29-84	0,03-0,14	43-91	0,10-0,54	33-85
katalizatory	0,01-0,07	9-63	0,10-0,32	33-80	0,08-0,16	48-88	0,20-0,57	39-77

i katalizatorów otrzymywanych w sposób jednoetapowy I oraz matryc otrzymywanych w sposób dwuetapowy I i II powoduje zwiększenie ich kwasowości całkowitej w przeliczeniu na jednostkę powierzchni. W przypadku tych prób obserwuje się wzrost kwasowości mol/m^2 centrów kwasowych tak słabych, średniej mocy jak i silnych, przy czym wzrost kwasowości matryc jest znacznie większy niż katalizatorów /tablica 24/.

W przypadku matrycy 28 i katalizatora 28 Z obniżenie kwasowości mol/kg jest znacznie większe aniżeli powierzchni właściwej, tak że w efekcie obserwuje się obniżenie kwasowości całkowitej mol/m^2 o 40 % /dla 28/ - 4 % /dla 28 Z/ i kwasowości przypadającej na centra kwasowe tak średniej mocy /51-4,5 %/ jak i silne /32 - 36 %/. Proces dezaktywacji pozostałych prób prowadzi do zwiększenia kwasowości przypadającej na centra kwasowe słabe, natomiast kwasowość w zakresie centrów kwasowych średniej mocy i silnych maleje lub rośnie /próby 15c Z, 27c Z, 27a z HNO_3 Z, 15c, 27a Z/, bądź nie ulega istotnym zmianom /próba 27b Z/.

Spośród matryc największą kwasowość na jednostkę powierzchni po dezaktywacji wykazywała matryca 15a_D $/2,528 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2/$, spośród katalizatorów - /27b Z/_D $/3,193 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2/$.

Badania rentgenograficzne wykazały, że wszystkie matryce zarówno przed jak i po procesie dezaktywacji są rentgenograficznie amorficzne. W przypadku katalizatorów zeolitowych obserwuje się obniżenie krystaliczności prób po procesie dezaktywacji o 39-50 %. Najmniejsze obniżenie krystaliczności katalizatora obserwuje się w przypadku przemysłowego katalizatora Super D /o 39 %/ i 27b Z /o 40 %/.

T a b l i c a 24

Wpływ procesu dezaktywacji prób na zmianę ich kwasowości $[\text{mol/m}^2]$

Próby	Zwiększenie kwasowości prób na skutek ich dezaktywacji o wartości :							
	centra kwasowe słabe /452-573 K/		centra kwasowe średnie /573-723 K/		centra kwasowe silne /723-823 K/		kwasowość całko- wita /452-823 K/	
	$[\text{mol/m}^2] \cdot 10^{-6}$	%	$[\text{mol/m}^2] \cdot 10^{-6}$	%	$[\text{mol/m}^2] \cdot 10^{-6}$	%	$[\text{mol/m}^2] \cdot 10^{-6}$	%
Matryce otrzymywane wg sposobu jednoeta- powego I /15a, 15b, 15a z HNO_3 /	0,232-0,352	103-170	0,441-0,887	59-137	0,044-0,282	12-123	0,766-1,490	56-162
Katalizatory otrzymy- wane wg sposobu jedno- etapowego I /15a, Z, 15b Z, 15a z HNO_3 Z/	0,151-0,325	43-102	0,207-0,526	17- 42	0,005-0,394	1- 74	0,522-1,061	22- 50
Matryce otrzymywane wg sposobu dwuetapo- wego I i II /27a, 27b, 27c, 27a z HNO_3 /	0,093-0,359	34-154	0,303-0,863	76-177	0,125-0,347	73-190	0,543-1,325	70-149

5.1.3.2. Wpływ procesu dezaktywacji matryc i katalizatorów na ich strukturę porowatą

Porównując struktury porowate amorficznych glinokrzemianów oraz katalizatorów zeolitowych przed /tablica 19, rys. 41 i 42/ i po dezaktywacji /tablica 22, rys. 45 i 46/ stwierdzono, że obniżenie objętości porów będące wynikiem wzrostu elementarnych cząstek następuje głównie na skutek zmian objętości w zakresie mezoporów. Średnio 50 % obniżenie objętości mikroporów ze względu na ich mały udział w strukturach badanych prób nie rzutuje istotnie na obniżenie objętości całkowitych.

W przypadku wszystkich matryc i katalizatorów po procesie dezaktywacji obserwuje się wzrost średniego promienia mezoporów $\bar{r}_{mez}$ /od 1,1 do 3,2 raza. W największym stopniu zwiększa $\bar{r}_{mez}$ matrycy i katalizatora zeolitowego otrzymanych w sposób jednoetapowy II /15c, 15c Z/.

Zmiany w rozkładzie mezoporów matryc i katalizatorów spowodowane procesem dezaktywacji zależą od sposobu ich preparatyki :

1. W przypadku glinokrzemianów otrzymywanych w sposób jednoetapowy I /próby 15a i 15b/ proces dezaktywacji prowadzi do wzrostu objętości w zakresie 10,0 - 33,3 nm, a w przypadku glinokrzemianów preparowanych w sposób dwuetapowy I /próby 27a i 27b/ obserwuje się wzrost objętości w zakresie od 5,0 do 10,0 nm. Zatem sposób obróbki termicznej hydrożelu glinokrzemianowego nie ma wpływu na charakter zmian struktury porowatej w procesie dezaktywacji /porównanie prób 15a_D i 15b_D oraz 27a_D i 27b_D/ . Jednocześnie niezależnie od sposobu strącania i sposobu obróbki termicznej, proces dezaktywacji powoduje

głównie obniżenie objętości przypadającej na pory o promieniu od 1,5 do 3,0 nm /tablica 19 i rys. 41, tablica 22 i rys. 45/.

2. W przypadku katalizatorów otrzymanych w sposób jednoetapowy I /katalizatory 15a Z, 15b Z/, proces dezaktywacji prowadzi do wzrostu objętości przypadającej na pory o promieniu od 10,0 do 33,3 nm.

Dla katalizatorów otrzymanych w sposób dwuetapowy I /katalizatory 27a Z, 27b Z/ obserwuje się wzrost objętości w zakresie od 5,0 do 33,3 nm. Największe zmiany struktury porowatej spowodowane procesem dezaktywacji mają miejsce dla katalizatorów, w preparatyce których proces suszenia i kalcynacji prowadzony był osobno /próby "b"/. W przypadku wszystkich katalizatorów, proces dezaktywacji powoduje obniżenie objętości przypadającej na pory węższe w zakresie mezoporów, głównie od 1,5 do 5,0 nm. /tablica 19 i rys. 42, tablica 22 i rys. 46/.

3. Zmiany struktury porowatej podczas dezaktywacji matrycy i katalizatorów otrzymywanych przy stałej wartości pH zależą od sposobu preparatyki /tablica 19, rys. 41 i 42; tablica 22, rys. 45 i 46/.

3.1. W strukturze prób otrzymanych w sposób jednoetapowy I /matryca 15c i katalizator 15c Z/ po procesie dezaktywacji obserwuje się wzrost objętości przypadającej na pory o promieniu od 33,3 do 100,0 nm, a obniżenie objętości w zakresie : od 1,5 do 10,0 nm - dla matrycy i od 1,5 do 5,0 nm - dla katalizatora.

3.2. Proces dezaktywacji matrycy i katalizatora strącanych w sposób dwuetapowy II / próby 27c i 27c Z/ prowadzi do wzrostu objętości w zakresie od 10,0 do 33,3 nm, a obniżenia objętości w zakresie : od 1,5 do 10,0 nm dla matrycy i od 1,5 do 5 nm dla katalizatora.

4. Proces dezaktywacji matrycy i katalizatora otrzymanych przy zastosowaniu jako czynnika strącającego 20 % HNO_3 nie powoduje wzrostu objętości porów szerszych w zakresie mezoporów, a prowadzi do znacznego zmniejszenia objętości przypadającej na pory o promieniu od 1,5 do 10,0 nm dla katalizatorów i matrycy 15a z HNO_3 , oraz od 1,5 do 3,0 nm dla matrycy 27a z HNO_3 /tablica 19, rys. 41 i 42; tablica 22, rys. 45 i 46/.
5. W przypadku matryc glinokrzemianowych nie obserwuje się wpływu zawartości tlenku glinu na zmiany jej struktury podczas dezaktywacji. Próby : 20 zawierające 45 % Al_2O_3 i 27a zawierające 25 % Al_2O_3 w procesie dezaktywacji zmieniają swą strukturę w kierunku wzrostu objętości przypadającej na pory o promieniu od 5,0 do 10,0 nm, a zmniejszenia objętości głównie w zakresie od 1,5 do 3,0 nm. Zmiany w strukturach katalizatorów 20 Z i 27a Z polegają głównie na obniżeniu objętości przypadającej na pory węższe w zakresie mezoporów /tablica 19, rys. 41 i 42; tablica 22, rys. 45,46/.

Proces dezaktywacji matryc i katalizatorów w większości przypadków nie powoduje istotnych zmian w objętości przypadającej na makropory, natomiast objętości mikroporów maleją. Obniżenie objętości mikroporów katalizatorów zeolitowych na skutek procesu dezaktywacji spowodowane jest głównie obniżeniem objętości mikroporów pochodzących od matrycy.

Ogólnie można stwierdzić, iż w przypadku badanych matryc i katalizatorów, zmiany objętości w zakresie porów przejściowych spowodowane procesem dezaktywacji, polegają głównie na zmniejszeniu objętości przypadającej na pory węższe w zakresie mezoporów, natomiast objętość porów szerszych wzrasta lub nie ulega zmianie.

Obserwowane zmiany średniego promienia mezoporów katalizatorów zeolitowych są nieco mniejsze, aniżeli zmiany średniego promienia porów odpowiednich matryc.

5.1.4. Własności krakujące matryc i katalizatorów zeolitowych

5.1.4.1. Aktywność amorficznych glinokrzemianów

Otrzymane glinokrzemiany po procesie dezaktywacji były przedmiotem badań mających na celu określenie ich aktywności w reakcji krakingu oleju napędowego o zakresie wrzenia 493-603 K i $d = 0,840 \text{ kg/dm}^3$. Aktywność oznaczano metodą mikroreaktorową opisaną w rozdziale 1.1.5.

Wyniki oznaczeń aktywności zestawiono w tablicy 25.

Najsilniejszymi własnościami krakującymi /najmniejsza wydajność pozostałości w przeliczeniu na surowiec - $\frac{P}{S}$ % obj./ charakteryzowały się próby 28_D, 15a_D i 27c_D. Matryce te ulegały też znacznemu zakoksovaniu, a w gazie stwierdzono większą ilość węglowodorów C₁ i C₂. Najwyższą selektywność w stosunku do benzyny /wydajność benzyny w przeliczeniu na surowiec - $\frac{B}{S}$ % obj./ wykazywały matryce 28_D, 27a z HNO₃, 27c_D / $\frac{B}{S} = 16,4 - 15,3$ %/.

Otrzymane wyniki wskazują, iż matryce strącane w sposób dwuetapowy I /z wyjątkiem 27a_D/ i dwuetapowy II dają w reakcji krakingu frakcji olejowej większą ilość benzyny aniżeli matryce otrzymane w sposób jednoetapowy I i II, a także nieco większą ilość gazu. Wydaje się, że różnice w aktywności mogą być spowodowane między innymi znacznie większą zawartością sodu w glinokrzemianach strącanych w sposób jednoetapowy I i II.

Największą zawartość węglowodorów C_3 i C_4 w gazie krakingowym otrzymano podczas krakingu na matrycy 27a z HNO_3 i 27b_D.

5.1.4.2. Aktywność katalizatorów zeolitowych

W celu wyboru optymalnej matrycy spreparowano katalizatory zeolitowe przez wprowadzenie do glinokrzemianów około 13 % zeolitu w formie MZR,H-Y. Katalizatory te po dezaktywacji poddawano badaniom testowym w warunkach analogicznych do badanych amorficznych glinokrzemianów. Wyniki oznaczeń aktywności zestawiono w tablicy 26. W tablicy tej przedstawiono również własności krakujące katalizatora przemysłowego Super D_D.

Z porównania aktywności matryc oraz otrzymanych na ich bazie katalizatorów wynika, iż wprowadzenie zeolitu powoduje wzrost stopnia przemiany surowca od 6 do 36 % oraz wzrost wydajności benzyny w przeliczeniu na surowiec od 7 do 20 %. Wyjątek stanowi katalizator /27c Z/_D, w przypadku którego wprowadzenie zeolitu do matrycy o dobrych własnościach krakujących, bardzo niewiele poprawia jej aktywność. Obserwuje się tutaj wzrost stopnia przemiany surowca o 7 %, a wydajności benzyny o 1 %. Interpretacja tego i dalszych zjawisk przedstawiona jest w rozdziale 7. Katalizatory, w preparatyce których stosowano obróbkę termiczną polegającą na osobnym suszeniu i kalcynacji /próby 15b Z oraz 27b Z/, są bardziej selektywne w stosunku do benzyn./większa wydajność $\frac{B}{K}$ i $\frac{B}{S}$ / oraz charakteryzują się większym zakoksovaniem katalizatora, aniżeli katalizatory, których hydrożel glinokrzemianowy poddawany był procesowi szybkiego suszenia i kalcynacji /próby 15a Z, 27a Z/.

Zastosowanie podczas preparatyki matryc katalizatorów zeolitytowych 20 %-go HNO_3 /próby 15a z HNO_3 Z, 27a z HNO_3 Z/ powoduje otrzymanie katalizatorów, których selektywność do benzyn jest nieco niższa aniżeli katalizatorów preparowanych przy użyciu 20 % HCl /próby 15a Z, 27a Z/. Katalizatory strącane za pomocą HNO_3 dają w reakcji krakingu większą ilość gazu i koksu osadzonego na katalizatorze.

Otrzymane wyniki wskazują, iż najsilniejszymi własnościami krakującymi oraz największą selektywnością w kierunku benzyn charakteryzują się katalizatory : /27b Z/_D i Super D_D. Katalizatory te dają również zbliżoną ilość produktu ciekłego /wskaźnik $\frac{K}{S}$ - wydajność krakatu w przeliczeniu na surowiec/.

5.2. Własności matryc otrzymywanych na bazie sizolu

Niektóre własności fizykochemiczne matryc glinokrzemianowych, przed i po procesie dezaktywacji, przedstawiono w tablicy 27, ich kwasowość w tablicy 28 i na rys. 47, zaś strukturę porowatą w tablicy 29 i na rys. 48.

Otrzymane glinokrzemiany charakteryzowały się powierzchnią właściwą od $0,86 \cdot 10^5$ do $1,64 \cdot 10^5$ m²/kg, porowatością od 0,21 do 0,36 dm³/kg i ciężarem nasypowym od 637 do 793 kg/m³ /tablica 27/. Ich średni promień porów wahał się w granicach od 3,6 do 4,9 nm. Wszystkie próby zawierały stosunkowo dużą ilość sodu /od 0,5 do 0,6 % mas Na/. Proces dezaktywacji glinokrzemianów /sposób VII/ spowodował obniżenie powierzchni właściwej o 27 do 56 % i porowatości o 15 do 33 %, natomiast wzrost ciężaru nasypowego o 2 do 16 % i wzrost średniego promienia porów o 0,8 do 2,2 nm.

Najmniejsze zmiany obserwuje się w przypadku matrycy D, która zawierała największą ilość tlenku glinu /25 % Al_2O_3 /.

Wyniki oznaczeń kwasowości /tablica 28 i rys.47/ wskazują, że wzrost zawartości tlenku glinu /z 5 % dla matrycy A - do 25 % dla matrycy D/ powoduje zwiększenie kwasowości całkowitej /o 0,21 mol/kg/ głównie na skutek wzrostu kwasowości przypadającej na centra kwasowe o średniej mocy.

Proces dezaktywacji matryc prowadzi do obniżenia ich kwasowości całkowitej /o 0,16 - 0,29 mol/kg/. Obserwuje się również zmiany w rozkładzie siły centrów kwasowych, przy czym we wszystkich przypadkach obniża się kwasowość przypadająca na centra kwasowe tak słabe, średniej mocy, jak i silne. W glinokrzemianach A,B,C /5 %, 15 %, 18 % Al_2O_3 / w największym stopniu zmniejsza się kwasowość przypadająca na najsilniejsze centra kwasowe /76-87 %/; kwasowości w zakresie centrów słabych oraz średniej mocy obniżają się odpowiednio : o 35-55 % i o 30-50 %. Natomiast dla próby D /25 % Al_2O_3 / obserwuje się równomierny spadek kwasowości przypadającej na centra kwasowe słabe, średniej mocy i silne /średnio o 53 %/. Najmniejsze zmiany kwasowości w przeliczeniu na jednostkę powierzchni /mol/m²/ na skutek dezaktywacji obserwowane są dla próby A, największe zaś dla próby D /tablica 28/.

W oparciu o wyniki analizy struktury porowatej /tablica 29, rys. 48/ stwierdzono, że wszystkie glinokrzemiany spreparowane na bazie sizolu charakteryzują się stosunkowo małą objętością przypadającą na makropory. Rozkład objętości w zakresie mezoporów wskazuje, że gross objętości /73-96 %/ przypada na pory o mniejszym promieniu /1,5 - 5,0 nm/. Średni promień mezoporów waha się w granicach od 2,3 nm dla próby D do 3,0 nm dla próby A.3

Zmiany objętości w rozkładzie mezoporów, spowodowane procesem dezaktywacji, polegają na zwiększeniu objętości przypadającej na pory od 5,0 do 10,0 /od 3,0 do 10,0 nm dla próby Z/ i obniżeniu objętości w zakresie od 1,5 do 3,0 nm. Ponadto obserwuje się wzrost $\bar{r}_{mez}$ o 0,8 - 1,8 nm.

Wyniki oznaczeń aktywności /tablica 30/ wskazują, że najwyższą zdolność krakującą i selektywność w kierunku benzyn posiada matryca D. Zwiększenie zawartości tlenku glinu w matrycy od 5 do 25 % powoduje zwiększenie wydajności gazu oraz zmiany w składzie gazu w kierunku zwiększenia udziału węglowodorów C_3 i C_4 a obniżenie - powyżej C_4 .

5.3. Wybór optymalnej matrycy

Na podstawie dotychczasowych badań patentowych zastosowanie jako matryce znajdują glinokrzemiany o porowatości od 0,5 do 1,2 dm³/kg /najlepiej od 0,7 do 1,0 dm³/kg/ oraz średnim promieniu porów od 6 do 25 nm /najlepiej od 8 do 12 nm/. Glinokrzemiany te nie mogą zawierać więcej niż 0,15 % mas Na [39].

Glinokrzemiany otrzymane ze szkła wodnego i glinianu sodowego wg jednoetapowego sposobu strącania /seria "15"/ oraz glinokrzemiany preparowane z sizolu i roztworu soli glinu charakteryzują się większą niż dopuszczalna zawartością sodu /od 0,2 do 0,6 % mas Na, tablica 17 i 27/, a także w niektórych przypadkach za niską porowatością /tablica 20 i 27/. Spośród pozostałych glinokrzemianów biorąc pod uwagę cytowane w literaturze własności, dobrymi wydają się być matryce 27c_D, 27a_D, 23_D oraz 27a z HNO₃.

Wyniki oznaczeń aktywności katalizatorów /otrzymanych przez wprowadzenie 13 % MZR,H-Y do matryc/ wykazały jednak, że największą wydajność benzyny w przeliczeniu na surowiec otrzymuje się na katalizatorze zawierającym w swym składzie matrycę 27b /tablica 26/.

Z analizy właściwości fizykochemicznych matryc i otrzymanych z nich katalizatorów wynika, że na aktywność katalizatora ma wpływ nie tylko porowatość czy też średni promień porów, ale również kwasowość, a szczególnie dostępność surowca do miejsc aktywnych katalizatora. Dlatego też przy selekcji matryc opierano się na badaniach aktywnościowych i za optymalną uznano matrycę 27b.

Badania derywatograficzne matrycy 27b przed i po procesie dezaktywacji dowiodły, że nie wykazuje ona żadnych efektów egzotermicznych, które świadczyłyby o przemianach jej struktury. Obserwuje się jedynie niewielkie minimum entodermiczne w temperaturze 383 K związane z ubytkiem wody /ubytek masy około 3 %/.

6. Własności fizykochemiczne katalizatorów zawierających różne komponenty zeolitowe

6.1. Własności fizykochemiczne i struktura porowata katalizatorów zeolitowych

Wykorzystując sposób preparatyki, za pomocą którego otrzymano matrycę 27b /uznaną za optymalną/, spreparowano katalizatory zeolitowe zawierające zeolity Y w formie : MZR,H-Y, Ce,H-Y, La,H-Y /katalizatory 1,2,3/, oraz katalizator zawierający zeolit H-ZSM-5 /katalizator 4/. Własności fizykochemiczne otrzymanych katalizatorów przed i po procesie dezaktywacji zestawiono w tablicy 31. W tablicy tej dla porównania przedstawiono też własności przemysłowego katalizatora Super D oraz katalizatora zeolitowego /katalizator nr 5/ otrzymanego z sizolu /D MZR,HY/.

Katalizatory 1,2,3,4 otrzymane z hydrożelu matrycy 27b charakteryzowały się powierzchnią właściwą w zakresie od $4,89 \cdot 10^5$ do $6,29 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$, ciężarem nasypowym 406-537 kg/dm^3 , oraz średnim promieniem porów od 2,1 do 2,6 nm. Zawartość sodu /% mas. Na/ wahała się w granicach od 0,055 dla katalizatora 27b H-ZSM-5 do 0,123 % mas. dla 27b Ce,H-Y. Katalizator 5 /D MZR,H-Y/ otrzymany z sizolu bardzo różnił się swoimi własnościami od katalizatorów otrzymanych ze szkła wodnego. Jego powierzchnia właściwa i porowatość są 2,5 krotnie niższe, a gęstość nasypowa znacznie wyższa, przy czym zmiany te nie rzutują na wielkość średniego promienia porów. Katalizator 5 / D MZR,H-Y/ zawiera znacznie większą ilość sodu /około 5 razy/. Również własności przemysłowego katalizatora Super D znacznie odbiegają od własności katalizatorów otrzymanych z hydrożelu matrycy 27b. Katalizator Super D posiada 2 razy mniejszą porowatość i powierzchnię właściwą $/0,35 \text{ dm}^3/\text{kg}$ i $2,51 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$ i dwukrotnie większą gęstość nasypową oraz zawartość sodu $/320 \text{ kg}/\text{m}^3$ i 0,200 % mas Na/.

Wyniki oznaczeń kwasowości wskazują /tablica 32, rys. 49/, iż spośród katalizatorów preparowanych na bazie zeolitu Y najwyższą kwasowością całkowitą oraz udziałem centrów o średniej mocy charakteryzuje się katalizator 1 /27b MZR,H-Y/. W porównaniu do katalizatorów zawierających Ce,H-Y i La,H-Y posiada on kwasowość całkowitą większą o około 0,16 mol/kg, a kwasowość przypadająca na centra kwasowe o średniej mocy odpowiednio : o 0,12 mol/kg — 27b Ce,H-Y i 0,08 mol/kg — 27b La,H-Y. Pod względem rosnącej kwasowości przypadającej na najsilniejsze centra kwasowe można je uszeregować następująco :

27b Ce,H-Y	≈	27b MZR,H-Y	>	27b La,H-Y
0,244 mol/kg		0,241 mol/kg		0,187 mol/kg

Różna ilość sodu zawartego w katalizatorach nie pozwala na określenie wpływu rodzaju kationu w zeolitowym składniku katalizatora na ich kwasowość oraz rozkład siły centrów kwasowych.

Katalizator 4 zawierający zeolit H-ZSM-5 charakteryzuje się kwasowością całkowitą zbliżoną do katalizatorów zeolitowych zawierających zeolit typu Y /0,758 mol/kg/, a jego rozkład siły centrów kwasowych nie różni się istotnie od rozkładu siły centrów kwasowych dla katalizatora 1 /27b MZR,H-Y/.

Katalizator 5 /D MZR,H-Y/ posiada najniższą kwasowość całkowitą /0,528 mol/kg/ oraz najniższą kwasowość przypadającą na centra kwasowe o średniej mocy i silne, co niewątpliwie wiąże się z obecnością w strukturze katalizatora dużej ilości sodu /0,5 % mas Na/.

Kwasowość katalizatora przemysłowego Super D jest zbliżona do kwasowości katalizatora 3 /27b La,H-Y/ przy czym charakteryzuje się on nieco większym udziałem centrów kwasowych silnych /o 0,06 mol/kg/.

Z porównania sumy kwasowości Brønsteda i Lewisa /oznaczonej za pomocą pirydyny/ oraz kwasowości całkowitej /oznaczonej za pomocą amoniaku/ wynika, iż wszystkie katalizatory charakteryzują się dużym udziałem centrów kwasowych, których moc kwasowa jest niewystarczająca do związania słabszej zasady, jaką jest pirydyna /w porównaniu do amoniaku/. Najwyższą kwasowość Lewisa posiada katalizator 4 /27b H-ZSM-5/ - 0,196 mol/kg, zaś najwyższą kwasowość Brønsteda katalizator 3 /27b La,H-Y/ - 0,082 mol/kg.

Wyniki analizy struktury porowatej przedstawione w tabelicy 33 i na rys. 50 wskazują, iż katalizatory 1,2,3,4 otrzymane z hydrozelu glinokrzemianowego matrycy 27b posiadają zbliżoną strukturę porowatą, w której większa część objętości przapada na pory wąskie o promieniu poniżej 5,0 nm. Ich średnie promienie mezoporów wahają

się w granicach od 2,2 nm dla katalizatora 4 do 3,3 nm dla katalizatora 3. Zupełnie inną strukturę porowatą mają katalizatory : 5 i przemysłowy Super D. W porównaniu do katalizatorów wyżej omówionych charakteryzują się one znacznie mniejszą objętością przypadającą na mikro- i mezopory oraz 2,5 do 3 krotnie mniejszą objętością całkowitą. W strukturze katalizatora 5 gross objętości przypada na pory o promieniu od 1,5 do 5,0 nm, a jego średni promień mezoporów jest zbliżony do katalizatorów 1-4 i wynosi 2,7 nm. Natomiast w strukturze katalizatora Super D około 60 % objętości całkowitej przypada na makropory i pory szersze w zakresie mezoporów / 10,0 - 1000 nm /, co rzutuje na jego trzykrotnie większy średni promień mezoporów $\bar{r}_{mez} = 9,2 \text{ nm}$.

Z przebiegu izotermy adsorpcyjnej i desorpcyjnej sorpcji par benzenu /rys. 51/ wynika, że katalizator Super D posiada strukturę porowatą otwartą bez przewężeń /brak pętli histerezy/. W strukturze porowatej katalizatorów 1,2,4,5 występują pory butelkowe w których :

$$r'_k < 2r''_k \quad \text{gdzie : } r'_k - \text{promień poru}$$

$$r''_k - \text{promień przewężenia poru}$$

Największa niejednorodność struktury ma miejsce w przypadku katalizatora 3, gdzie :

$$r'_k > 2r''_k$$

6.2. Wpływ procesu dezaktywacji na własności katalizatorów zeolitowych

Proces dezaktywacji katalizatorów zeolitowych prowadzony był wg sposobu VII tj. : temperatura 1043 K, czas dezaktywacji 6 h, szybkość podawania pary wodnej $0,5 \text{ h}^{-1}$.

Na podstawie wyników przedstawionych w tablicy 31 można stwierdzić, że proces dezaktywacji katalizatorów zeolitowych powoduje obniżenie ich powierzchni właściwej i porowatości odpowiednio o : 48 do 71 % i 38 do 49 %. Wzrasta natomiast gęstość nasypowa /o~26 % dla katalizatorów 1,2,3,4 i dla katalizatorów 5 i Super D o 8 %/ oraz średni promień porów 1,2 - 2,2 raza. Obserwuje się również obniżenie kwasowości całkowitej o 0,32 do 0,59 mol/kg /co stanowi 56 do 86 %/. Największe zmiany kwasowości spowodowane procesem dezaktywacji mają miejsce w przypadku katalizatora 4, zaś najmniejsze dla katalizatora 3. Zmiany w rozkładzie siły centrów kwasowych wskazują na obniżenie kwasowości przypadającej na 1/ centra kwasowe słabe : od 47 % /katalizator 2/ do 80 % /katalizator 4/; 2/ centra kwasowe średniej mocy : od 60 % /katalizatory 1 i 3/ do 74 % /katalizator 4/ i 3/ centra kwasowe silne : od 51 % /katalizator 3/ do 83 % /katalizator 4/ tablica 32 i rys.49. Proces dezaktywacji powoduje również obniżenie kwasowości centrów kwasowych Brønsteda i Lewisa.

Zmiany kwasowości katalizatorów w przeliczeniu na jednostkę powierzchni spowodowane ich dezaktywacją zależą od rodzaju katalizatora /tablica 34/. W przypadku katalizatorów 1 i Super D obserwuje się równomierne zmniejszenie kwasowości w całym badanym zakresie. Proces dezaktywacji katalizatorów 2 i 5 powoduje zwiększenie kwasowości w przeliczeniu na jednostkę powierzchni,

T a b l i c a 34

Zmiany kwasowości katalizatorów spowodowane ich dezaktywnością /mol/m²/

Próby	Zmiany kwasowości prób na skutek ich dezaktywacji o wartości :									
	centra kwasowe słabe /452-573 K/ /mol/m ² ·10 ⁻⁶	%	centra kwasowe średnie /573-723 K/ /mol/m ² ·10 ⁻⁶	%	centra kwasowe silne /723-823 K/ /mol/m ² ·10 ⁻⁶	%	kwasowość całko- wita /452-823 K/ /mol/m ² ·10 ⁻⁶			
kat. 1	-0,060	22 x/	-0,125	18 x/	-0,109	23 x/	-0,172	10	x/	
kat. 2	0,116	79	0,319	97	0,061	15	0,299	30		
kat. 3	0,042	20	-0,018	3 x/	0,060	19	0,081	6		
kat. 4	0,124	39	-0,177	23 x/	-0,208	47 x/	-0,513	33	x/	
kat. 5	0,380	92	0,291	15	0,281	30	1,032	32		
Super D	-0,123	33 x/	-0,563	46 x/	-0,561	56 x/	-1,260	48	x/	

x/ obniżenie kwasowości; w pozostałych przypadkach zwiększenie kwasowości.

w największym stopniu w zakresie centrów kwasowych słabych i średnich. Najmniejsze zmiany obserwuje się w przypadku katalizatora 3.

Największą kwasowością na jednostkę masy po procesie dezaktywacji charakteryzował się katalizator 1_D / $0,321 \text{ mol/kg/}$, zaś w przeliczeniu na jednostkę powierzchni - katalizator 5_D / $4,271 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2/$.

Wyniki analizy struktury porowatej wskazują, że proces dezaktywacji katalizatorów powoduje obniżenie ich objętości całkowitej, głównie na skutek obniżenia objętości przypadającej na mezo- i mikropory /tablica 33, rys. 50/.

Zmiany w rozkładzie mezoporów dla katalizatorów od 1 do 5 polegają na obniżeniu objętości przypadającej na pory o promieniu od 1,5 do 30 nm i na niewielkim wzroście objętości w zakresie od 5,0 do 10,0 nm. Najmniejsze zmiany struktury porowatej spowodowane procesem dezaktywacji obserwowane są w przypadku katalizatora Super D / $\bar{r}_{\text{mez}} = 9,2 \text{ nm}$ $\bar{r}_{\text{mez}_D} = 10,3 \text{ nm/}$.

Podobnie jak i przed dezaktywacją około 60 % objętości katalizatora Super D_D przypada na pory o promieniu od 10,0 do 7500,0 nm.

Z przebiegu izoterm adsorpcyjnej i desorpcyjnej par benzenu /rys. 51/ dla katalizatora Super D_D /brak pętli histerezy/ wynika, iż katalizator ten charakteryzuje się strukturą porowatą otwartą bez przewężeń. Katalizatory od 1_D do 5_D posiadają strukturę, w której występują pory butelkowe. Obecność ich nasuwa przypuszczenie, że tylko pewna część tej struktury może wziąć udział w procesie katalitycznym. Spośród tych katalizatorów najbardziej pożądaną teksturę posiada katalizator 1_D , gdyż w jego przypadku obserwuje się stosunkowo wąską pętlę histerezy oraz brak porów

butelkowych o promieniu powyżej 7,5 nm. Z przebiegu izotermy adsorpcyjnej i desorpcyjnej dla katalizatorów 4_D i 5_D /które tworzą bardzo długą i szeroką pętlę histerezy/ wynika duża niejednorodność struktury porowatej. W strukturze tej przeważają pory butelkowe z dużymi przewężeniami, gdzie promień szerszej części butelki jest większy od średnicy szyjki butelki.

6.3. Własności krakujące katalizatorów zeolitowych

Otrzymane katalizatory po procesie dezaktywacji poddano dalszym badaniom mającym na celu określenie ich aktywności w reakcji krakingu frakcji oleju napędowego o zakresie wrzenia 493-603 K i $d = 0,840 \text{ kg/dm}^3$. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tablicy 35.

Najsilniejszymi własnościami krakującymi /najmniejsza wydajność pozostałości w przeliczeniu na surowiec - $\frac{P}{S} \% \text{ obj.}$ / charakteryzowały się katalizatory 1_D oraz Super D_D . Wykazywały one również największą selektywność w stosunku do benzyn /wydajność benzyny w przeliczeniu na surowiec $\frac{B}{S} \% \text{ obj.} = 36,9 \% \text{ dla kat. } 1_D$ i $34,3 \% \text{ dla katalizatora Super } D/$. Katalizatory te ulegały umiarkowanemu zakoksoванию, przy czym stwierdzono większą ilość węglowodorów C_3H_6 i C_4H_8 w składzie gazu otrzymanego na kat. 1_D .

Spśród katalizatorów preparowanych na bazie zeolitu Y najniższymi własnościami krakującymi i selektywnością do benzyn charakteryzował się katalizator 2. Ponadto katalizator ten ulegał najsilniejszemu zakoksoванию.

Otrzymane wyniki wskazują również na duży wpływ rodzaju matrycy na aktywność otrzymanych katalizatorów. Katalizator 5_D zawierający matrycę otrzymaną z sizolu w porównaniu do katalizatora 1_D , którego matrycę otrzymano ze szkła wodnego, jest znacznie

mniej aktywny. Jego własności krakujące są niższe aż o 35 %, a selektywność w kierunku benzyn o 19 %, poza tym daje on znacznie mniejszą ilość gazu i koksu osadzonego na katalizatorze. Duże różnice obserwuje się również w składzie gazu krakingowego.

W składzie gazu otrzymanego na katalizatorze 5_D obserwuje się nieco większą wydajność wodoru i znacznie większą /o 18 %/ wydajność węglowodorów C₅ i powyżej C₅, większą też o 6 % zawartość frakcji propylenowo-butylenowej. Niższa o 10 % wydajność izobutanu świadczy o mniejszej aktywności katalizatora 5_D w reakcji przenoszenia wodoru. Różnice w aktywności katalizatorów 1_D i 5_D spowodowane są między innymi większą zawartością sodu w katalizatorze 5_D /o 0,4 %/.

Również niższą aktywnością, od katalizatorów 1_D-3_D /27b zeolit Y/, charakteryzuje się katalizator 4_D /27b ZSM-5/. Jego własności krakujące są mniejsze średnio o 10 %, a selektywność w stosunku do benzyn o 13 %. Katalizator 4_D daje stosunkowo dużą ilość gazu przy małym zakoksovaniu katalizatora. W składzie gazu obserwuje się większą wydajność frakcji propylenowo-butylenowej a mniejszą izobutanu.

Znacznie niższa aktywność katalizatora 4_D, w porównaniu do katalizatorów zawierających zeolit Y /kat. 1_D, 2_D, 3_D/, wynika z własności samych zeolitów, które różnią się między sobą nie tylko aktywnością ale i selektywnością działania. Zeolit Y charakteryzuje się szerokoporowatą strukturą dostępną zarówno dla aromatycznych węglowodorów jak i dla węglowodorów parafinowych. Poprzez pory fojazytu może dyfundować nawet heksaetylobenzen. Stąd zjawisko strukturalnej selektywności ma miejsce tylko w przypadku bardzo dużych cząstek reagentów. Struktura katalizatora ZSM-5 stwarza

sytuację zupełnie inną. Zeolit ZSM-5 już w przypadku węglowodorów C_7 różnicuje katalitycznie cząsteczki ze względu na ich kształt, preferując przemiany izomeru o mniejszej średnicy kinetycznej. Zeolit ZSM-5 stwarza tym cząsteczkom lepsze warunki dostępności do miejsc katalitycznie czynnych /w tym do porów o specyficznym kształcie i własnościach/.

Wprowadzenie zeolitu H-ZSM-5 do matrycy 27b nieznacznie poprawia własności krakujące matrycy /o 12 %/ i jej selektywność do benzyn /o 2 %/. Przy zbliżonym zakoksowaniu katalizator 4_D daje o 36 % obj. większą wydajność gazu, który jest uboższy w wodór i węglowodory C_5 i C_5^+ a bogatszy we frakcję propylenowo-butylenową / o 6 % mas./.

Ogólnie można stwierdzić, iż zeolit H-ZSM-5 nie powoduje istotnej poprawy aktywności matrycy w kierunku tworzenia benzyny. Katalizator zawierający zeolit Y w formie MZR,H-Y wykazuje prawie dwukrotnie wyższą aktywność aniżeli katalizator zawierający zeolit ZSM-5 i jest równorzędny w stosunku do katalizatora Super D pracującego w instalacji przemysłowej.

Aktywność wybranych katalizatorów badana była również metodą UOP. Wyniki oznaczeń aktywności zestawiono w tablicy 36, a skład grupowy benzyn wydzielonych z ciekłych produktów krakingu przedstawiono w tablicy 37.

Spośród badanych katalizatorów najsilniejsze własności krakujące oraz selektywność do benzyn wykazują katalizatory /27b MZR,H-Y/ $_D$ i Super D_D . Charakteryzują się one również najwyższą konwersją procentową /odpowiednio 24,1 i 23,5 % mas./ i względną aktywnością objętościową /1,07 i 1,0/; przy czym aktywność katalizatora /27b MZR,H-Y/ $_D$ nieznacznie przewyższa aktywność

przemysłowego katalizatora Super D_D. Uwidoczniono jest to również w nieco większej wydajności gazu i koksu osadzonego na katalizatorze. W składzie gazu krakingowego otrzymanego na katalizatorze Super D_D obserwuje się mniejszą zawartość frakcji propylenowo-butylenowej /o 3 % mas./ i węglowodorów do C₂, a większą - izobutanu.

Katalizatory różniące się między sobą jedynie rodzajem matrycy wg malejącej : konwersji procentowej, zdolności krakujących, względnej aktywności objętościowej można uszeregować następująco

$$/27b \text{ MZR, H-Y/D} > /15c \text{ MZR, H-Y/D} > /15b \text{ MZR, H-Y/D} > \\ > /15a \text{ z HNO}_3 \text{ MZR, H-Y/D} > /D \text{ MZR, H-Y/D}$$

Po uwzględnieniu gęstości nasypowych prób stwierdzono, że największą aktywnością masową charakteryzuje się katalizator /15c MZR, H-Y/D, zaś najmniejszą / D MZR, H-Y/D.

Największy udział frakcji propylenowo-butylenowej obserwuje się w gazie krakingowym otrzymanym na katalizatorze /15b MZR, H-Y/D.

Katalizator /27b H-ZSM-5/D w porównaniu z innymi katalizatorami zawierającymi matrycę 27b oraz w porównaniu z samą matrycą wykazuje bardzo niską aktywność. Nie stwierdza się natomiast istotnych różnic w składzie gazu krakingowego.

Na uwagę zasługuje fakt, że wszystkie spreparowane katalizatory /z wyjątkiem D MZR, H-Y/ w porównaniu do katalizatora Super D_D charakteryzują się wyższą aktywnością masową.

Otrzymane podczas testowania katalizatorów /metodą UOP/ benzyny poddano analizie w kierunku określenia ich składu grupowego. Wyniki oznaczeń zamieszczone w tablicy 37 wskazują na ich aromatyczno-nienasycony charakter, świadczący o ich wysokich liczbach oktanowych.

7. Związek między kwasowością, aktywnością

i strukturą porowatą katalizatorów zeolitowych

Spśród katalizatorów zawierających zeolit MZR,H-Y katalizatory /27a Z/D, /27b Z/D, /27a z HNO₃ Z/D charakteryzują się tym, iż gross objętości przypada na pory o promieniu od 1,5 do 10,0 nm. Zbliżone są także ich średnie promienie porów oraz średnie promienie mezoporów $\bar{r}_c = 3,8 - 5,5$ nm $\bar{r}_{mez} = 3,7 - 4,6$ nm /Tablica 20 i 22/. Z przebiegu izotermy adsorpcji i desorpcji par benzenu wynika /obecność pętli histerezy/, iż w teksturze katalizatorów /27a Z/D i /27a z HNO₃ Z/D występują pory butelkowe w całym badanym zakresie od $\bar{r} = 1,5$ nm do $r = 100,0$ nm; przy czym średni promień przewężenia jest szerszy niż 1/2 promienia szerszej części poru. W przypadku katalizatora /27b Z/D obecność porów butelkowych stwierdza się tylko do $\bar{r} = 8,5$ nm. /rys.52/.

Ze względu na zbliżoną strukturę porowatą katalizatorów /27a Z/D i /27a z HNO₃ Z/D wyższą o 5,9 % /tablica 26/ selektywność w kierunku benzyn obserwowaną dla katalizatora /27a Z/D można wiązać z większą kwasowością przypadającą na centra kwasowe o średniej mocy o 0,07 mol/kg /tablica 21/. Obserwowane natomiast większe zakoksowanie katalizatora /27a z HNO₃ Z/D wynika z większej kwasowości centrów kwasowych silnych / o 0,020 mol/kg/.

Katalizatory /27a Z/D, /27b Z/D różnią się istotnie między sobą kształtem izotermy adsorpcyjnej i desorpcyjnej. Natomiast $\bar{r}_c$, $\bar{r}_{mez}$, rozkłady objętości i powierzchni porów oraz kwasowości przypadające na centra kwasowe o średniej mocy są do siebie zbliżone. Większa selektywność w stosunku do benzyny obserwowana dla katalizatorów /27b Z/D wynika więc z lepszej dostępności jego struktury dla cząstek reagującego surowca /węższa i krótsza

pętla histerezy/. Również i w tym przypadku większa kwasowość katalizatora /27b Z/D w zakresie centrów kwasowych silnych związana jest z większą wydajnością gazu i większym zakoksovaniem katalizatora.

Jak wynika z tablicy 26 najmniejszą selektywność w kierunku benzyn wykazywał katalizator /27c Z/D. Selektywność jego niewiele różniła się od selektywności samej matrycy. $\frac{B}{S}_{/27c Z/D} = 16,5 \%$
 $\frac{B}{S}_{27c} = 15,3 \%$. Katalizator ten w porównaniu do katalizatora /27a z HNO₃ Z/D charakteryzuje się zbliżoną kwasowością centrów kwasowych o średniej mocy i większą objętością porów powyżej 10,0 nm. Jednak z kształtu izoterm wynika, iż katalizator /27c Z/D ma strukturę bardziej zamkniętą charakteryzującą się obecnością głównie porów butelkowych, w których promień poru jest większy od średnicy przewężenia poru. Tak więc duża niejednorodność struktury w przypadku katalizatora /27c Z/D uniemożliwiająca najwidoczniej dostęp cząsteczek surowca do centrów aktywnych katalizatora jest przyczyną jego niskiej selektywności.

Do podobnych wniosków dochodzi się porównując strukturę porowatą, kwasowość i aktywność katalizatorów /15a Z/D, /15b Z/D. Katalizatory te posiadają zbliżoną kwasowość w zakresie centrów kwasowych średnich i silnych. Tekstura katalizatora /15a Z/D charakteryzuje się znacznie większą objętością porów o promieniu od 10,0 do 100,0 nm / o $0,534 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ / oraz większym średnim promieniem porów /o 5 nm/ i większym promieniu mezoporów /o 7 nm/. Mimo to jego selektywność do benzyn jest nieco niższa od selektywności katalizatora /15b Z/D. Wydaje się, że przyczyną tego jest większa niejednorodność struktury obserwowana w przypadku katalizatora /15a Z/D ponieważ :

dla katalizatora /15a Z/_D $\bar{r}'_k > 2 r''_k$

dla katalizatora /15b Z/_D $\bar{r}'_k = 2 r''_k$

gdzie : r'_k = promień poru

r''_k = promień przewężenia poru

Katalizatory 1_D, 2_D, 3_D o średnich promieniach porów odpowiednio : 3,2; 3,7; 3,9 nm wg rosnącej kwasowości w zakresie centrów kwasowych o średniej mocy można uszeregować następująco :

$$2_D < 3_D < 1_D$$

Wszystkie one charakteryzują się tym, iż gross objętości przypada na pory o promieniu do 10,0 nm. Z przebiegu izotermy adsorpcji i desorpcji wynika, iż katalizator 1_D w porównaniu z katalizatorami 2_D i 3_D charakteryzuje się teksturą, w której obserwuje się obecność porów butelkowych do $\bar{r} = 7,5$ nm podczas gdy w katalizatorach 2_D i 3_D pory butelkowe występują do $\bar{r} = 13$ nm. Węższa pętla histerezy obserwowana dla katalizatora 1_D w porównaniu z katalizatorami 2_D i 3_D świadczy o mniejszych różnicach między r'_k a r''_k . Tak więc wysoka selektywność w stosunku do benzyn oraz duże zdolności krakujące obserwowane w przypadku katalizatora 1_D spowodowane są jego większą kwasowością w zakresie centrów kwasowych o średniej mocy jak i bardziej pożądaną strukturą porowatą. Niska kwasowość Lewisa i Brönsteda tych katalizatorów /oznaczane za pomocą pirydyny/ nie pozwala na uwzględnienie wpływu rodzaju kwasowości na aktywność katalizatorów.

Niska aktywność katalizatora 5_D związana jest z jego nieodpowiednią strukturą porowatą /kwasowość katalizatora 5_D porównywalna z Super D_D/. Mimo, że $\bar{r}_c$ katalizatora 5_D jest 2 x większy od $\bar{r}_c$

katalizatora Super D_D, to jednak duża niejednorodność struktury porowatej uniemożliwia dostęp cząsteczkom surowca do centrów aktywnych katalizatora.

Na podstawie danych zamieszczonych w tablicy 35 stwierdzono, że katalizator 1_D dorównuje swą aktywności katalizatorowi przemysłowemu Super D_D. Wyniki oznaczeń kwasowości /tablica 32/ i struktury porowatej /tablica 33/ wskazują, iż katalizatory te różnią się znacznie między sobą kwasowością i strukturą porowatą. Katalizator Super D_D w porównaniu do katalizatora 1_D charakteryzuje się niższą kwasowością całkowitą oraz niższą kwasowością w zakresie centrów tak słabych i średnich jak i silnych. Większa różnica między kwasowością całkowitą /ozn. NH₃/ a sumą kwasowości Lewisa i Brønsteda /ozn. pirydyną/ dla katalizatora 1_D świadczy o obecności w nim większej ilości centrów kwasowych o mocy, która jest niewystarczająca do związania słabszej zasady, jaką jest pirydyna /w porównaniu z NH₃/ . W przypadku katalizatora Super D_D 30 % objętości całkowitej przypada na pory o promieniu od 10,0 do 33,3 nm, podczas gdy katalizator 1_D nie posiada praktycznie porów o tym promieniu. Objętości makroporów dla katalizatora Super D_D i 1_D są do siebie zbliżone. Z przebiegu izoterm adsorpcji i desorpcji par benzenu wynika, iż katalizator Super D_D w całym zakresie promieni posiada strukturę otwartą /brak pętli histerezy/. Katalizator 1_D charakteryzuje się strukturą, w której obserwuje się obecność porów butelkowych dla porów o promieniu do 7,5 nm. Powyżej tej wartości jego struktura jest otwarta.

Tak więc w przypadku tych dwóch katalizatorów nie można znaleźć jednoznacznej zależności między kwasowością, strukturą porowatą a aktywnością. Wydaje się, że wysoka aktywność katalizatora Super D_D mimo niższej jego kwasowości całkowitej spowodowana jest między innymi jego lepszą teksturą.

Na podstawie powyższych spostrzeżeń można stwierdzić, że w przypadku katalizatorów o zbliżonej strukturze porowatej, kwasowość w zakresie centrów kwasowych o średniej mocy dobrze koreluje z ich selektywnością w kierunku benzyn. Większa kwasowość katalizatorów przypadająca na centra kwasowe silne sprzyja powstawaniu większej ilości gazu krakingowego oraz silniejszemu ich zakoksowaniu.

Zależności tych nie obserwuje się w przypadku katalizatorów różniących się między sobą strukturą porowatą.

Rozpatrując strukturę porowatą katalizatora należy zwrócić uwagę na to, że parametry takie jak : średni promień porów, średni promień mezoporów, rozkład objętości porów i rozkład powierzchni porów z katalitycznego punktu widzenia są niewystarczające do scharakteryzowania tekstury katalizatora. Katalizatory o zbliżonych wyżej wymienionych parametrach mogą bardzo istotnie różnić się między sobą średnicami i długościami przewężeń w porach wszystkich typów oraz częstotliwością ich występowania, sposobem wzajemnych powiązań między porami i współczynnikiem ich krętości /labiryntowości/, które decydują o dostępności powierzchni wewnętrznej katalizatora dla cząstek surowca i o kinetyce procesu. Obecność porów butelkowych nasuwa przypuszczenie, że znaczna część powierzchni wewnętrznej katalizatora będzie wyłączona z procesu katalitycznego. Informacje uzyskiwane z przebiegu izoterm adsorpcyjnych i desorpcyjnych dotyczące obecności porów butelkowych mają charakter orientacyjny, dlatego też dla pełnej charakterystyki porowatej katalizatora celowe byłyby oznaczenia kinetyczne sorpcji.

8. Wpływ wstępnej hydrrorafinacji surowca
na aktywność katalizatorów zeolitowych

Wpływ wstępnej hydrrorafinacji surowca na aktywność katalizatorów przebadano poddając krakingowi destylat próżniowy /DP/ oraz jego hydrrorafinat /HDP/. Własności surowców przedstawiono w tablicy 5, zaś aktywność wybranych katalizatorów na tych surowcach w tablicy 38.

Otrzymane wyniki wskazują, że wstępna hydrrorafinacja surowca powoduje wzrost jego stopnia przereagowania od 9 do 17 % obj. Podczas krakingu HDP, w porównaniu do DP, uzyskuje się mniej produktu ciekłego, który zawiera jednak znacznie większą ilość benzyny. W efekcie obserwuje się zwiększenie wydajności benzyny w przeliczeniu na surowiec od 1,5 do 4,0 % obj. Wstępna hydrrorafinacja surowca prowadzi również do zmniejszenia stopnia zakoksowania katalizatorów i zwiększenia wydajności gazu krakingowego.

Powyższe stwierdzenia odnośnie wpływu procesu hydrrorafinacji na wydajność produktów krakingu katalitycznego zostały potwierdzone wynikami badań zamieszczonymi w tablicy 39./Aktywność katalizatorów przedstawionych w tablicy 38 badano po procesie dezaktywacji wg sposobu II, a w tablicy 39 wg sposobu VII/.

Na podstawie wyników badań zamieszczonych w tablicy 39, stwierdzono ponadto, że wstępna hydrrorafinacja surowca poddawanego krakingowi powoduje istotne zmiany w składzie gazu krakingowego. W gazie otrzymanym podczas krakingu HDP stwierdza się większą zawartość frakcji propylenowo-butylenowej a mniejszą węglowodorów do C_2 .

9. Kraking katalityczny komponentów grupowych
na katalizatorze Super D

Składniki grupowe : węglowodory parafinowo-naftenowe /PN/, węglowodory aromatyczne lekkie /AL/, średnie /AŚ/, ciężkie /AC/, żywice i asfalteny /Ż/, wydzielone z destylatu próżniowego /DP/ oraz jego hydrrorafinatu /HDP/ były przedmiotem badań mających na celu określenie wpływu rodzaju związków węglowodorowych zawartych w realnym surowcu oraz ilości siarki i azotu zasadowego w poszczególnych składnikach grupowych na wydajność produktów.

Zawartość siarki i azotu zasadowego w komponentach węglowodorowych przedstawiono w tablicy 40. Ze względu na swą konsystencję składniki grupowe, przed poddaniem ich procesowi krakingu katalitycznego, rozcieńczano frakcją hydrrorafinatu oleju napędowego o $t_w = 493-603 \text{ K}$ /HON/, której własności przedstawiono w tablicy 5. Sporządzone roztwory zawierające 44,5 % mas. składników grupowych w HON poddawano procesowi krakingu na katalizatorze Super D_D, a otrzymane wyniki zestawiono w tablicy 41.

Niezależnie od pochodzenia komponentów grupowych /z DP czy też HDP/, wg rosnących zdolności krakujących można je uszeregować następująco :

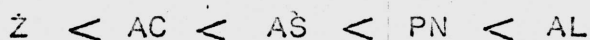
$$\text{Ż} < \text{AC} < \text{AŚ} < \text{AL} < \text{PN}$$

Uzyskiwana podczas krakingu HON wydajność pozostałości w stosunku do surowca wynosi 18,9 %. Wyliczona wydajność pozostałości w przeliczeniu na surowiec podczas krakingu roztworów zawierających 44,4 % mas. składników grupowych i 55,6 % mas. HON a pochodząca z przemiany 55,6 % mas. HON wynosi 10,5 % obj.

Z porównania wydajności pozostałości w stosunku do surowca otrzymanej podczas krakingu surowców zawierających 55,6 % HON i 44,4 % składników grupowych oraz wydajności pozostałości pochodzącej z przemiany tylko 55,6 % HON wynika, że :

1. Kraking węglowodorów parafinowo-naftenowych /wydzielonych z DP i HDP/ przebiega całkowicie z utworzeniem głównie gazu oraz ciekłych produktów, które mieszczą się w zakresie wrzenia benzyny.
2. Węglowodory aromatyczne lekkie /wydzielone z DP i HDP/ krakują prawie w tym samym stopniu co HON.
3. Węglowodory aromatyczne średnie i ciężkie wydzielone z DP reagują odpowiednio w 58 % i 40 % do benzyny gazu i koksu zaś wydzielone z HDP w około 55 % i 27 %.
4. Żywice wydzielone z DP, w warunkach prowadzenia doświadczenia, ulegają krakingowi w bardzo małym stopniu dając głównie produkty gazowe i koks. Żywice pochodzące z HDP nie tylko nie ulegają krakingowi, ale również obniżają zdolności krakujące HDP.

Z przytoczonych danych wynika również, że największą wydajność benzyny w stosunku do surowca otrzymuje się podczas krakingu katalitycznego węglowodorów aromatycznych lekkich. Komponenty węglowodorowe pod względem rosnącej wydajności benzyny bez względu na ich pochodzenie /z DP czy też z HDP/ można uszeregować następująco :



Mimo, że stopień przemiany węglowodorów PN jest większy niż AL, to jednak AL dają podczas krakingu katalitycznego większą

ilość benzyny. Węglowodory PN ulegają głębokiemu rozkładowi, co uwidocznione jest w dużej wydajności gazu a małej produktu ciekłego. Podczas przemiany węglowodorów alkilo-aromatycznych /AL/ krakingowi ulegają łańcuchy boczne /pierścienie aromatyczne w warunkach prowadzenia procesu nie ulegają rozkładowi/, a powstałe węglowodory aromatyczne bez lub z krótkim łańcuchem bocznym wchodzi w skład benzyny. Podczas krakingu katalitycznego węglowodorów AŚ uzyskuje się bardzo małą wydajność benzyny.

Obecność w surowcu AC, a szczególnie Z, powoduje blokowanie powierzchni katalizatora tak, że w efekcie wydajność benzyny jest niższa od wydajności, jaką uzyskuje się przy przemianie 55,6 % HON. /Porównanie wydajności benzyny w przeliczeniu na surowiec otrzymanej podczas krakingu surowców zawierających 55,6 % HON i 44,4 % AC i Z wydzielonych z DP i HDP z wyliczoną wydajnością benzyny pochodzącą z krakingu 55,6 % HON, która wynosi 25,2 % obj./. W przypadku krakingu AC w produktach reakcji stwierdzono znaczne ilości koksu oraz gazu. Nieoczekiwanie małe zakoksowanie katalizatora pracującego na surowcu zawierającym żywice, związane jest z dużym udziałem reakcji krakingu termicznego. /Po zakończonym eksperymencie obserwuje się oprócz koksu osadzonego na katalizatorze, duże zakoksowanie kwarcowych ścian reaktora powyżej i poniżej warstwy katalizatora/. Z analizy składu gazu wynika, iż podczas krakingu katalitycznego AC i Z /w porównaniu do PN, AL, AŚ/ powstaje gaz charakteryzujący się większą zawartością węglowodorów H_2 , C_1 , C_2 , a mniejszą węglowodorów C_4^+ . Najcięższy gaz otrzymuje się podczas przemiany surowca zawierającego węglowodory PN a największą ilość frakcji C_3 i C_4 podczas krakingu surowca zawierającego węglowodory AL

Proces hydrrorafinacji surowca powoduje obniżenie zawartości siarki, azotu zasadowego we wszystkich grupach węglowodorowych zawartych w surowcu /tablica 33/. Mniejsza zawartość siarki i azotu zasadowego w węglowodorach PN, AL, AŚ pochodzących zHDP nie wpływa istotnie na stopień przereagowania surowca oraz zawartość koksu. Obserwuje się natomiast wzrost wydajności benzyny o 2-3 % obj. W składzie gazu otrzymanego podczas krakingu surowca zawierającego PN,AL pochodzące z HDP /w porównaniu z składem gazu otrzymanego podczas przemiany surowca zawierającego PN i AL wydzielone z DP/ stwierdza się mniejszą wydajność C_4^+ , natomiast większą C_3, C_4 i $C_3^=$, $C_4^=$; zawartość węglowodorów C_1 , C_2 oraz wodoru nie ulega istotnym zmianom. Inne zależności obserwuje się podczas krakingu katalitycznego surowców zawierających węglowodory AC i Ż. Mniejsza zawartość siarki i azotu zasadowego w surowcu zawierającym AC i Ż pochodzące HDP nie znajduje swojego odzwierciedlenia w większej wydajności benzyny, a na odwrót wydajność benzyny jest mniejsza, mniejszy jest również stopień przereagowania surowca /w porównaniu z krakingiem węglowodorów AS i Ż wydzielonych z DP/. Nie obserwuje się natomiast istotnych różnic w składzie gazu krakingowego. Zachowania takiego nie należy wiązać z zawartością siarki czy azotu zasadowego a z faktem, że węglowodory AC i Ż /które ulegają w znacznym stopniu krakingowi termicznemu/ pochodzące z HDP są bardziej odporne na przemiany, gdyż te struktury, które ewentualnie uległy by łatwiej krakingowi, zostały już rozłożone podczas procesu hydrrorafinacji surowca.

Należy jednak pamiętać o tym, że, mimo iż AC i Ż wydzielone z HDP w porównaniu z AC i Ż otrzymywanymi z DP są związkami bardziej niepożądanymi w surowcu poddawany krakingowi, to jednak ilość ich w HDP jest znacznie mniejsza niż w DP.

10. Wnioski

1. Badania wykazały, że matryce glinokrzemianowe otrzymywane wg jednoetapowego sposobu strącania, w porównaniu do matryc otrzymywanych wg dwuetapowego sposobu strącania, charakteryzują się mniejszą powierzchnią właściwą oraz większą zawartością sodu, która rzutuje na ich niższą kwasowość. Matryce preparowane wg dwuetapowego sposobu strącania posiadają większą objętość przypadającą na mikropory i pory przejściowe w zakresie od 1,5 do 3,0 nm. Ich średnie promienie porów oraz średnie promienie mezoporów są mniejsze niż dla odpowiednich prób otrzymywanych w sposób jednoetapowy.
2. Wprowadzenie zeolitu do hydrożelu glinokrzemianowego a następnie obróbka termiczna powoduje wzrost kwasowości całkowitej prób, spowodowany w większości przypadków głównie wzrostem kwasowości przypadającej na centra kwasowe silne. Ponadto wprowadzenie zeolitu sprzyja powstawaniu struktur o większym średnim promieniu porów. Częstki zeolitu z jednej strony nie pozwalają globulom hydrożelu glinokrzemianowego na ścisłe upakowanie, z drugiej strony poddawane są działaniu pary wodnej wydzielającej się z zeolitu w wysokich temperaturach.
3. Stwierdzono, że w wyniku obróbki termicznej hydrożelu glinokrzemianowego polegającej na szybkim suszeniu i kalcytacji uzyskuje się matryce i katalizatory o strukturze porowatej charakteryzującej się większym średnim promieniem porów aniżeli ma to miejsce w przypadku obróbki termicznej

polegającej na wstępnym suszeniu a następnie kalcynacji.

Zjawisko to należy przypisać większemu stężeniu pary wodnej w temperaturze powyżej 400 K w pierwszym sposobie obróbki termicznej.

4. Strącanie hydrożelu glinokrzemianowego przy stałej wartości pH powoduje powstawanie matryc i katalizatorów zeolitowych o większej kwasowości. Próby otrzymywane przy stałej wartości pH środowiska w większości przypadków charakteryzują się znacznie większą objętością przypadającą na pory o promieniu od 10,0 do 100,0 nm, oraz większym średnim promieniem porów.
5. Rodzaj czynnika strącającego nie wpływa na podstawowe własności fizykochemiczne otrzymywanych prób takie jak powierzchnia właściwa i gęstość nasypowa, zmienia natomiast własności kwasowe matryc i katalizatorów. Zastosowanie jako czynnika strącającego HNO_3 w odróżnieniu od HCl powoduje zwiększenie kwasowości całkowitej prób oraz niewielkie zmiany w rozkładzie siły centrów kwasowych w kierunku zwiększenia kwasowości głównie w zakresie centrów kwasowych o średniej mocy.
6. Zmiana składu chemicznego matrycy spowodowana wzrostem zawartości tlenku glinu z 25 % do 45 % powoduje zwiększenie kwasowości głównie w zakresie centrów kwasowych o średniej mocy, oraz niewielkie zwiększenie średniego promienia porów.
7. Stwierdzono, że warunki wysokotemperaturowej obróbki katalizatorów w obecności pary wodnej: temperatura 1023 K, czas 17 godzin, szybkość objętościowa podawania wody $0,1 \text{ h}^{-1}$ dobrze korelują ze starzeniem katalizatora w warunkach przemysłowych.

8. Stwierdzono, iż proces dezaktywacji matryc i katalizatorów zeolitowych powoduje :

- obniżenie powierzchni właściwej i objętości całkowitej porów, głównie na skutek obniżenia objętości przypadającej na pory poniżej 5 nm.
- obniżenie kwasowości całkowitej, głównie w zakresie centrów kwasowych silnych i średniej mocy.

Obserwowane zmiany własności fizykochemicznych katalizatorów zeolitowych są nieco mniejsze aniżeli amorficznych glinokrzemianów.

Najmniejsze zmiany powierzchni właściwej oraz średniego promienia porów obserwowane są dla matrycy i katalizatora zawierającego zwiększoną ilość tlenku glinu 45 % Al_2O_3 .

9. Stwierdzono, że amorficzne glinokrzemiany otrzymane ze szkła wodnego i glinianu sodowego są lepszymi matrycami katalizatorów zeolitowych niż glinokrzemiany preparowane z sizolu i roztworu soli glinu.

10. Spośród spreparowanych matryc glinokrzemianowych za optymalną uznano matrycę 27b, na bazie której otrzymano katalizator o własnościach katalitycznych porównywalnych z katalizatorem przemysłowym Super D.

11. Stwierdzono, że katalizator zawierający zeolit H-ZSM-5 charakteryzuje się aktywnością zbliżoną do aktywności matrycy. Katalizatory zawierające zeolit Y wykazują prawie dwukrotnie

wyższą aktywność niż katalizator zawierający zeolit H-ZSM-5. Wydaje się, że przyczyną tego jest występowanie w przypadku zeolitu ZSM-5 strukturalnej selektywności w stosunku do cząstek o mniejszej średnicy kinetycznej aniżeli w przypadku zeolitu Y.

12. Badania wykazały, że wstępna hydorr rafinacja surowca wpływa na wzrost jego stopnia przereagowania i zwiększenie wydajności benzyny oraz na zmniejszenie ilości koksu osadzonego na katalizatorze. W składzie gazu otrzymanego podczas krakingu surowca oczyszczonego obserwuje się większą wydajność frakcji propylenowo-butylenowej a mniejszą produktów o niższym ciężarze cząsteczkowym.
13. W oparciu o wyniki badań nad krakingiem katalitycznym składników grupowych stwierdzono, że :
 - a/ Kraking katalityczny węglowodorów parafinowo-naftenowych przebiega całkowi cie z utworzeniem gównie gazu oraz ciekłych produktów, które mieszczą się w zakresie wrzenia benzyny.
 - b/ Największą wydajność benzyny w przeliczeniu na surowiec otrzymuje się podczas krakingu katalitycznego jednopierścieniowych węglowodorów alkiloaromatycznych.
 - c/ Skondensowane węglowodory aromatyczne oraz żywice pochodzące z surowca hydorr afinowanego, mimo mniejszej zawartości siarki i azotu zasadowego, ulegają krakingowi katalitycznemu znacznie trudniej oraz dają mniejszą wydajność benzyny niż skondensowane węglowodory aromatyczne i żywice wydzielone z surowca niehydorr afinowanego.

11. SPIS LITERATUREY

1. Stromont D.H., Oil Gas J., 63, nr 14, 104 /1968/.
2. Dorogočinskij A.Z., Chadžiev S.N., Breščenko E.M., Gajrbekova S.M., Primenenie ceolitov v katalize. Izd.Nauka, Novosibirsk 1977, s. 55.
3. Jaworski B., Specjał Z., Szeląg Z., Specjał W., Przemysł Chemiczny 51, nr 3, 131 /1972/.
4. Gajbrekov T.M., Žavoronkov M.N., Dorogočinskij A.Z., Neftepererabotka i Neftechimija, nr 3, 3 /1977/.
5. Pat. USA 3257310
6. Gošovienko A.M., Nemečenko S.A., Romankova I.K., Svetozarova O.I., Fedosejeva V.I., Technologija Nefti, Trudy Grozn. Neft. Nauč.-Issled. Inst., Groznyj 1975, nr XXIX, 216.
7. Hydrocarbon Process., 47, nr 3, 119 /1968/.
8. Oil Gas J., 65, nr 30, 97 /1967/.
9. Pančenkov G.M., Žorov Ju.M., Kinetika i Neftechimija Moskva 1962.
10. Nace D.M., Voltz S.E., Weekman V.K., Jr., Prepr.Div. Petrol.Chem.Am.Chem.Soc., 16, nr 1, 81 /1971/.
11. Voltz S.E., Nace D.M., Weekman V.W., Jr., Prepr.Div. Petrol.Chem.Am.Chem.Soc., 16, nr 1, 96 /1971/.
12. Gross B., Nace D.M., Voltz S.E., Ind.Eng. Chem., Process Des. Develop., 13, nr 3, 199 /1974/.
13. John T.M., Wojciechowski B.W., J.Catalysis, 37, nr 2, 240 /1975/.
14. Suchanov V.P., Katalitičeskiye procesy v neftepererabotke, Moskva "Chimija" 1979.
15. Jacob S.M., Gross B., Voltz S.E., Weckman V.W., Jr., AIChE Journal 22, nr 4, 701 /1976/.
16. Germain J.E., Katalitičeskiye prevrašćenija uglevodorov, Izd.Mir., Moskva 1972.

17. Weitkamp J., Erdöl und Kohle, 31, nr 1, 13 /1978/.
18. Scherzer J., Ritter E., Ind.Eng.Chem., Prod.Res. Develop., 13, nr 3, 219 /1978/.
19. Schulz H., Geertsema A., Erdöl und Kohle 30, nr 7, 313 /1977/.
20. Chadžijev C.N., Agabalian L.G., Ziuba B.I., Katalitičeskije svojstva ceolitov, I-ja Vsesojuznaja konferencija "Primenenie ceolitov v katalize", Novosibirsk 1976.
21. Ivanova T.M., Romanovskij B.V., Topčijeva K.V., Neftechimija tom XII, nr 5, 655 /1973/.
22. Gates B.C., Katzer J.R., Schuit G.C.A., Chimija katalitičeskich procesov, Izd.Mir, Moskva 1981.
23. Magee J.S., SCS Symp. ser. 40, 650 /1977/.
24. Pat. USA 3459679 /1969/
25. Pat. USA 3755141
26. Pat. USA 3210267
27. Yen J.J., Wojciechowski B.W., Can.J.Chem.Eng., 57, nr 3, 292 /1979/.
28. Oblad A.G., Oil Gas J., 70, nr 13, 84 /1972/.
29. Varžamov V.I., Kamarov V.S., Vešči AN BSSR, nr 6,8 /1975/.
30. Sznajder J., Berak J.M., Przemysł Chemiczny, 54, nr 6, 331 /1975/.
31. Rabo J.A., Chimija ceolitov i kataliz na ceolitach, Izd.Mir., Moskva 1980.
32. Muchlienov I.P., Technologija katalizatorov, Izd.Chimija, Leningradskije otdielenije 1974.
33. Haučnyje osnovy podbora i proizvodstva katalizatorov, Novosibirsk, 1964.
34. Sznajder J., Czerwińska B., Jaworska I., Wiadomości Chemiczne, 16, 449 /1969/.
35. Pat. PRL 76550 /1975/
36. Pat. Jap. 8446 /1972/
37. Pat. ZSRR 740272 /1980/
38. Pat. USA 3974099 /1975/
39. Pat. USA 3393147 /1968/
40. Pat. USA 3496116 /1970/

41. Perri J.B., J.Catalysis, 41, nr 2, 227 /1976/.
42. Syrejev V.R., Arutiunov K.M., Solikojca V.J., Ž.prikl. Chim., 4, 769 /1973/.
43. Sznajder J., Petrykowska I., Czerwińska B., Przemysł Chemiczny 47, nr 12, 733 /1968/.
44. Pat. Francja 2079872 /1971/
45. Pat. USA 3634332 /1972/
46. Pat. USA 3923691 /1974/
47. Pat. USA 3923692 /1974/
48. Pauá F., Zirua I., Wetther E., Ši R. Russcu, Petrol si Gaze, 22, nr 8, 494 /1971/.
49. Parasiewicz-Kaczmarek J., Zeszyty Naukowe U.J. - Prace chemiczne, zeszyt 16, 235 /1971/.
50. Pat. USA 3502595 /1970/
51. Van Hoof J.H.C., NATO Adv.Study Inst.Ser. Ser E 39 /1980/ /Chem.Chem.Eng.Catal.Processes/.
52. Ždanov S.P., Chvoščev S.S., Samulevič N.N., Syntetičnyje ceolity, Izd.Chimija, Moskva 1981.
53. Breck D.W., Ceolitovyje molekularnyje sita, Izd.Mir., Moskva 1976.
54. Woszek B., Praca doktorska , Wrocław 1975.
55. Pat. USA 3140249
56. Pat. USA 314253
57. Rosołovskaja E.N., Topčijeva K.V., Vestn. Mosk.Un-ta, nr 3, 293 /1970/.
58. Topčijeva K.V., Vestn. Mosk. Un-ta, seria2, Chimija 18, nr 5 /1977/.
59. Niesmiejanova T.S., Mirskij J.V., Kaliko M.A., Boršaviev V.E., Botłochin J.Z., Kinetika i kataliz., tom XII, nr 2, 551 /1975/.
60. Zulfugarova Ł.Š., Džafarova E.M., Alieva Ł.A., Zulfugarov E.G., Issledov. v obl. nieorganičeskoj i fizičeskoj chimii, 39 /1977/.

61. Arey W.F., Oil Gas J., 68, nr 3, 64 /1970/.
62. Pat. USA 3717587 /1973/
63. Pat. ZSRR 392968 /1974/
64. Zgłoszenie patentowe PRL 204604 /1978/.
65. Weisz P.B., Schwartz A.B., Weekman V.W.Jr, 10 th World Petroleum Congress RP5 Bucharest 1979.
66. Letzsch W.S., Ritter R.E., Vaughan D.E.W., Oil Gas J., 74, nr 4, 130 /1976/.
67. Metody ispytaniaj aktivnosti katalizatorov Wyp. 4, Novosibirsk 1975, s.85.
68. Topčijeva K.V., Thoang Cho.Ši., Aktivnost i fizikochimičeskije svojstva vysokokremnistych ceolitov i ceolitsoderžaščich katalizatorov, Izd. Moskovskovo Universiteta 1976.
69. Topčijeva K.V., Primenenije ceolitov v katalize, Izd.Nauka, Novosibirsk 1977 s.21.
70. Koval'čuk Ľ.V., Tachtarova G.N., Topčijeva K.V., Vestn. Mosk. Un-ta, nr 2, 162 /1975/.
71. Semenova O.P., Kovalčuk Ľ.V., Tachtarova G.N., Topčijeva K.V., Vestn.Mosk.Un-ta. Ser.chimija T.18, nr 6, 656 /1977/.
72. Pat. USA 3391088 /1968/.
73. Pat. USA 3462377 /1969/.
74. Topčijeva K.V., Antipina T.V., Kinetika i Kataliz. 2, nr 6, 887 /1961/.
75. Kisielev A.V., Ľuk'janovič V.M., Nikitin Ju.S., i inni Kolloidn. ž., 31, 388 /1969/.
76. Čertov V.M., Zelencov V.I., Ukr.Chim. ž., 38, 996 /1972/.
77. Sardarły A.M., Jeriemienko A.M., Niejmark I.E., Ukrainskij Chimičeskij Žurnał 44, nr 10, 1039 /1978/.
78. Komarov V.S., Siniło M.F., Vešči Akademii Navuk BSSR. Seria chimičeskich navuk nr 1, 31 /1981/.
79. Komarov V.S., Kuznecova I.F., Dybnickaja I.B., Vešči Akademii Navuk BSSR nr 1, 9 /1974/.

80. Komarov V.S., Dybnickaja I.B., Fiziko-chimičeskiye osnovy regulirovanija poristoj struktury adsorbentov i katalizatorov, Mińsk, Izd. Nauka i Technika 1981.
81. Zgłoszenie patentowe I.Ch.P. Warszawa 2n 336 /1978/.
82. Sarbarły A.M., Jeremienko A.M., Nejmark I.E., Kolloidnyj Žurnal tom XL, nr 1, 166 /1978/.
83. Łazarieva Ł.P., Rosołovskaja Je.N., Dorožko S.P., Topčijeva K.V. Vestn. Mosk. Un-ta. ser.2 Chimija, t. 21, nr 4, 324 /1980/.
84. Topčijeva K.V., Višnievskaja Ł.M., Cho Ši Thoang, Kinetika i Kataliz 4, nr 5, 1355 /1973/.
85. Tanabe K., Tverdyje kisłoty i osnovanija, Izd. Mir, Moskva 1973, s.72.
86. Fiedorov R., Dudzik Z., Wiadomości Chemiczne 32, 309 /1978/.
87. Misako Ikemoto, Kazuo Tsutsumi, and Mirosshi Takanashi, Bull.Chem.Soc, Jap., 45, nr 5, 1330 /1972/.
88. Koval'čuk Ł.V., Tachmatova G.M., Topčijeva K.V., Neftechimija, T.XVII, nr 5, 725 /1977/.
89. Chudiev A.T., Daniłova N.A., Atakišieva O.G., Akademia Nauk Azerbaidžanskoj SSR, Sbornik Trudov. Vypusk VIII Baku 1977, s. 67.
90. Komarov V.S., Stepanova E.A., I-ja Vsesojuznaja Konferencija "Primenienije celolitov v katalize". Novosibirsk 1976 s.123.
91. Jacobs P.A., Carboniogenic activity of zeolites, Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam - Oxford - New York 1977.
92. Čchol' K.Ch., Kubasov A.A., Topčijeva K.V., Vestnik Moskovskovo Universiteta, seria 2, Chimija 18, nr 2, 146 /1977/.
93. Mage J.S., Blazek J.I., Pitter R.E., Oil Gas J., 71, nr 30, 48 /1973/.
94. Topčijeva K.V., Semenova O.P., Tachmarova G.N., Koval'čuk Ł.U., Neftechimija T.XVII, nr 5, 721 /1977/.
95. Mačinskaja M.E., Remizov V.G., Breščenko E.M., Kinetika i Kataliz, T.19, nr 3, 808 /1978/.

96. Remizov V.G., Mačinskaja M.E., Breščenko E.M.,
React.Kinet. Catal. Lett. 8, nr 1, 107 /1978/.
97. Kozlov N.S., Urbanovič I.I., Rusak M.F., Ul'trastabilnyje
ceolity, Izd.Minsk, "Nauka i Technika" 1979.
98. Wang I., Chen T.I., Chao K.J., Tsai T.G., J.Catalysis,
60, nr 1, 140 /1979/.
99. Mirskij J.V., Meged' H.F., Bereščenko E.M. i inni
Primenenije ceolitov v katalize, Izd. Nauka, Novosibirsk
1977 s. 42.
100. Topčijeva K.V., Tachmarova G.N., Leskina N.V.,
Neftechimija, T. XI, nr 2, 210 /1971/.
101. Šabazova L.Ch., Brieščienko E.M., Chadžijev C.N.,
Neftepererabotka i Neftechimija, nr 9, 9 /1975/.
102. Mačinskaja M.E., Remizov V.G., Breščenko E.M.,
Kinetika i Kataliz. T.XVI, nr 2, 523 /1975/.
103. Kuczyński W., Wojciechowska M., Roczniki Chemii Ann.Soc.
Chim. Polonorum 46, 941 /1973/.
104. Turkevich J., Ono Y., Adv. Catal., 20, 135 /1968/.
105. Ward J.W., J.Catalysis, 14, 365 /1969/.
106. Stiechun A.I., Bierg G.A., Sumskaja A.I., Neftepererabotka
i Neftechimija, nr 2, 2 /1974/.
107. Kajdas Cz., Wojdała T., Sikora Z., Chemik, nr 11-12,
349 /1976/.
108. Livšic R.S., Mielik - Achnazarov T.Ch., Stankievič V.A.,
Jerkin V.N., Katalitičeskije Processy Głubokoj pererabotki
nefti, Sbornik naučnych trudov, CNIITE neftechim. Moskva 1980.
109. Milstein D., Graven R.G., Streed C.W., Oil Gas J., 74, nr 29,
138 /1976/.
110. Chadžijev S.N., Romankova I.K., Gołovienko A.M. i inni,
Chimija i tehnologija topliv i masieł nr 10, 16 /1978/.
111. Agafanov A.V., Abajeva B.T., Anbrjejeva A.S. i inni,
Chimija i Technologija topliv i masieł nr 4, 25 /1959/.

112. Eastwood S.C., Plank C.J., Weisz P.B., Eighth World Petroleum Congress, Proceedings, Vol. 4, London 1971, s.245.
113. Muchlienov I.P., Pomierancieva V.M., Kataliz v kipjaščem słoje, Izd. Chimija, Leningradskije otdelenije 1978.
114. Innes W.B., Oil Gas.J., 12 /1956/.
115. Paryjczak T., Chromatografia gazowa w badaniach adsorpcji i katalizy, PWN Warszawa 1975 s.97.
116. PN-69/H-04154, Analiza chemiczna glinokrzemianowych materiałów ogniotrwałych.
117. Johnson O., J.Phys. Chem., 59, 827 /1955/.
118. Kramarz W., Nafta, nr 1, 27 /1972/.
119. Popowicz M., Berak J.M., Bazarnik A., Przemysł Chemiczny 51, nr 2, 92 /1972/.
120. Witekowa S., Filipiak K.W., Przemysł Chemiczny, 51, nr 12, 807 /1972/.
121. Bujanova N.E., Gudkova G.B., Karnauchov A.P., Metody issledovanija katalizatorov i katalitičeskich reakcij, Novosibirsk, 1965 s.66.
122. Datka J., J.Chem. Soc. Faraday Frans. 77, nr 1, 2877 /1981/.
- ✓ 123. Datka J., Praca doktorska Kraków 19.
124. Czechowski F., Praca doktorska 1976.
125. Ritter H.L., Drake L.C., Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed. 17, 782 /1945/.
126. Sarachov A.J., Ž. Fiz. Chim. 37, 465 /1963/.
127. Spencer D.H.T., Brit.Coal. Util. Res.Ass., Mon.Bull. 33, 228 /1969/.
128. Korta A., Zeszyty Naukowe AGH nr 13, Górnictwo Kraków, 1967 r.
129. Ashley K.D., Innes W.B., Ind. Eng.Chem., 44, 2857 /1952/.
130. Przetwory naftowe, Tom II, Metody badań, Wydawnictwa normalizacyjne - Warszawa 1968.
131. UOP Laboratory Test Methods for Petroleum and Its Products, Illinois October, 1959.

132. Grzechowiak J., Praca doktorska, Wrocław 1972
133. Grzechowiak J., Grzechowiak R.J., Lipman J., Terefenko A., Walendziewski J., Raport nr 301, Z-30/76, Politechnika Wrocławska BI-3.
134. Grzechowiak J., Grzechowiak R.J., Masalska A., Walendziewski J., Szczygieł J., Raport nr 362, Z-43/76-77, Politechnika Wrocławska BI-3.
135. Grzechowiak J., Grzechowiak R.J., Masalska A., Lipman J., Walendziewski J., Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej Nr 34, Seria : Konferencje Nr 3, 1978.
136. Masagutov, Alumosilikatnyje katalizatory i izmenienie ich svojstv pri krekningie nefteproduktov, Izd.Chimija, Moskva 1975, s.54.
137. Celler W., Przemysł Chemiczny nr 2, 68 /1970/.
138. Oil Gas J., 64, Sept. 26, 84 /1966/.
139. Motgomery J.A., Letzsh W.S., Oil Gas J. 69, nr 47, Nov. 22, 60 /1971/.
140. Ciapetta F.G., Henderson D.S., Oil Gas J., 65, Oct. 16, 88 /1967/.
141. Suchanov V.P., Piererabotka nefti, Izd. Vysšaja Škola, Mockva 1979, s.143.
142. Fluid Cracking Catalysts, October 1979, Davison, Chemical Divison.
143. wg danych producentów Davison Chemical Divison.

T a b l i c a 5

Właściwości fizykochemiczne surowców używanych przy oznaczaniu aktywności
matrycy i katalizatorów

Lp.	Surowiec	ON ^x	HON ^{xx}	DP ^{xxx}	HDP ^{xxxx}
1.	Gęstość ρ /293 K/ $\cdot 10^3$ [kg/m ³]	0,842	0,840	0,911	0,991
2.	Lepkość kinematyczna ν /323 K/ $\cdot 10^{-4}$ [m ² /s]	3,57	3,60	26,69	22,41
3.	Współczynnik załamania światła n_D^{293} K/	1,4773	1,4738	1,5121	1,4993
4.	Punkt anilinyowy [K]	345,7	344,3	349,4	357,9
5.	Zawartość siarki S [% mas.]	1,15	0,06	2,40	0,25
6.	Zawartość azotu zasadowego N ₂ [% mas.]	0,022	0,004	0,119	0,057
7.	Zawartość metali ciężkich [ppm] :				
	V	0,00	0,00	2,43	0,30
	Ni	0,36	0,02	0,77	0,23
	Cu	0,05	0,00	0,64	0,11
	Pb	0,86	0,00	1,56	1,05
8.	Skład grupowy [% mas.] :				
	węglowodory parafino-naftenowe	78,9	81,2	43,4	50,4
	węglowodory aromatyczne				
	- jednopierścieniowe	21,0	17,2	17,7	25,1
	- dwupierścieniowe	-	-	22,3	14,2
	- wyżej skondensowane	-	-	7,7	4,3
	- żywice i asfalteny	-	-	6,9	3,9
9.	Destylacja normalna [K] :				
	początek wrzenia	491	439	-	-
	10 %	523	520	-	-
	50 %	555	553	-	-
	90 %	594	596	-	-
	koniec wrzenia	603	603	-	-
10.	Destylacja próżniowa [% mas.]				
	do 623 K	-	-	14,6	16,9
	623-673 K	-	-	23,1	20,3
	673-723 K	-	-	27,4	22,9
	powyżej 723 K	-	-	29,7	30,7
	straty	-	-	0,2	1,2

x - olej napędowy

xx - hydorafinaty oleju napędowego

xxx - destylat próżniowy

xxxx - hydorafinaty destylatu próżniowego

T a b l i c a 6

Parametry syntezy glinokrzemianów z glinianu sodu i szkła wodnego

Lp.	Próba	Zawar- tość Al_2O_3 [% mas.]	Sposób strącania	Tempe- ratura [K]	pH	Czas starze- nia hydro- żelu [h]	Czyn- nik strą- cają- cy	Sposób obróbk i termicz- nej
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	15a	25	jednoetapowy I : szkło + glinian $\xrightarrow{HCl}$	323	do pH=6,5	24	HCl	S+K
2.	15b	25	jednoetapowy I : szkło + glinian $\xrightarrow{HCl}$	323	do pH=6,5	24	HCl	S,K
3.	15c	25	jednoetapowy II: szkło + glinian $\xrightarrow{HCl}$	323	pH=const=6,5	24	HCl	S+K
4.	15a z HNO_3	25	jednoetapowy I : szkło + glinian $\xrightarrow{HNO_3}$	323	do pH=6,5	24	HNO_3	S+K
5.	27a	25	dwuetapowy I : szkło, glinian $\xrightarrow[\text{woda}]{HCl}$	303	do pH=5,0	12	HCl	S+K
6.	27b	25	dwuetapowy I : szkło, glinian $\xrightarrow[\text{woda}]{HCl}$	303	do pH=5,0	12	HCl	S,K
7.	27c	25	dwuetapowy II: szkło, glinian $\xrightarrow[\text{woda}]{HCl}$	303	pH=const=5,0	12	HCl	S+K
8.	27a z HNO_3	25	dwuetapowy I : szkło, glinian $\xrightarrow[\text{woda}]{HNO_3}$	303	do pH=5,0	12	HNO_3	S+K
9.	28	45	dwuetapowy I : szkło, glinian $\xrightarrow[\text{woda}]{HCL}$	303	do pH=5,0	12	HCl	S+K

S + K - proces łącznego suszenia i kalcynacji hydrożeli glinokrzemianowych

S, K - osobne suszenie i kalcynacja hydrożeli glinokrzemianowych

T a b l i c a 7

Własności fizykochemiczne zeolitów będących komponentami katalizatorów zeolitowych

Lp.	Zeolit	Powierzchnia właściwa $S_{N_2} \cdot 10^{-5}$ [m ² /kg]	Zawartość żelaza [%mas.Fe]	Zawartość sodu [%mas.Na]	Udział centrów kwasowych o sile odpowiadającej temperaturze desorpcji chemisorbowanego amoniaku, K° [mol/kg]:							Kwasowość całkowita	
					453-523	523-573	573-623	623-673	673-723	723-773	773-823	[mol/kg]	[mol/m ²].10 ⁶
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1.	MZR, H-Y/5/x	8,40	0,20	0,10	0,133	0,313	0,235	0,266	0,233	0,180	0,138	1,564	1,86
2.	Ce, H-Y/5/	7,29	0,20	0,14	0,137	0,260	0,273	0,353	0,339	0,305	0,296	1,954	2,68
3.	La, H-Y/5/xx	7,76	0,20	0,23	0,077	0,179	0,193	0,239	0,360	0,340	0,283	1,726	2,22
4.	H-ZSM-5 /99/	5,28	0,17	0,07	0,066	0,119	0,123	0,164	0,205	0,277	0,246	1,200	2,27

x/ zawartość lantanu 0,08 % mas. La

xx/ zawartość lantanu 2,55 % mas. La

T a b l i c a 8

Wyniki oznaczeń termicznej analizy różnicowej
dla zeolitów /293-1273 K/

Lp.	Zeolit	Temperatura minimum endotermicz- nego	Temperatura maksimum egzotermicz- nego	Ubytek masy
		K	K	% mas.
1	2	3	4	5
1.	MZR,H-Y/5/	453	1218	24,2
2.	Ce,H-Y/5/	473	1213	24,1
3.	La,H-Y/5/	443	1213	23,0
4.	Na-Y /5/	468	1148	25,2
5.	H-ZSM-5/98/	423	brak	12,5

T a b l i c a 10.

Kwasowość całkowita oraz rozkład siły centrów kwasowych w katalizatorze Super D
przed i po procesie dezaktywacji

Lp.	Katalizator		Udział centrów kwasowych o różnej sile odpowiadającej temperaturze desorpcji chemisorbowanego amoniaku, K :							Kwasowość całkowita
			słabe		średnie			silne		
			453-523	523-573	573-623	623-673	673-723	723-773	773-823	
1	2		3	4	5	6	7	8	9	10
1.	Super D	1 ^x	0,035	0,058	0,102	0,099	0,110	0,114	0,138	0,658
		2 ^x	0,053	0,088	0,155	0,150	0,167	0,173	0,210	2,622
2.	Super D _{DI}	1	0,030	0,043	0,045	0,036	0,026	0,022	0,020	0,222
		2	0,135	0,194	0,203	0,162	0,117	0,099	0,090	1,935
3.	Super D _{DII}	1	0,016	0,020	0,023	0,026	0,015	0,017	0,014	0,131
		2	0,122	0,153	0,176	0,198	0,115	0,130	0,107	1,202
4.	Super D _{DIII}	1	0,015	0,016	0,019	0,018	0,020	0,015	0,010	0,112
		2	0,134	0,143	0,170	0,161	0,179	0,134	0,089	1,179
5.	Super D _{DIV}	1	0,005	0,013	0,018	0,023	0,021	0,017	0,017	0,115
		2	0,052	0,113	0,157	0,200	0,183	0,148	0,148	0,821
6.	Super D _{DVII}	1	0,010	0,023	0,029	0,030	0,030	0,024	0,035	0,181
		2	0,055	0,127	0,160	0,166	0,166	0,133	0,193	1,521
7.	Super D _r	1	0,023	0,029	0,035	0,036	0,023	0,023	0,015	0,184
		2	0,125	0,158	0,190	0,196	0,125	0,125	0,082	1,673

1^x - kwasowość [mol/kg]

2^x - kwasowość $\cdot 10^6$ [mol/m²]

T a b l i c a 11.

Wpływ warunków dezaktywacji na strukturę porowatą katalizatora Super D.

Próba	Objętość porów · 10 ³ [m ³ /kg]										Powierzchnia porów · 10 ⁻³ [m ² /kg]								S _{BET} · 10 ⁻³ [m ² /kg]	Średni promień mezoporów r̄ = $\frac{2V}{S}$ [nm]	Średni promień makroporów r̄ = $\frac{2V}{S}$ [nm]
	Mezopory v = 1,5 - 100,0 nm										Mezopory v = 1,5 - 100,0 nm										
	Sorpcja C ₆ H ₆										Sorpcja C ₆ H ₆										
	Mikropory V _{mik} , C ₆ H ₆	V _{1,5-3,0}	V _{3,0-5,0}	V _{5,0-10,0}	V _{10,0-33,3}	V _{33,3-100,0}	V _{mez}	Makropory V _{100,0-7500,0}	V _{całk}		S _{1,5-3,0}	S _{3,0-5,0}	S _{5,0-10,0}	S _{10,0-33,3}	S _{33,3-100,0}	S _{mez}	Makropory S _{100,0-7500,0}	S _{mez+mak.}			
1/2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	
Super D	0,049	0,015	0,011	0,013	0,050	0,055	0,149	0,030	0,278	14,5	5,3	5,2	5,2	2,0	32,2	0,70	32,9	117	9,2	430	
Super D _{DI}	0,025	0,003	0,016	0,032	0,057	0,069	0,132	0,101	0,303	3,1	3,3	9,3	6,5	2,7	34,9	0,72	35,6	60	10,4	231	
Super D _{DII}	0,029	0,003	0,003	0,031	0,063	0,063	0,163	0,120	0,317	3,3	3,8	3,8	6,5	2,4	25,4	0,79	26,2	35	13,2	304	
Super D _{DIII}	0,019	0,006	0,014	0,020	0,050	0,032	0,173	0,103	0,300	5,6	7,1	5,7	6,5	3,1	23,0	0,33	23,3	44	12,3	243	
Super D _{DIV}	0,025	0,007	0,010	0,026	0,050	0,061	0,135	0,101	0,311	6,1	5,1	7,2	6,7	2,3	27,3	0,67	27,9	56	13,6	301	
Super D _{DVII}	0,025	0,006	0,005	0,010	0,052	0,040	0,113	0,104	0,242	5,8	2,7	4,9	5,9	1,3	21,1	0,72	21,3	65	10,7	269	
Super D _r	0,020	0,006	0,014	0,033	0,070	0,090	0,213	0,121	0,354	4,6	7,2	9,3	7,4	3,4	32,4	0,94	33,9	52	12,2	336	

T a b l i c a 12

Aktywność katalizatora Super D przed i po dezaktywacji oznaczona metodą mikroreaktorową /surowiec ON/

Lp.	Katalizator	Ilość gazu krakin- gowego	Skład gazu						Wydajność krakatu w przeliczeniu na surowiec	Wydajność benzyny w przeliczeniu na krakat	Wydajność benzyny w przeliczeniu na surowiec	Wydajność pozostałości w przelicz. na surowiec	Ilość koksu na katali- zatorze
			C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	iC ₅	>iC ₅	$\frac{K}{S}$	$\frac{B}{K}$	$\frac{B}{S}$	$\frac{P}{S}$	
			% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% obj.	% obj.	% obj.	% obj.	
			cm ³	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% obj.	% obj.	% obj.	% obj.	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1.	Super D	263	2,5	5,4	17,3	36,1	23,5	15,2	46,4	49,8	23,1	23,3	10,8
2.	Super D _{DI}	192	3,6	4,5	16,1	36,0	24,1	15,4	65,5	56,2	36,8	28,7	1,3
3.	Super D _{DII}	143	2,0	3,4	11,6	32,0	17,7	33,3	69,4	45,9	31,9	37,5	0,6
4.	Super D _{DIII}	155	2,1	3,4	20,0	39,6	21,0	13,9	73,8	49,9	36,1	37,7	0,7
5.	Super D _{DIV}	154	1,4	3,9	15,4	37,0	13,3	23,9	73,7	43,8	32,3	41,4	0,7
6.	Super D _{DVII}	177	1,4	3,1	15,8	34,3	25,2	20,3	66,1	51,9	34,3	31,8	1,0
7.	Super D _r	151	2,6	4,1	15,4	38,0	18,9	21,1	70,8	42,1	29,8	41,0	0,9

T a b l i c a 13

Aktywność katalizatora Super D dezaktywowanego w sposób II /Super D_{GII}/

Lp.	Katalizator Super D _{GII} po kolejnych cyklach regeneracyjnych	Suro- wiec	Ilość gazu krakingo- wego	Skład gazu						Wydajność krakatu w prze- liczeniu na surowiec	Wydajność benzyny w prze- liczeniu na krakat	Wydajność benzyny w prze- liczeniu na surowiec	Wydajność pozosta- łości w przelicz. na surowiec	Ilość koku na kataliza- torze
				C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	iC ₅	iC ₅	K S	B K	B S	P S	
			cm ³	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% obj.	% obj.	% obj.	% obj.	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1.	0	DP ^{x/}	140	2,3	3,4	13,4	20,4	14,7	37,8	67,4	27,0	13,2	49,2	1,1
2.	1		130	2,7	5,3	17,0	34,0	17,2	23,8	64,6	27,3	17,6	47,0	1,1
3.	2		100	2,1	3,8	10,8	26,4	13,0	44,0	67,1	31,6	21,2	45,9	1,0
4.	3		120	1,9	4,3	17,7	33,5	15,3	27,1	64,5	30,0	19,4	45,2	1,1
5.	4		144	3,5	4,8	11,5	31,0	22,7	26,5	66,5	31,3	20,6	45,1	1,1
6.	5		154	2,4	4,0	13,0	33,0	12,6	33,0	67,5	30,2	20,4	47,1	1,0
1.	0	HDP ^{xx/}	171	2,0	4,2	13,3	32,9	13,4	23,3	61,0	36,6	22,3	33,7	0,9
2.	1		154	2,6	4,3	15,1	34,4	20,5	23,1	61,8	38,4	23,7	38,1	0,8
3.	2		150	1,5	2,7	12,0	27,3	17,0	38,5	60,7	40,4	24,5	36,2	0,9
4.	3		160	1,2	3,2	15,2	32,5	18,3	29,6	61,5	37,6	23,1	38,2	0,9
5.	4		150	1,9	2,9	19,0	27,7	12,5	36,0	61,0	38,2	23,3	37,7	0,9
6.	5		160	1,3	3,3	15,0	29,2	15,2	37,0	61,5	37,9	23,3	33,2	0,9

x/ destylat próżniowy P-41

xx/ hydrotorafinat destylatu próżniowego P-41

T a b l i c a 14

Kwasowość całkowita i rozkład siły centrów kwasowych w katalizatorze Super D_{DII}
przed i po ostatnim cyklu regeneracyjnym

Lp.	Katalizator	Udział centrów kwasowych o różnej sile odpowiadającej temperaturze desorpcji chemisorbowanego amoniaku, K :							Kwasowość całkowita [mol/kg]
		słabe		średnie			silne		
		453-523	523-573	573-623	623-673	673-723	723-773	773-823	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.	Super D _{DII}	0,016	0,020	0,023	0,026	0,015	0,017	0,014	0,131
2.	Super D _{DII} po VI cyklu regeneracyjnym /surowiec DP/	0,018	0,022	0,020	0,020	0,012	0,015	0,011	0,113
3.	Super D _{DII} - po VI cyklu regeneracyjnym /surowiec HDP/	0,016	0,021	0,020	0,022	0,013	0,016	0,013	0,121

T a b l i c a 15

Wpływ sposobu dezaktywacji katalizatora Super D na jego aktywność

Lp.	Katalizator	Suro- wisc	Ilość gazu krakingo- wego	Skład gazu						Wydajność krakatu w prze- liczeniu na surowisc	Wydajność benzyny w prze- liczeniu na krakat	Wydajność benzyny w prze- liczeniu na surowisc	Wydajność pozosta- łości w prze- liczeniu na suro- wisc	Ilość koku na kataliza- torze
				C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	iC ₅	iC ₅	K S	B K	B S	P S	
			cm ³	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% obj.	% obj.	% obj.	% obj.	% mas.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1.	Super D _{DVII}	ON ^{x/}	177	1,5	2,4	18,1	35,2	24,4	17,4	66,2	51,9	34,3	31,8	1,0
2.	Super D _{DII}		143	2,0	3,4	11,6	32,0	17,7	33,3	69,4	45,9	31,9	37,5	0,6
3.	Super D _r		151	2,6	4,1	15,4	38,9	18,9	21,1	70,8	42,1	29,8	41,0	0,9
1.	Super D _{DVII}	DP ^{xx/}	231	1,8	3,8	10,3	37,2	23,2	23,7	54,5	50,2	27,4	27,1	1,7
2.	Super D _{DII}		140	2,3	3,4	13,4	28,4	14,7	37,8	67,4	27,0	18,2	49,2	1,1
3.	Super D _r		233	2,8	4,1	12,3	38,0	17,6	25,2	59,5	39,9	23,7	35,8	1,5
1.	Super D _{DVII}	HDP ^{xxx/}	222	1,3	2,2	12,7	20,9	40,1	22,8	50,0	60,4	30,2	19,8	1,2
2.	Super D _{DII}		171	2,0	4,2	13,8	32,9	18,4	28,8	61,0	36,5	22,3	38,7	0,9
3.	Super D _r		205	2,4	4,5	14,2	33,0	21,3	24,6	57,0	46,1	26,3	30,7	1,2

^{x/} frakcja oleju napędowego / t_w = 493-603 K/^{xx/} destylat próżniowy P-41^{xxx/} hydrorafinat destylatu próżniowego P-41

T a b l i c a 16

Wpływ sposobu dezaktywacji na aktywność katalizatorów /surowiec HDP /

Lp.	Katalizator	Ilość gazu krakin- gowego	Skład gazu						Wydajność krakatu w przeliczeniu na surowiec	Wydajność benzyny w przeliczeniu na krakat	Wydajność benzyny w przeliczeniu na surowiec	Wydajność pozostałości w przelicz. na surowiec	Ilość koksu na katali- zatorze
			C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	iC ₅	>iC ₅					
			% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1.	/15a Z/DII	266	1,8	3,7	10,3	27,1	15,0	42,1	47,7	45,1	21,5	26,2	1,2
2.	/15a Z/DVII	265	1,2	3,5	10,2	25,2	19,3	11,6	53,5	53,2	29,5	25,0	1,5
3.	/27b Z/DII	255	2,0	4,0	19,2	33,5	12,8	23,1	49,6	46,8	23,2	26,3	1,7
4.	/27b Z/DVII	243	1,4	3,3	14,5	33,4	26,4	16,0	49,3	60,1	29,6	19,7	1,9
5.	27b _{DII}	245	2,8	7,2	19,3	22,1	17,2	32,4	69,1	17,8	12,3	56,8	0,8
6.	27b _{DVII}	264	3,2	6,7	21,7	20,4	21,4	26,6	74,2	20,3	15,0	59,0	0,7

Tablica 17

Właściwości fizykochemiczne matryc glinokrzemianowych
i katalizatorów zeolitowych /13 % MZR,H-Y/

Lp.	Nr próby	Gęstość nasykowa	Porowatość V_{293}/H_2O	Powierzchnia właściwa, $S_{H_2} \cdot 10^{-5}$	Zawartość sodu	Średni promień porów	Kwasowość ozn. met. Johnsona $H_c = +3,3$
		kg/m ³	dm ³ /kg	/m ² /kg/	% mas. Na	nm	mol/kg
1.	15a	446	0,72	3,57	0,48	4,1	0,45
2.	15b	475	0,64	3,36	0,47	3,8	0,38
3.	15c	250	1,02	3,13	0,23	6,5	0,49
4.	15a z HNO ₃	410	0,72	3,48	0,50	4,2	0,48
5.	27a	411	0,79	5,83	0,07	2,7	0,47
6.	27b	454	0,62	5,60	0,12	3,2	0,51
7.	27c	221	1,19	5,18	0,14	4,6	0,52
8.	27a z HNO ₃	444	0,71	5,89	0,09	2,4	0,56
9.	28	425	0,76	4,97	0,07	3,0	0,65
1.	15a Z ^x	310	1,08	2,79	0,56	7,8	-
2.	15b Z	404	0,81	3,12	0,74	5,2	-
3.	15c Z	241	1,57	3,04	0,23	10,3	-
4.	15a z HNO ₃ Z	418	0,75	3,06	0,58	4,8	-
5.	27a Z	431	0,72	4,53	0,06	3,2	-
6.	27b Z	437	0,67	5,07	0,06	2,6	-
7.	27c Z	219	1,56	4,78	0,08	6,5	-
8.	27a z HNO ₃ Z	376	0,86	4,85	0,06	3,6	-
9.	28 Z	382	0,82	4,59	0,07	3,6	-

^x/ 13 % mas. zeolitu MZR,H-Y

Tablica 18

Kwasowość całkowita oraz rozkład siły centrów kwasowych w amorficznych glinokrzemianach i katalizatorach zeolitowych /13 % H₂R, H-Y/

Lp.	Próba		Udział centrów kwasowych o różnej sile odpowiadającej temperaturze desorpcji chemisorbowanego amoniaku, K :							Kwasowość całkowita
			słabe		średnie			silne		
			453-523	523-573	573-623	623-673	673-723	723-773	773-823	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1.	15a	1 ^{x/}	0,019	0,057	0,056	0,094	0,075	0,055	0,050	0,427
		2 ^{x/}	0,053	0,188	0,185	0,235	0,210	0,182	0,140	1,195
2.	15b	1	0,018	0,051	0,054	0,054	0,055	0,044	0,033	0,303
		2	0,054	0,152	0,161	0,143	0,164	0,131	0,098	0,917
3.	15c	1	0,042	0,080	0,082	0,099	0,084	0,084	0,057	0,543
		2	0,153	0,256	0,275	0,316	0,268	0,268	0,214	1,751
4.	15a z HNO ₃	1	0,026	0,055	0,070	0,092	0,100	0,092	0,043	0,478
		2	0,075	0,187	0,201	0,264	0,237	0,236	0,124	1,374
	27a	1	0,043	0,074	0,082	0,074	0,077	0,055	0,045	0,458
		2	0,082	0,127	0,141	0,127	0,132	0,094	0,077	0,779
5.	27b	1	0,048	0,105	0,102	0,090	0,090	0,083	0,039	0,548
		2	0,082	0,189	0,195	0,161	0,161	0,113	0,070	0,971
7.	27c	1	0,031	0,089	0,089	0,106	0,109	0,077	0,051	0,562
		2	0,060	0,172	0,191	0,205	0,210	0,149	0,098	1,085
8.	27a z HNO ₃	1	0,043	0,105	0,104	0,100	0,083	0,067	0,020	0,523
		2	0,073	0,180	0,177	0,170	0,141	0,114	0,034	0,888
9.	28	1	0,024	0,095	0,121	0,146	0,136	0,092	0,056	0,679
		2	0,048	0,191	0,243	0,294	0,274	0,185	0,113	1,348
1.	15a Z	1	0,026	0,053	0,058	0,095	0,106	0,089	0,058	0,516
		2	0,093	0,226	0,244	0,341	0,380	0,319	0,244	1,649
2.	15b Z	1	0,021	0,083	0,104	0,135	0,146	0,099	0,069	0,659
		2	0,067	0,282	0,333	0,433	0,468	0,317	0,212	2,112
3.	15c Z	1	0,022	0,050	0,079	0,153	0,169	0,140	0,121	0,743
		2	0,072	0,197	0,260	0,503	0,556	0,461	0,398	2,431
4.	15a z HNO ₃ Z	1	0,021	0,072	0,093	0,119	0,153	0,128	0,119	0,706
		2	0,069	0,235	0,304	0,399	0,500	0,418	0,369	2,307
5.	27a Z	1	0,023	0,101	0,101	0,094	0,101	0,092	0,092	0,604
		2	0,050	0,221	0,221	0,205	0,221	0,201	0,201	1,316
6.	27b Z	1	0,030	0,109	0,142	0,143	0,161	0,131	0,110	0,927
		2	0,059	0,215	0,280	0,282	0,318	0,258	0,217	1,631
7.	27c Z	1	0,047	0,115	0,132	0,113	0,124	0,098	0,050	0,679
		2	0,098	0,241	0,276	0,236	0,259	0,184	0,117	1,421
8.	27a z HNO ₃ Z	1	0,032	0,103	0,125	0,124	0,124	0,113	0,089	0,709
		2	0,066	0,212	0,258	0,256	0,256	0,233	0,181	1,462
9.	28 Z	1	0,027	0,110	0,135	0,134	0,106	0,115	0,093	0,710
		2	0,059	0,240	0,294	0,292	0,231	0,251	0,181	1,547

1^x - kwasowość [mol/kg]

2^x - kwasowość $\cdot 10^6$ [mol/m²]

T a b l i c a 20

Własności fizykochemiczne matryc glinokrzemianowych i katalizatorów zeolitowych /13 % MZR,H-Y/
po procesie dezaktywacji /eposób II/

Lp.	Próba	Gęstość nasypowa	Porowatość V_{H_2O} /293 K/	Powierzchnia właściwa, $S_{N_2} \cdot 10^{-5}$	Średni promień porów, $\frac{2V}{S}$	Kwasowość ozn. metodą Johnsona $H_0 = +3,3$
		kg/m ³	dm ³ /kg	/m ² /kg/	nm	mol/kg
1	2	3	4	5	6	7
1.	15a _D	517	0,49	1,10	8,9	0,14
2.	15b _D	625	0,35	0,86	8,1	0,15
3.	15c _D	505	0,54	0,43	25,1	0,08
4.	15a z HNO ₃ _D	684	0,36	0,57	12,6	0,23
5.	27a _D	542	0,47	1,15	8,2	0,18
6.	27b _D	634	0,33	1,15	5,7	0,17
7.	27c _D	420	0,62	0,83	14,9	0,18
8.	27a z HNO ₃ _D	518	0,51	1,45	7,0	0,21
9.	28	591	0,48	1,62	5,9	0,15
1.	/15a Z/ _D	362	0,88	1,18	14,9	-
2.	/15b Z/ _D	530	0,48	0,92	9,1	-
3.	/15c Z/ _D	268	1,34	1,00	26,8	-
4.	/15a z HNO ₃ Z/ _D	483	0,52	1,05	9,9	-
5.	/27a Z/ _D	454	0,55	2,60	4,2	-
6.	/27b Z/ _D	629	0,38	1,99	3,8	-
7.	/27c Z/ _D	285	1,14	2,45	9,3	-
8.	/27a z HNO ₃ / _D	474	0,59	2,16	5,5	-
9.	/28 Z/ _D	472	0,57	2,82	4,0	-
10.	Super _D	736	0,28	1,09	5,1	-

Tabela 21

kwasowość całkowita oraz rozkład siły centrów kwasowych w matrycach glinokrzemianowych
katalizatorach zeolitowych /13 % MZR,H-Y/ po dezaktywacji /sposób II/

10.	Próba		udział centrów kwasowych o różnej sile odpowiadającej temperaturze desorpcji chemisorbowanego amoniaku, K :							Kwasowość całkowita
			słabe		średnie			silne		
			453-523	523-573	573-623	623-673	673-723	723-773	773-823	
1	2		3	4	5	6	7	8	9	10
1.	15a _D	1 ^x /	0,016	0,043	0,045	0,056	0,054	0,039	0,024	0,278
		2 ^x /	0,145	0,391	0,409	0,509	0,491	0,355	0,219	2,527
2.	15b _D	1	0,016	0,032	0,041	0,042	0,034	0,026	0,013	0,207
		2	0,136	0,372	0,477	0,488	0,395	0,302	0,209	2,407
3.	15c _D	1	0,007	0,019	0,014	0,015	0,013	0,009	0,005	0,031
		2	0,163	0,442	0,326	0,349	0,302	0,209	0,116	1,834
4.	15a z HNO ₃ _D	1	0,011	0,020	0,017	0,023	0,023	0,012	0,011	0,122
		2	0,193	0,351	0,298	0,404	0,491	0,211	0,193	2,140
5.	27a _D	1	0,012	0,026	0,028	0,028	0,025	0,020	0,014	0,152
		2	0,104	0,226	0,243	0,243	0,217	0,174	0,122	1,322
6.	27b _D	1	0,013	0,033	0,038	0,039	0,035	0,032	0,022	0,224
		2	0,157	0,207	0,330	0,339	0,304	0,278	0,252	1,948
7.	27c _D	1	0,015	0,034	0,029	0,035	0,031	0,026	0,019	0,198
		2	0,131	0,410	0,349	0,422	0,373	0,313	0,229	2,265
8.	27a z HNO ₃ _D	1	0,033	0,049	0,051	0,090	0,066	0,023	0,021	0,321
		2	0,228	0,338	0,351	0,552	0,448	0,158	0,145	2,243
9.	28 _D	1	0,009	0,013	0,020	0,025	0,025	0,017	0,019	0,131
		2	0,055	0,111	0,123	0,154	0,154	0,105	0,099	0,809
1.	/15a Z/D	1	0,030	0,046	0,056	0,056	0,044	0,046	0,035	0,314
		2	0,254	0,390	0,475	0,475	0,373	0,390	0,297	2,661
2.	/15b Z/D	1	0,014	0,032	0,051	0,054	0,057	0,050	0,035	0,292
		2	0,152	0,348	0,554	0,587	0,619	0,543	0,380	3,174
3.	/15c Z/D	1	0,012	0,019	0,021	0,029	0,032	0,027	0,027	0,167
		2	0,120	0,190	0,210	0,290	0,320	0,270	0,270	1,670
4.	/15a z HNO ₃ Z/D	1	0,031	0,033	0,039	0,055	0,053	0,051	0,034	0,297
		2	0,295	0,314	0,371	0,524	0,505	0,486	0,324	2,329
5.	/27a Z/D	1	0,023	0,052	0,064	0,074	0,060	0,049	0,033	0,355
		2	0,098	0,200	0,246	0,285	0,231	0,183	0,127	1,365
6.	/27b Z/D	1	0,023	0,053	0,067	0,074	0,067	0,058	0,037	0,330
		2	0,116	0,266	0,337	0,372	0,337	0,291	0,186	1,193
7.	/27c Z/D	1	0,042	0,054	0,043	0,043	0,043	0,043	0,019	0,296
		2	0,171	0,220	0,175	0,196	0,196	0,176	0,073	1,208
8.	/27a z HNO ₃ Z/D	1	0,032	0,030	0,037	0,043	0,048	0,053	0,049	0,292
		2	0,148	0,139	0,171	0,199	0,222	0,245	0,227	1,352
9.	/28 Z/D	1	0,033	0,092	0,093	0,082	0,055	0,047	0,031	0,423
		2	0,117	0,326	0,294	0,291	0,195	0,167	0,110	1,500
1.	Super. D _D	1	0,016	0,020	0,023	0,026	0,015	0,017	0,014	0,131
		2	0,147	0,183	0,211	0,239	0,138	0,156	0,123	1,202

1^x kwasowość [mol/kg]

2^x kwasowość $\cdot 10^6$ [mol/m²]

T a b l e c a 22

Struktura porowata matryce glinkorzenianowych i katalizatorów zeolitowych /13 % MZR, H-Y/ po procesie dezaktywacji /sprawób II/

Próba	Objętość porów $10^{-3} [m^3/kg]$										Powierzchnia porów $10^{-3} [m^2/kg]$										$S_{BET} C_{6H} \cdot 10^{-3} [m^2/kg]$	Średni promień mezoporów $[nm]$	Średni promień makroporów $[nm]$
	Makropory $V_{mak} C_{6H}$					Mezopory V_{mez}					Makropory $V_{mak} C_{6H}$					Mezopory V_{mez}							
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22			
1/2	0,033	0,031	0,155	0,109	0,060	0,000	0,405	0,023	0,461	59,3	32,5	39,0	9,4	0,0	134,1	0,10	134,2	123	4,4	460			
15aD	0,022	0,022	0,114	0,125	0,051	0,002	0,214	0,024	0,360	13,2	53,4	37,5	3,1	0,1	117,2	0,09	117,3	71	5,4	533			
15bD	0,014	0,004	0,015	0,053	0,222	0,235	0,531	0,040	0,531	4,2	7,3	14,5	22,9	11,4	60,7	0,40	61,1	51	19,1	200			
15c z HNO ₃	0,013	0,000	0,050	0,101	0,054	0,002	0,205	0,031	0,254	0,0	24,9	29,5	7,6	0,1	52,1	0,11	52,2	57	6,6	564			
27aD	0,024	0,011	0,042	0,105	0,015	0,000	0,179	0,029	0,231	11,7	20,9	30,1	2,9	0,0	55,6	0,10	55,7	114	5,4	580			
27bD	0,019	0,020	0,027	0,082	0,014	0,002	0,145	0,021	0,135	19,9	13,5	23,6	1,4	0,1	58,5	0,12	58,6	103	5,0	350			
27cD	0,021	0,106	0,027	0,085	0,363	0,045	0,527	0,123	0,571	5,3	13,7	23,9	47,8	1,7	92,5	0,67	93,2	77	11,4	367			
27a z HNO ₃	0,097	0,161	0,131	0,093	0,018	0,001	0,401	0,036	0,534	137,3	79,8	27,9	2,3	0,1	247,4	0,13	247,5	307	3,2	554			
28D	0,026	0,008	0,066	0,149	0,036	0,008	0,269	0,031	0,326	5,1	33,2	40,7	5,3	0,3	34,5	0,12	34,5	92	6,4	517			
/15a Z/D	0,039	0,004	0,011	0,056	0,600	0,023	0,694	0,057	0,330	4,3	5,4	15,0	73,5	1,4	100,1	0,39	100,5	178	13,9	344			
/15b Z/D	0,029	0,000	0,113	0,130	0,033	0,008	0,392	0,070	0,431	0,0	54,3	54,8	13,0	0,3	122,4	0,20	122,5	97	6,2	700			
/15c Z/D	0,022	0,000	0,023	0,120	0,213	0,243	0,598	0,060	0,700	0,0	11,2	34,3	24,0	3,5	77,9	0,47	78,3	75	15,4	340			
/15a z HNO ₃ Z/D	0,029	0,005	0,021	0,030	0,047	0,006	0,154	0,052	0,238	6,6	9,8	22,3	7,3	0,0	45,5	0,19	46,7	99	5,6	547			
/27a Z/D	0,057	0,071	0,133	0,143	0,047	0,003	0,400	0,057	0,514	75,0	77,7	45,3	2,3	0,2	203,0	0,17	203,2	231	3,0	570			
/27b Z/D	0,043	0,093	0,031	0,070	0,023	0,003	0,276	0,050	0,330	81,6	42,2	20,3	4,5	0,1	149,2	0,21	149,4	160	3,7	500			
/27c Z/D	0,050	0,051	0,067	0,143	0,203	0,021	0,435	0,033	0,514	48,3	34,0	40,7	27,2	0,9	149,3	0,43	149,7	219	6,5	326			
/27a z HNO ₃ Z/D	0,087	0,115	0,137	0,124	0,012	0,001	0,339	0,053	0,514	73,6	61,2	26,6	1,3	0,1	139,3	0,17	139,4	255	4,6	613			
/27b z HNO ₃ Z/D	0,082	0,193	0,254	0,014	0,024	0,004	0,459	0,051	0,514	155,3	131,0	0,0	3,2	0,1	300,1	0,16	300,3	293	3,3	625			

T a b l i c a 25

Aktywność amorficznych glinokrzemianów oznaczona metodą mikroreaktorową /surowiec ON/

Lp.	Katalizator	Ilość gazu krakin- gowego	Skład gazu						Wydajność krakatu w przeliczeniu na surowiec	Wydajność benzyny w przeliczeniu na krakat	Wydajność benzyny w przeliczeniu na surowiec	Wydajność pozostałości w przelicz. na surowiec	Ilość koksu na katali- zatorze
			C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	iC ₅	>iC ₅	$\frac{K}{S}$	$\frac{B}{K}$	$\frac{B}{S}$	$\frac{P}{S}$	
			% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% obi.	% obi.	% obi.	% obi.	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1.	15a _D	45	2,0	4,4	14,5	31,5	16,8	30,8	75,5	16,3	12,3	63,2	1,0
2.	15b _D	47	1,6	3,5	21,8	33,3	4,4	29,9	82,5	12,9	10,6	71,9	0,9
3.	15c _D	59	1,5	3,6	16,9	39,4	4,5	34,1	94,3	14,2	11,9	72,3	0,5
4.	15a z HNO ₃ _D	32	2,2	3,9	13,8	39,0	4,8	31,3	90,6	12,0	9,7	70,9	0,7
5.	27a _D	51	1,3	3,5	15,2	33,0	6,2	43,9	84,5	12,5	10,5	73,9	0,6
6.	27b _D	58	1,2	3,1	23,2	40,0	4,0	28,5	94,8	16,3	13,8	70,9	0,3
7.	27c _D	62	4,1	3,4	19,9	39,8	5,7	27,1	91,0	18,9	15,3	65,7	0,9
8.	27a z HNO ₃ _D	59	1,2	4,3	19,6	45,5	7,0	22,4	85,5	18,0	15,4	70,1	0,9
9.	23 _D	52	2,5	4,3	20,2	36,3	8,2	28,5	75,0	21,9	15,4	58,6	1,2

Dezaktywacja katalizatorów wg sposobu II

Tablica 26

Aktywność katalizatorów zeolitowych oznaczona metodą mikroreaktorową /surowiec ON/

Lp.	Katalizator	Ilość gazu krakin- gowego	Skład gazu						Wydajność krakatu w przeliczeniu na surowiec	Wydajność benzyny w przeliczeniu na krakat	Wydajność benzyny w przeliczeniu na surowiec	Wydajność pozostałości w przelicz. na surowiec	Ilość koksu na katali- zatorze
			C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	iC ₅	>iC ₅	$\frac{K}{S}$	$\frac{B}{K}$	$\frac{B}{S}$	$\frac{P}{S}$	
			cm ³	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% obj.	% obj.	% obj.	% obj.	
			3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1.	/15a Z/D	69	2,2	4,6	20,9	33,5	11,4	22,4	79,0	27,9	22,0	57,0	0,9
2.	/15b Z/D	90	0,8	2,0	16,0	37,2	15,6	29,4	80,6	29,2	23,5	57,1	1,3
3.	/15c Z/D	87	1,1	3,2	18,4	41,7	16,3	19,3	74,8	35,5	27,3	47,5	0,9
4.	/15a z HNO ₃ Z/D	94	1,6	4,6	19,1	36,5	8,1	30,1	78,5	26,6	20,9	57,6	1,2
5.	/27a Z/D	79	1,5	3,9	21,2	39,2	10,5	23,7	77,5	36,1	27,9	49,5	0,7
6.	/27b Z/D	95	1,8	4,3	18,9	37,6	4,0	33,5	70,0	49,4	34,5	35,4	1,1
7.	/27c Z/D	65	3,4	5,9	21,3	37,0	15,2	17,2	75,5	21,9	16,5	59,0	0,7
8.	/27a z HNO ₃ Z/D	85	2,2	4,2	19,0	41,4	5,3	27,9	76,5	28,8	22,0	54,5	1,1
9.	/23 Z/D	115	3,3	6,1	14,2	29,8	21,6	25,0	71,3	33,6	27,5	42,3	1,3
10.	Super D	143	2,0	3,4	11,6	32,0	17,7	33,3	69,4	45,9	31,9	37,5	0,6

Katalizatory dezaktywowane wg sposobu II

T a b l i c a 27

Własności fizykochemiczne matryc glinokrzemianowych otrzymywanych
z sizolu i roztworu soli glinu

Lp.	Glinokrzemian	Gęstość nasykowa	Porowatość $V_{H_2O}/298\text{ K/}$	Powierzchnia właściwa $S_{N_2} \cdot 10^{-5}$	Zawartość sodu	Średni promień porów $\bar{r} = \frac{2V}{S}$	Zawartość Al_2O_3
		kg/m ³	dm ³ /kg	/m ² /kg/	%mas. Na	nm	% mas.
1	2	3	4	5	6	7	8
1.	A	637	0,36	1,64	0,62	4,4	5
2.	B	750	0,25	1,20	0,54	4,1	15
3.	C	736	0,26	1,46	0,54	3,6	18
4.	D	793	0,21	0,86	0,50	4,9	25
1.	A _D x/	738	0,24	0,73	-	6,6	-
2.	B _D	793	0,21	0,82	-	5,1	-
3.	C _D	839	0,18	0,68	-	5,3	-
4.	D _D	808	0,18	0,63	-	5,7	-

x/ dezaktywacja sposób VII

T a b l i c a 28

Kwasowość całkowita i rozkład siły centrów kwasowych matryc otrzymywanych z szosu i roztworu soli glinu - przed i po dezaktywacji /sposób VII/.

Lp.	Glinokrzemian		Udział centrów kwasowych o różnej sile odpowiadającej temperaturze desorpcji chemisorbowanego amoniaku, K :							Kwasowość całkowita
			słabe		średnie			silne		
			453-523	523-573	573-623	623-673	673-723	723-773	773-823	
1	2		3	4	5	6	7	8	9	10
1.	A	1 ^x	0,019	0,047	0,032	0,045	0,062	0,053	0,063	0,321
		2 ^x	0,116	0,286	0,195	0,274	0,378	0,323	0,384	1,957
2.	B	1	0,017	0,041	0,051	0,073	0,093	0,080	0,068	0,424
		2	0,112	0,342	0,425	0,608	0,775	0,667	0,567	3,533
3.	C	1	0,022	0,047	0,059	0,085	0,092	0,078	0,069	0,452
		2	0,150	0,322	0,404	0,582	0,630	0,534	0,473	3,095
4.	D	1	0,026	0,067	0,098	0,113	0,089	0,072	0,068	0,533
		2	0,302	0,779	1,140	1,313	1,034	0,837	0,791	6,198
1.	A _D	1	0,011	0,022	0,029	0,037	0,031	0,016	0,012	0,158
		2	0,151	0,301	0,397	0,507	0,425	0,219	0,164	2,164
2.	B _D	1	0,013	0,025	0,039	0,039	0,030	0,012	0,007	0,166
		2	0,159	0,305	0,476	0,476	0,367	0,146	0,085	2,024
3.	C _D	1	0,007	0,025	0,050	0,040	0,036	0,016	0,016	0,190
		2	0,102	0,368	0,735	0,588	0,529	0,235	0,235	2,794
4.	D _D	1	0,015	0,028	0,041	0,049	0,038	0,038	0,033	0,242
		2	0,238	0,444	0,651	0,778	0,603	0,603	0,524	3,841

1^x - kwasowość /mol/kg/

2^x - kwasowość • 10⁶ /mol/m²/

T a b l i c a 29

Struktura porowata matryc glinokrzemianowych otrzymanych na bazie sizolu przed i po procesie dezaktywacji /sposób VII/

Lp	Glinokrzemian	Objętość porów · 10 ³ [m ³ /kg]									Powierzchnia porów · 10 ⁻³ [m ² /kg]									S _{BET} C ₆ H ₆ 10 ⁻³ [m ² /kg]	Średni promień mezoporów r̄ = $\frac{2V}{S}$ [nm]	Średni promień makroporów r̄ = $\frac{2V}{S}$ [nm]
		Mezopory v = 1,5 - 100,0 nm						Makropory V _{100,0-7500,0}	V _{całk}	Mezopory v = 1,5 - 100,0 nm						Makropory S _{100,0-7500,0}	S _{mez+mak.}					
		Sorpcja C ₆ H ₆								sorpcja C ₆ H ₆												
		Mikropory V _{mik} , C ₆ H ₆	V _{1,5-3,0}	V _{3,0-5,0}	V _{5,0-10,0}	V _{10,0-33,3}	V _{33,3-100,0}			V _{mez}	S _{1,5-3,0}	S _{3,0-5,0}	S _{5,0-10,0}	S _{10,0-33,3}	S _{33,3-100,0}			S _{mez}				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	
1	A	0,044	0,139	0,179	0,019	0,011	0,001	0,343	0,005	0,397	134,7	89,2	2,7	1,6	0,2	223,3	0,04	223,3	147	3,0	250	
2	B	0,037	0,113	0,091	0,012	0,000	0,004	0,220	0,001	0,253	92,5	48,7	3,9	0,0	0,8	145,9	0,01	145,9	120	3,0	200	
3	C	0,041	0,124	0,075	0,008	0,000	0,000	0,207	0,005	0,253	106,2	40,1	2,6	0,0	0,0	143,9	0,03	143,9	131	2,9	323	
4	D	0,026	0,129	0,014	0,004	0,002	0,000	0,149	0,004	0,179	119,8	7,7	1,3	0,3	0,0	129,1	0,02	129,1	95	2,3	400	
1	A _D	0,012	0,008	0,009	0,031	0,002	0,001	0,050	0,004	0,066	7,8	3,8	8,7	0,4	0,2	20,9	0,03	20,9	59	4,3	265	
2	B _D	0,015	0,009	0,077	0,037	0,003	0,000	0,144	0,007	0,151	9,3	40,3	14,0	1,2	0,0	64,9	0,06	70,9	61	4,4	233	
3	C _D	0,014	0,005	0,076	0,037	0,004	0,000	0,122	0,003	0,139	1,8	40,8	14,6	0,9	0,0	53,0	0,02	53,1	41	4,2	300	
4	D _D	0,007	0,033	0,074	0,023	0,002	0,001	0,13	0,006	0,146	27,6	52,9	1,0	0,7	0,1	32,5	0,04	32,5	55	3,1	300	

T a b l i c a 30

Aktywność matryc glinokrzemianowych /na bazie sizolu/
oznaczone metodą mikroreaktorową /surowiec ON/

Lp.	Katalizator	Ilość gazu krakin- gowego	Skład gazu						Wydażność krakatu w przeliczeniu na surowiec $\frac{K}{S}$	Wydażność benzyny w przeliczeniu na krakat $\frac{B}{K}$	Wydażność benzyny w przeliczeniu na surowiec $\frac{B}{S}$	Wydażność pozostałości w przelicz. na surowiec $\frac{P}{S}$	Ilość koksu na katali- zatorze
			C_1	C_2	C_3	C_4	iC_5	$>iC_5$					
			% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1.	A _D	28	1,8	3,5	17,2	29,2	8,0	40,3	85,0	12,6	10,7	74,3	0,3
2.	B _D	72	2,1	3,4	16,2	33,2	7,0	38,1	84,8	14,1	12,0	72,8	0,3
3.	C _D	59	1,7	4,1	19,3	37,2	7,1	30,6	84,8	13,8	11,7	73,1	0,3
4.	D _D	34	1,5	3,3	20,5	40,2	9,7	24,8	85,0	14,7	12,5	72,5	0,4

Dezaktywacja matryc wg sposobu VII

T a b l i c a 34

Własności fizykochemiczne katalizatorów przed i po procesie dezaktywacji

Lp.	Katalizator	Gęstość nasy- powa	Porowa- tość $V/298K/H_2O$	Zawar- tość sodu	Powierzch- nia właści- wa $S_{N_2} \cdot 10^{-5}$	Średni pro- mień porów	Kwaso- wość całko- wita /ozn. $NH_3/$	Kwasowość /ozn. pirydyna/ typu Lewisa typu Brönsteda	
		kg/m ³	dm ³ /kg	%mas. Na	/m ² /kg/	nm	mol/kg	mol/kg	mol/kg
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.	Kat.1 /27b MZR,H-Y/	537	0,67	0,063	5,07	2,6	0,827	0,161	0,063
2.	Kat.2 /27b Ce,H-Y/	482	0,68	0,123	6,29	2,1	0,666	0,125	0,065
3.	Kat.3 /27b La,H-Y/	406	0,73	0,107	5,68	2,6	0,682	0,152	0,082
4.	Kat.4 /27b H-ZSM-5/	475	0,57	0,055	4,89	2,3	0,758	0,196	0,062
5.	Kat.5 /Z MZR,H-Y/	730	0,24	0,498	1,63	2,9	0,528	-	-
6.	Super D	820	0,35	0,290	2,51	2,8	0,658	0,053	0,055
7.	matryca 27b	474	0,62	0,120	5,60	2,2	0,544	0,122	0,050
1.	Kat.1 _D	629	0,35	-	220	3,2	0,321	0,038	śl.
2.	Kat.2 _D	642	0,35	-	187	3,7	0,254	0,058	0,022
3.	Kat.3 _D	533	0,46	-	234	3,9	0,300	0,056	0,027
4.	Kat.4 _D	585	0,31	-	164	3,8	0,170	0,056	śl.
5.	Kat.5 _D	796	0,15	-	48	6,3	0,205	-	-
6.	Kat.Super D _D	874	0,22	-	133	3,3	0,181	0,043	śl.
7.	27b _D	633	0,32	-	115	5,7	0,224	0,037	śl.

Tabela 32

Kwasowość całkowita oraz rozkład siły centrów kwasowych w katalizatorach zeolitowych
przed i po dezaktywacji /sposób VII/

Lp.	Katalizator	Udział centrów kwasowych o różnej sile odpowiadającej temperaturze desorpcji chemisorbowanego amoniaku, K :							Kwasowość całkowita	
		słabe		średnia			silne			
		453-523	523-573	573-623	623-673	673-723	723-773	773-823		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1.	Kat.1 /27b HFR,H-Y/	1 ^x /	0,030	0,100	0,142	0,143	0,161	0,131	0,110	0,827
		2 ^x /	0,050	0,215	0,230	0,232	0,313	0,250	0,217	1,631
2.	Kat.2 /27b Ce,H-Y/	1	0,021	0,071	0,080	0,113	0,136	0,109	0,125	0,665
		2	0,033	0,113	0,127	0,120	0,022	0,173	0,215	1,059
3.	Kat.3 /27b La,H-Y/	1	0,036	0,035	0,115	0,136	0,121	0,105	0,032	0,582
		2	0,053	0,151	0,202	0,239	0,213	0,135	0,144	1,201
4.	Kat.4 /27b H-ZSM-5/	1	0,039	0,113	0,141	0,121	0,120	0,117	0,101	0,759
		2	0,030	0,241	0,233	0,247	0,245	0,230	0,205	1,550
5.	Kat.5 /D HZR,H-Y/	1	0,016	0,051	0,072	0,119	0,112	0,079	0,072	0,533
		2	0,098	0,313	0,479	0,730	0,687	0,455	0,412	3,233
6.	Super D	1	0,035	0,053	0,102	0,099	0,110	0,114	0,133	0,713
		2	0,139	0,231	0,405	0,394	0,433	0,454	0,550	2,323
1.	Kat. 1 _D	1	0,013	0,034	0,052	0,064	0,066	0,047	0,045	0,321
		2	0,059	0,155	0,207	0,255	0,263	0,187	0,179	1,412
2.	Kat.2 _D	1	0,018	0,031	0,036	0,045	0,039	0,033	0,051	0,364
		2	0,095	0,166	0,193	0,246	0,209	0,176	0,213	1,383
	Kat. 3 _D	1	0,019	0,041	0,055	0,053	0,041	0,040	0,051	0,390
		2	0,081	0,175	0,235	0,226	0,175	0,171	0,213	1,242
4.	Kat. 4 _D	1	0,009	0,022	0,033	0,041	0,025	0,024	0,015	0,170
		2	0,095	0,134	0,201	0,250	0,152	0,146	0,091	1,037
5.	Kat. 5 _D	1	0,010	0,023	0,036	0,036	0,033	0,025	0,033	0,205
		2	0,203	0,533	0,750	0,750	0,687	0,521	0,687	4,271
6.	Super D _D	1	0,010	0,023	0,030	0,030	0,030	0,024	0,035	0,181
		2	0,075	0,173	0,225	0,225	0,225	0,180	0,263	1,361

1^x - kwasowość [mol/kg]

2^x - kwasowość $\cdot 10^6$ [mol/m²]

T a b l i c a 33

Struktura porowata katalizatorów zeolitowych przed i po dezaktywacji /sposób VII/

Kataliza- tor	Objętość porów $\cdot 10^3$ [m ³ /kg]										Powierzchnia porów $\cdot 10^{-3}$ [m ² /kg]								$S_{\text{BET}} \text{C}_6\text{H}_6 \cdot 10^{-3}$ [m ² /kg]	Średni promień mezoporów $\bar{r} = \frac{2V}{S}$ [nm]	Średni promień makroporów $\bar{r} = \frac{2V}{S}$ [nm]								
	Mikropory $V_{\text{mik}} \text{C}_6\text{H}_6$	Mezopory $v = 1,5 - 100,0$ nm						Makropory $V_{100,0-7500,0}$	$V_{\text{całk}}$	Mezopory $v = 1,5 - 100,0$ nm					Makropory $S_{100,0-7500,0}$	$S_{\text{mez+mak}}$													
		Sorpcja C_6H_6								porozymetria							Sorpcja C_6H_6					porozymetria							
		$V_{1,5-3,0}$	$V_{3,0-5,0}$	$V_{5,0-10,0}$	$V_{10,0-33,3}$	$V_{33,3-100,0}$	V_{mez}			$S_{1,5-3,0}$	$S_{3,0-5,0}$	$S_{5,0-10,0}$	$S_{10,0-33,3}$	$S_{33,3-100,0}$			S_{mez}												
1/2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22									
kat. 1 /27b MZR, H-Y/	0,143	0,453	0,110	0,040	0,005	0,002	0,514	0,036	0,793	417,3	55,3	9,6	0,8	0,13	489,2	0,13	489,3	639	2,5	554									
kat. 2 /27b Ce, H-Y/	0,162	0,269	0,084	0,046	0,016	0,000	0,415	0,067	0,644	255,9	44,2	14,4	1,9	0,12	326,5	0,21	347,5	601	2,5	633									
kat. 3 /27b La, H-Y/	0,131	0,212	0,086	0,116	0,029	0,006	0,449	0,115	0,896	191,2	41,2	34,2	3,7	0,19	270,5	0,35	270,8	511	3,3	663									
kat. 4 /27b H-ZSM-5/	0,144	0,417	0,043	0,013	0,005	0,001	0,490	0,066	0,712	404,6	24,2	3,9	0,9	0,12	433,7	0,18	433,9	527	2,2	978									
kat. 5 /D MZR, H-Y/	0,023	0,038	0,047	0,008	0,000	0,000	0,153	0,022	0,203	96,5	26,0	2,7	0,0	0,00	115,1	0,13	115,3	94	2,7	333									
Super D	0,049	0,015	0,011	0,013	0,050	0,055	0,149	0,060	0,279	14,5	5,3	5,2	5,2	2,01	32,2	0,70	32,9	117	9,2	223									
kat. 1 _D	0,050	0,103	0,117	0,072	0,002	0,000	0,293	0,032	0,395	35,3	60,9	22,5	0,4	0,00	115,9	0,17	116,0	170	5,1	612									
kat. 2 _D	0,045	0,080	0,117	0,069	0,002	0,003	0,271	0,045	0,361	65,7	62,0	21,5	0,4	0,07	149,7	0,11	149,3	175	3,6	913									
kat. 3 _D	0,060	0,093	0,079	0,131	0,003	0,006	0,366	0,095	0,501	72,9	44,7	59,7	1,2	0,29	173,9	0,22	179,0	251	4,0	772									
kat. 4 _D	0,019	0,023	0,025	0,045	0,003	0,000	0,095	0,091	0,205	21,8	12,8	12,7	0,5	0,00	47,8	0,17	48,0	72	4,0	1070									
kat. 5 _D	0,007	0,003	0,019	0,049	0,000	0,000	0,071	0,023	0,100	2,2	9,1	14,3	0,0	0,00	25,7	0,14	25,8	21	5,5	400									
Super D _D	0,025	0,006	0,005	0,010	0,052	0,020	0,093	0,044	0,162	5,5	2,7	2,8	5,9	0,51	13,1	0,32	13,4	65	10,3	275									

T a b l i c a 35

Aktywność katalizatorów zeolitowych oznaczona metodą mikroreaktorową /surowiec ON/

Lp.	Katalizator	Ilość gazu krakin- gowego	Skład gazu												Wydajność krakatu w prze- liczeniu na surowiec	Wydajność benzyny w prze- liczeniu na krakat	Wydajność benzyny w prze- liczeniu na surowiec	Wydajność pozosta- łości w prze- liczeniu na surowiec	Ilość koku na katali- zatorze
			H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	iC ₅ H ₁₂	nC ₅ H ₁₂	∧ nC ₅ H ₁₂	K S	B K	B S	P S	
		cm ³	%mas.	%mas.	%mas.	%mas.	%mas.	%mas.	%mas.	%mas.	%mas.	%mas.	%mas.	%mas.	% obj.	% obj.	% obj.	% obj.	% mas.
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.
1.	Kat. 1 _D /27b MZR,H-Y/ _D	163	0,1	1,3	1,0	2,2	10,4	20,1	19,4	5,4	3,5	19,5	1,3	11,3	65,5	55,5	36,9	28,6	1,1
2.	Kat. 2 _D /27b Ce,H-Y/ _D	125	0,1	1,2	0,9	1,4	13,3	13,4	17,6	7,2	5,6	13,0	2,4	14,0	73,5	38,2	23,3	46,5	3,2
3.	Kat. 3 _D /27b La,H-Y/ _D	199	0,2	1,0	0,9	1,6	9,9	19,8	20,0	4,3	5,4	19,7	3,6	14,1	71,3	43,7	31,2	40,1	0,5
4.	Kat. 4 _D /27b H-ZSM-5/ _D	179	0,2	1,1	0,7	2,5	4,2	26,1	11,5	2,3	12,3	11,4	1,6	23,0	70,0	29,7	20,1	51,5	0,4
5.	Kat. 5 _D /D MZR,H-Y/ _D	51	0,4	1,3	1,0	1,5	1,4	19,2	7,5	1,1	15,0	19,3	9,3	21,0	91,5	22,5	13,4	63,2	0,4
6.	Super D _D	177	0,2	1,3	1,1	2,3	6,2	11,9	21,2	3,3	7,7	24,4	2,4	15,0	66,2	51,9	34,3	31,3	1,0
27b _D		115	0,5	1,2	0,9	1,9	1,4	19,1	9,5	0,7	14,0	13,0	20,4	13,6	81,5	21,8	17,8	63,7	0,5

Dezaktywacja katalizatorów wg sposobu VII

T a b l i c a 35/

Aktywność oznaczona metodą UOP

Lp.	Katalizator	Gęstość gazu kg/m ³	Wydajność gazu w stosunku do surow- ca	S k ł a d g a z u											
				H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	iC ₅ H ₁₂	nC ₅ H ₁₂	nC ₅ H ₁₂
				% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1.	/15b MZR,H-Y/D	1,30	5,0	0,7	8,2	11,5	6,7	10,4	13,8	8,3	1,9	4,5	8,6	4,8	15,6
2.	/15c MZR,H-Y/D	1,31	5,8	1,6	8,1	8,0	6,6	6,2	24,7	12,2	2,5	8,1	8,6	8,0	4,3
3.	/15az HNO ₃ MZR,H-Y/D	1,37	5,3	1,2	7,4	7,4	5,8	6,7	27,0	7,9	2,2	2,4	15,6	1,2	12,9
4.	/27b MZR,H-Y/D	1,33	5,6	1,8	9,1	9,8	9,5	9,6	22,3	10,4	5,3	5,7	7,3	5,4	4,9
5.	/27b Ce,H-Y/D	1,32	4,6	0,5	7,2	10,2	6,7	10,5	23,0	8,8	3,4	7,2	7,8	4,5	10,3
6.	/27b H-ZSM-5/D	1,32	5,5	0,9	9,0	9,0	6,7	8,1	23,3	8,9	3,3	3,2	7,8	8,2	11,7
7.	/D MZR,H-Y/D	1,30	3,4	0,4	8,2	8,0	7,2	10,0	23,3	10,5	2,8	5,4	7,9	6,7	9,1
8.	27b _D	1,33	4,9	0,5	4,2	4,9	4,7	1,6	19,1	9,5	0,7	14,0	18,0	10,3	13,6
9.	Super D _D	1,32	4,3	1,6	9,5	6,4	6,7	11,8	20,0	15,6	2,3	4,8	11,4	7,8	2,1

Względna aktywność objętościowa oraz aktywność wagowa odniesiona do katalizatora Super D_r

T a b l i c a 37

Skład grupowy benzyn otrzymanych podczas krakingu katalitycznego frakcji oleju napędowego / $t_w = 493-603$ K/

Lp.	Katalizator	Węglowodory [% mas.]			
		niena- sycone	aroma- tyczne	nafte- nowe	parafi- nowe
1	2	3	4	5	6
1.	/15b MZR,H-Y/ _D	42,6	41,3	1,9	14,2
2.	/15c MZR,H-Y/ _D	43,6	40,9	1,4	14,1
3.	/15a z HNO ₃ MZR,H-Y/ _D	36,9	34,9	2,0	26,2
4.	/27b MZR,H-Y/ _D	31,3	40,5	2,0	26,2
5.	/27b Ce,H-Y/ _D	35,4	41,0	4,6	19,0
6.	/D MZR,H-Y/ _D	45,2	42,7	0,5	11,6
7.	/27b H-ZSM-5/ _D	45,4	37,5	0,5	16,6
8.	/27b _D	39,3	46,4	1,4	12,9
9.	Super D	31,0	33,9	3,5	31,6

T a b l i c a 38

Wpływ wstępnej hydrowerfinacji surowca na aktywność katalizatorów /dezaktywowanych wg sposobu II/

Lp.	katalizator	Surowiec	Ilość gazu krakingowego	Skład gazu						Wydajność krakatu w przeliczeniu na surowiec	Wydajność benzyny w przeliczeniu na krakat	Wydajność benzyny w przeliczeniu na surowiec	Wydajność pozostałości w przeliczeniu na surowiec	Ilość koksu na katalizatorze
				C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	iC ₅	>iC ₅	$\frac{K}{S}$	$\frac{B}{K}$	$\frac{B}{S}$	$\frac{P}{S}$	
1	2		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1.	/15a Z/D	DP	167	2,4	4,3	15,1	33,6	15,6	23,9	55,0	36,5	20,1	34,9	1,4
2.	/27b Z/D		143	1,4	3,1	9,4	30,4	19,2	36,6	64,2	31,8	20,4	43,3	1,9
3.	Super D _D		140	2,3	3,4	13,4	28,4	14,7	37,8	67,2	27,0	18,2	49,2	1,1
1.	/15a Z/D	HDP	266	1,8	3,7	10,3	27,1	15,0	42,1	47,7	45,1	21,5	26,2	1,2
2.	/27b Z/D		255	2,0	4,0	19,2	33,5	12,8	23,4	49,6	46,8	23,2	26,3	1,7
3.	Super D _D		171	2,0	4,2	13,8	32,9	13,4	23,3	61,0	36,5	22,3	33,7	0,9

T a b l i c a 39
Wpływ wstępnej hydrotorafinacji surowca na aktywność prób /dezaktywowanych wg sposobu VII/

Lp.	Katali- zator	Rodzaj surowca	Ilość gazu krakin- gowego	Skład gazu												Wydażność krakatu w prze- liczeniu na surowiec	Wydażność benzyny w prze- liczeniu na krakat	Wydażność benzyny w prze- liczeniu na surowiec	Wydażność pozosta- łości w prze- liczeniu na surowiec	Ilość koksu na katali- zatorze
				H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	iC ₅ H ₁₂	nC ₅ H ₁₂	∧ nC ₅ H ₁₂	K S	B K	B S	P S	
			cm ³	%masi	%masi	%masi	%masi	%masi	%masi	%masi	%masi	%masi	%masi	%masi	%masi	% obj.	% obj.	% obj.	% obj.	
1	2		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1.	27b H-ZMS-5/D	DP	240	0,1	1,2	1,1	1,3	2,3	21,1	9,3	3,6	17,9	12,9	2,9	26,2	52,3	28,6	14,9	37,3	1,25
2.	Super D _D		231	0,3	1,5	1,6	2,2	2,9	7,4	16,7	4,9	15,6	23,2	1,7	22,0	54,5	50,2	27,4	27,1	1,7
3.	27b _D		199	0,2	3,2	4,5	4,4	4,1	16,3	13,5	2,2	6,2	18,1	17,2	10,0	75,0	16,3	12,3	62,7	1,1
1.	27b H-ZMS-5/D	HCH	274	0,1	0,7	0,8	1,3	2,6	21,4	12,8	1,4	22,0	11,7	1,2	23,9	50,3	38,4	18,3	32,0	0,3
2.	Super D		222	0,2	1,1	0,8	1,4	3,1	9,6	15,5	5,4	19,2	21,2	1,7	20,8	50,0	60,4	30,2	19,8	1,2
3.	27b _D		264	0,2	3,1	4,0	2,7	3,3	18,4	10,2	2,2	8,0	21,4	11,5	15,0	74,2	20,3	15,0	59,0	0,7

Dezaktywacja katalizatorów wg sposobu VII.

T a b l i c a 40

Własności składników grupowych

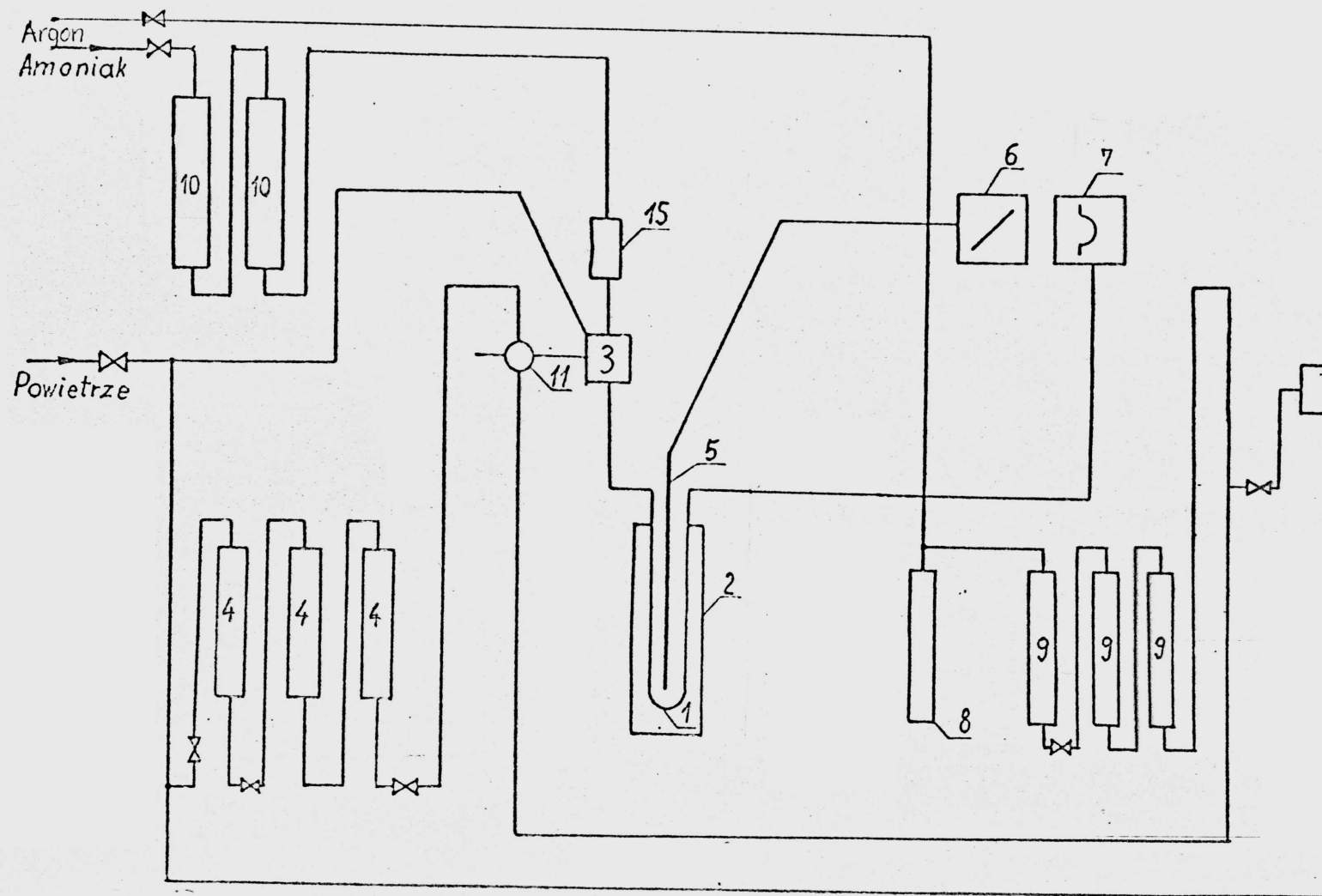
Lp.	Surowiec		Zawartość grup węglowodorowych	Zawartość azotu zasadowego	Zawartość siarki
			% mas.	% mas.	% mas.
1	2		3	4	5
1.	PN	DP	43,4	0,005	0,09
2.	Al		17,7	0,016	1,13
3.	AS		22,3	0,021	5,42
4.	AC		7,7	0,130	7,06
5.	Ż		6,3	1,530	3,62
1.	PN	HDP	50,4	0,005	0,05
2.	Al		25,1	0,006	0,16
3.	AS		14,2	0,015	0,79
4.	AC		4,8	0,117	1,38
5.	Ż		3,8	1,135	1,02

T a b l i c a 41

Kraking katalityczny komponentów grupowych wydzielonych z destylatu próżniowego /DP/ oraz jego hydorafinatu /HDP/
na katalizatorze Super D_{OVII}

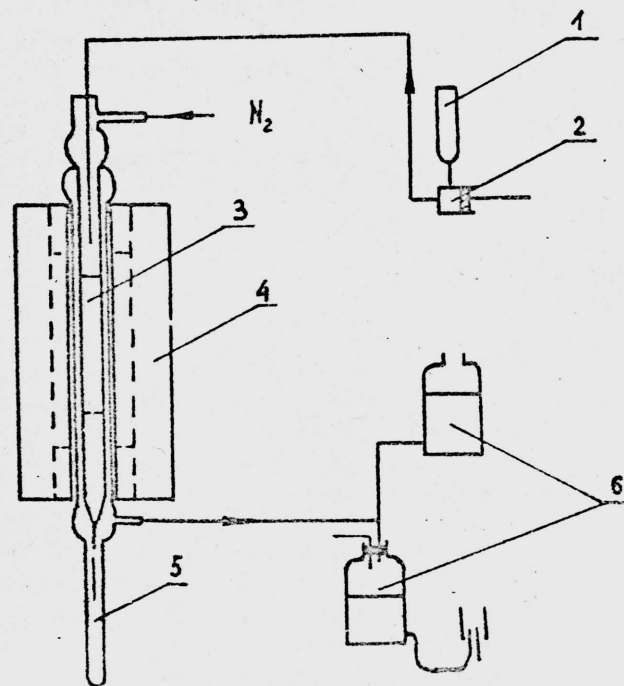
Lp.	Rodzaj surowca	Ilość gazu krakin- gowego	Skład gazu												Wydajność krakatu w prze- liczeniu na surowiec	Wydajność benzyny w prze- liczeniu na krakat	Wydajność benzyny w prze- liczeniu na surowiec	Wydajność pozosta- łości w prze- liczeniu na surowiec	Ilość koku na katali- zatorze
			H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	iC ₅ H ₁₂	nC ₅ H ₁₂	∧ nC ₉ H ₁₂					
		cm ³	%mas	%mas	%mas	%mas	%mas	%mas	%mas	%mas	%mas	%mas	%mas	%mas	% obj.	% obj.	% obj.	% obj.	% mas.
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.
1.	PN	213	0,1	0,7	0,7	1,5	4,4	9,0	18,9	4,4	4,9	21,7	15,7	18,0	40,5	75,8	30,7	9,8	1,3
2.	AL	85	0,2	1,2	1,0	2,1	5,5	11,1	21,9	9,5	5,4	25,0	2,4	14,6	50,8	66,0	33,5	17,3	1,6
3.	AS	100	0,4	1,7	1,5	3,2	7,2	14,7	16,9	5,0	8,8	27,3	1,7	11,4	55,3	47,2	26,1	29,2	1,7
4.	AC	186	0,5	2,7	2,1	3,0	6,8	13,6	20,3	4,5	7,5	21,8	1,4	15,6	60,5	38,8	23,5	37,0	2,2
5.	Z	209	0,4	3,7	2,7	2,9	6,2	15,5	15,4	3,8	9,5	18,5	2,0	19,4	64,8	20,7	13,4	51,4	2,2 x/
1.	PN	231	0,2	0,6	0,6	1,2	6,0	12,9	20,7	4,6	7,6	26,3	2,3	17,0	42,8	76,8	32,8	9,9	1,3
2.	AL	103	0,1	0,8	0,9	2,2	6,5	12,2	23,6	6,8	8,0	29,6	3,8	5,5	52,8	67,5	35,6	17,2	1,5
3.	AS	84	0,1	1,5	1,5	2,7	6,9	12,5	20,5	4,4	7,3	24,6	1,4	16,5	59,5	48,9	29,1	30,4	1,6
4.	AC	204	0,2	3,8	2,6	3,3	7,3	13,2	19,1	5,4	6,6	20,1	1,6	16,2	62,8	31,7	19,9	42,9	2,4
5.	Z	130	0,3	3,1	2,7	2,9	7,4	16,6	16,5	5,0	7,3	17,6	1,0	19,2	70,8	13,4	9,5	61,3	1,6 x/
1.	HDP	222	0,2	1,1	0,8	1,4	3,1	9,6	15,5	5,4	19,2	21,2	1,7	20,8	50,0	60,4	30,2	19,8	1,2
2.	DP	205	0,3	1,5	1,6	2,2	2,9	7,4	16,7	4,9	15,6	23,2	1,7	22,0	54,5	50,2	27,4	27,1	1,7
3.	MON	195	0,1	0,8	0,9	1,8	6,1	13,4	23,4	5,3	8,5	15,1	4,6	19,4	64,3	70,6	45,4	18,9	0,7

x/ Wyniki nie uwzględniają koku osadzonego na ściankach reaktora

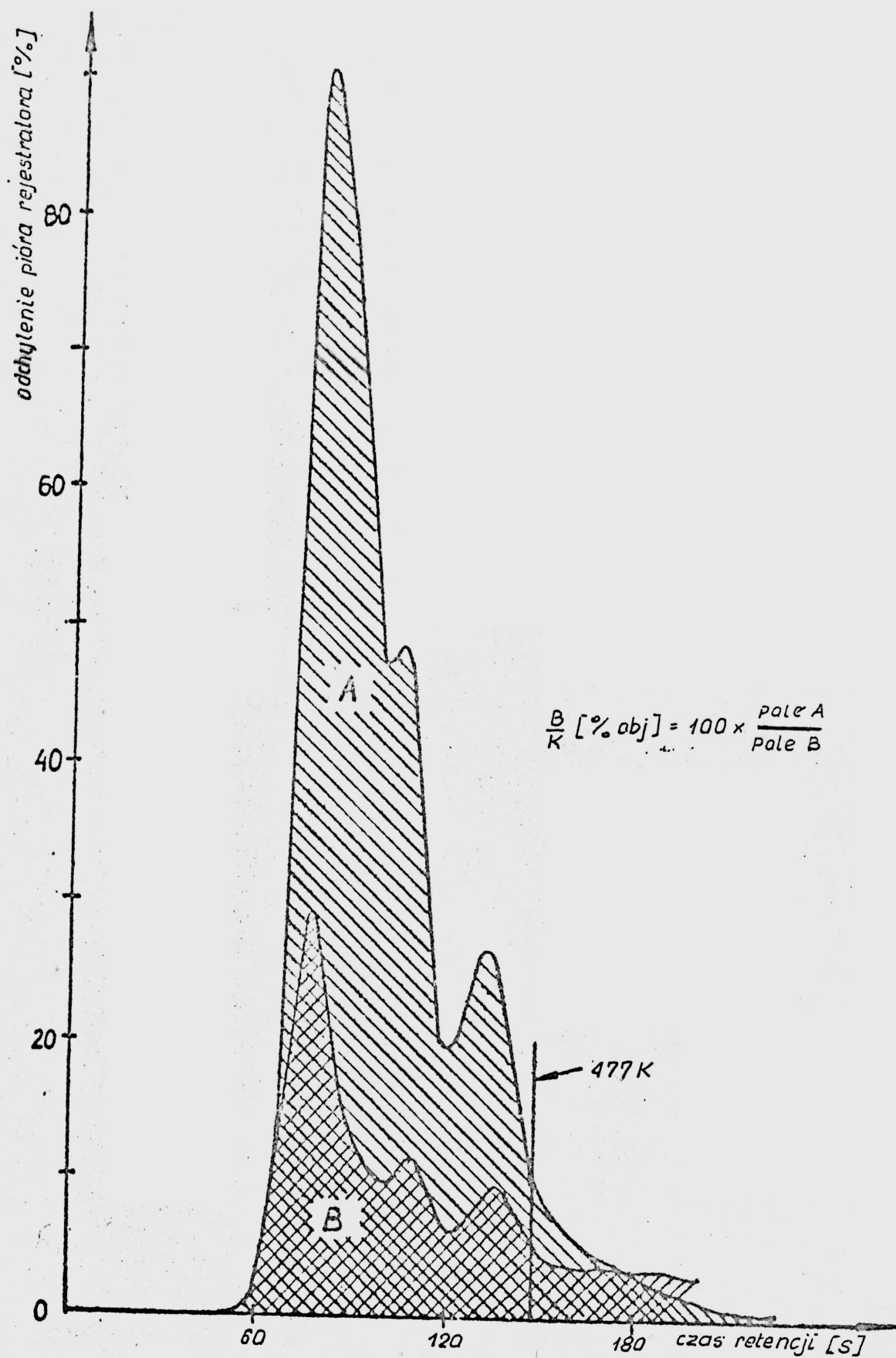


Rys.31. Schemat aparatury do oznaczania kwasowości metodą chromatograficzną :

1-kolumna kwarcowa; 2-piec; 3-dozownik amoniaku; 4,9-kolumny osuszające / SiO_2 , 13X, 5A/;
 5-termopara; 6-rejestrator temperatury; 7-detektor; 8-regulator przepływu;
 10-kolumny osuszające /KOH, NaOH, CaO/; 11-kran czterodrożny.

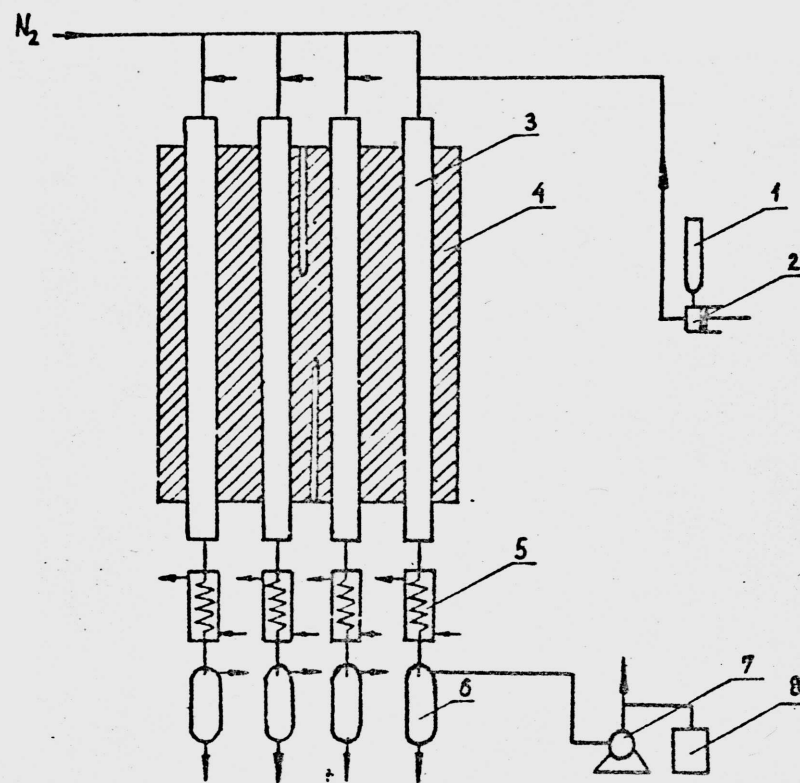


Rys.32. Schemat aparatury do oznaczania aktywności metodą mikroreaktorową
 1-zbiornik surowca, 2-mikropompka dozująca, 3-reaktor, 4-piec elektryczny,
 5-odbieralnik produktu ciekłego, 6-zbiorniki gazu



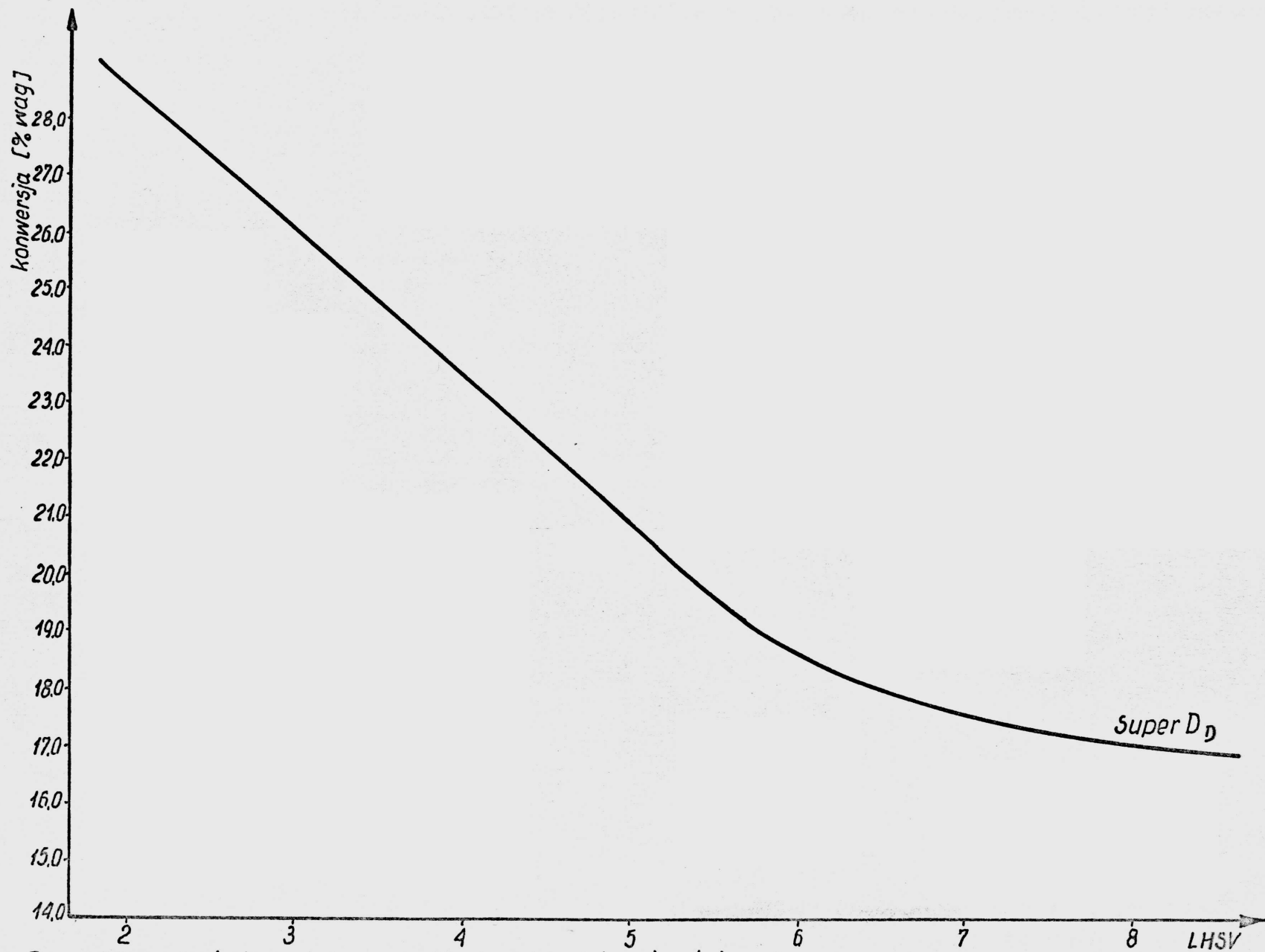
Rys.33. Chromatogramy krakatu i benzyny wzorcowej.

- A - pole powierzchni piku odpowiadające benzynie wzorcowej
- B - pole powierzchni piku odpowiadające frakcji krakatu wrzącej poniżej 477 K



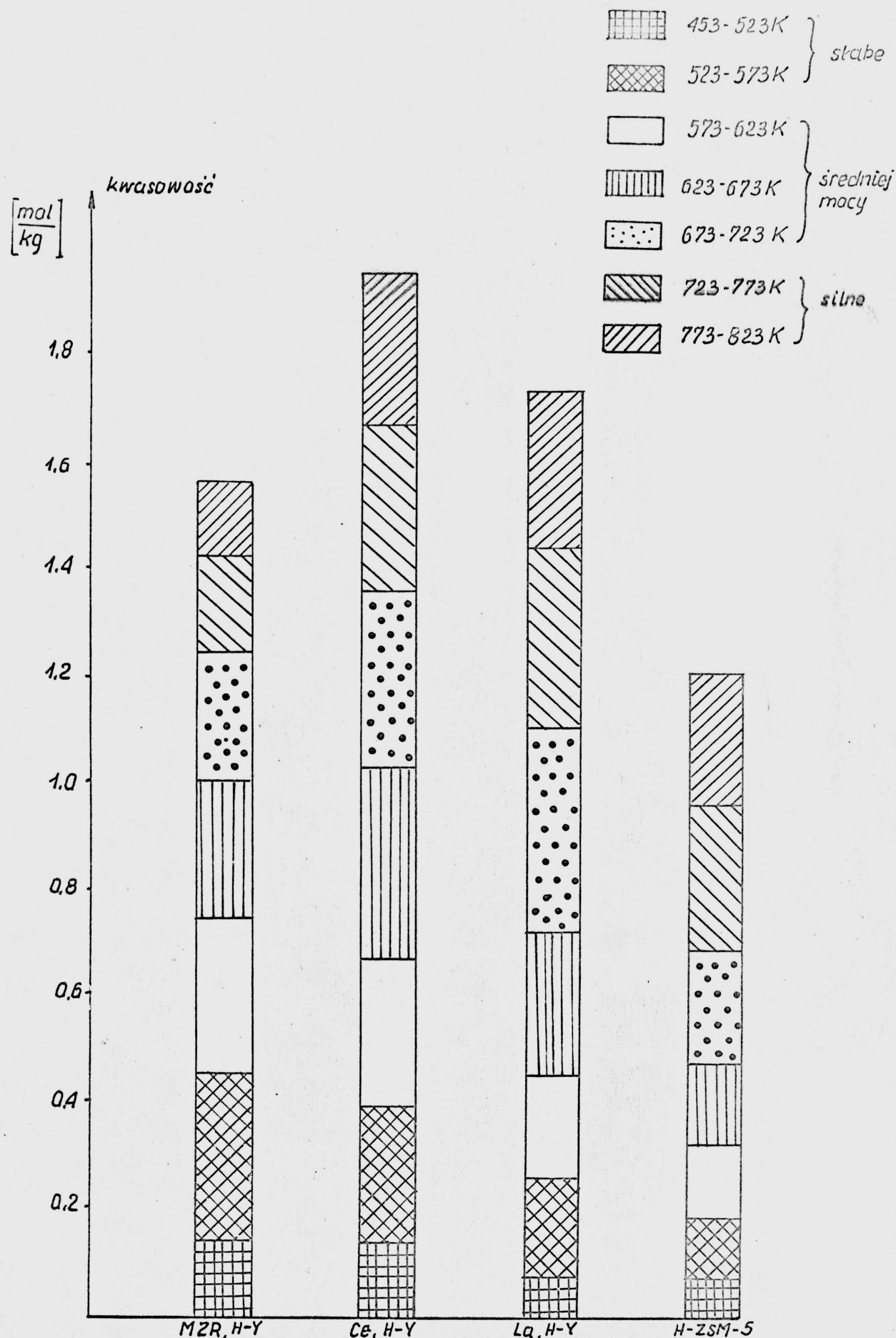
Rys.34. Schemat aparatury do oznaczania aktywności metodą UOP

1-zbiornik surowca, 2-pompka dozująca, 3-reaktor, 4-piec elektryczny,
5-chłodnica wodna, 6-rozdziałacz faz, 7-licznik gazowy, 8-zbiornik gazu

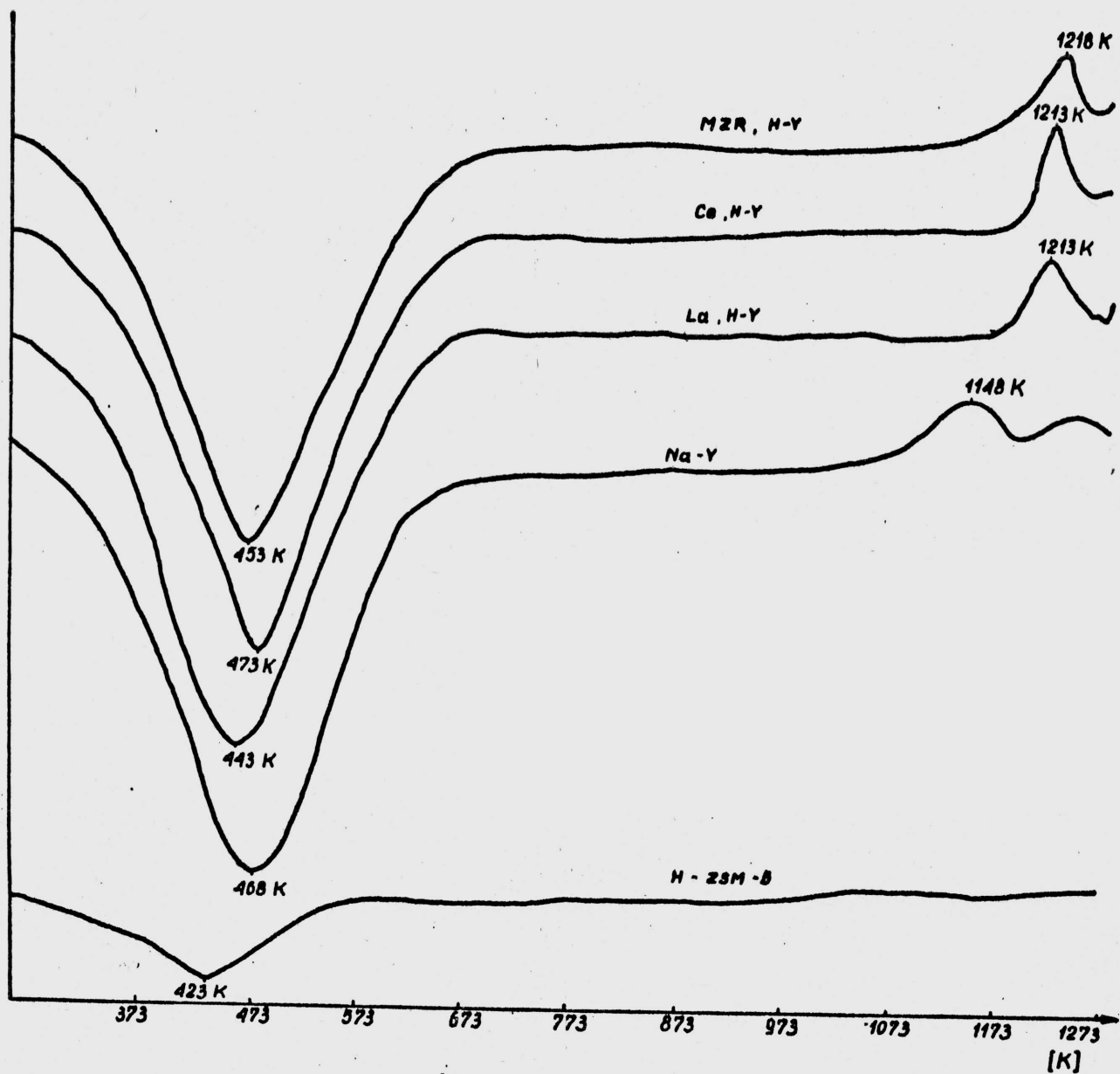


Rys. 35 Zależność konwersji od szybkości objętościowej podawania surowca dla katalizatora Super D_D

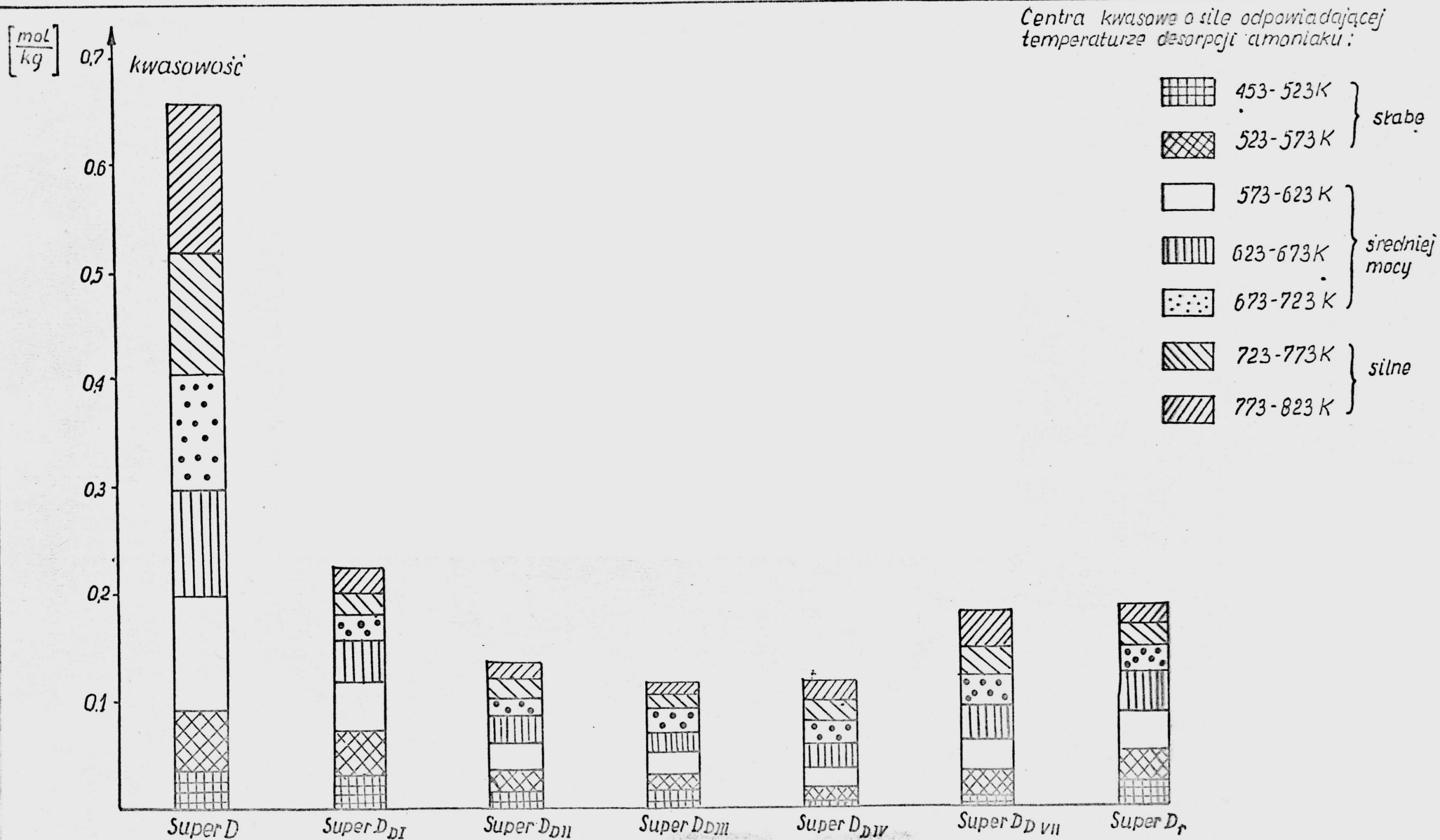
Centra kwasowe o sile odpowiadającej temperaturze desorpcji amoniaku:



Rys. 36 Rozkład siły centrów kwasowych w zeolitach.



Rys. 37. Krzywe DTA dla zeolitów



Rys. 38 Rozkład siły centrów kwasowych w katalizatorze Super D przed i po dezaktywacji

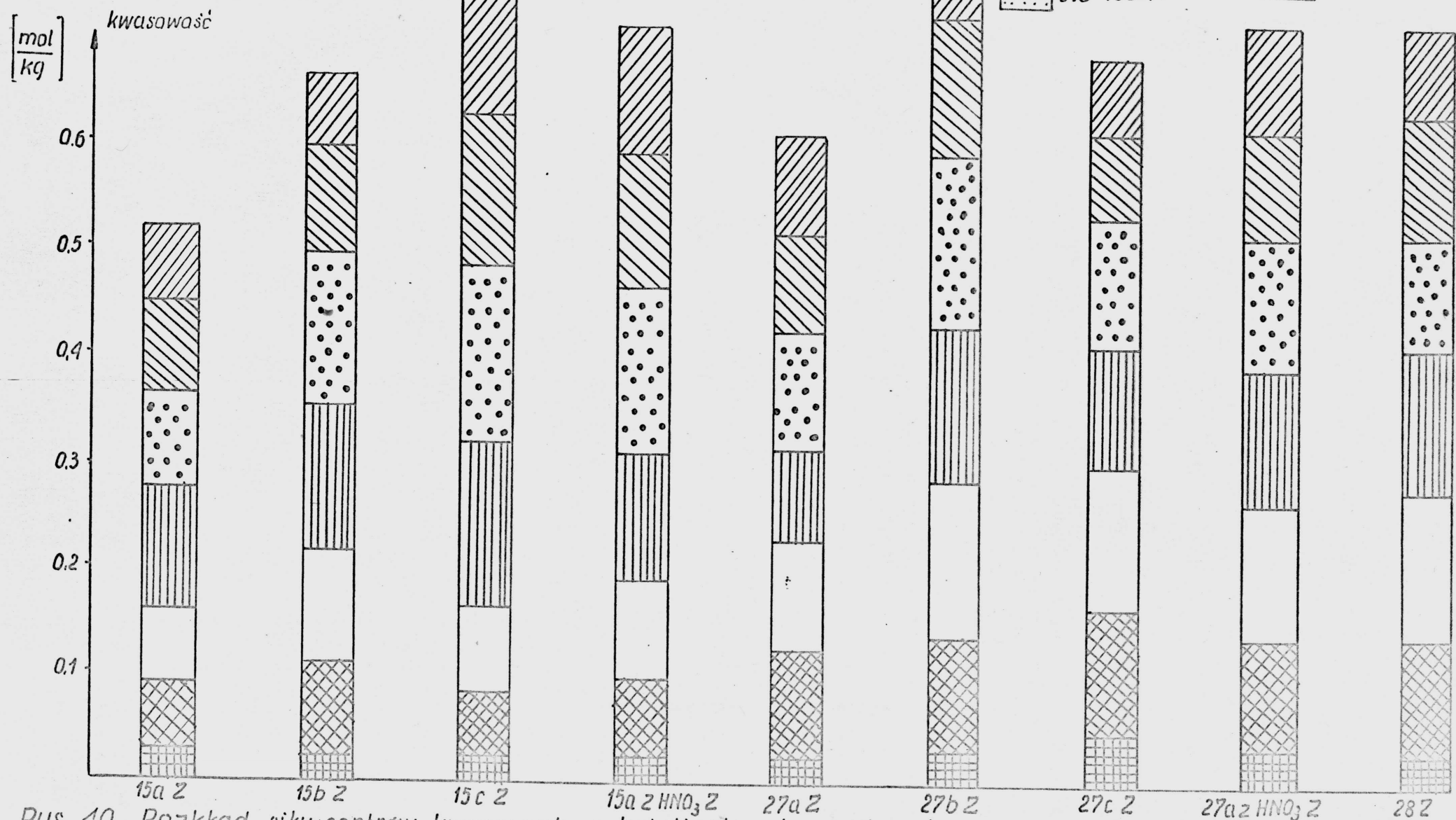


Rys. 39 Rozkład siły centrów kwasowych w amorficznych glinokrzemianach.

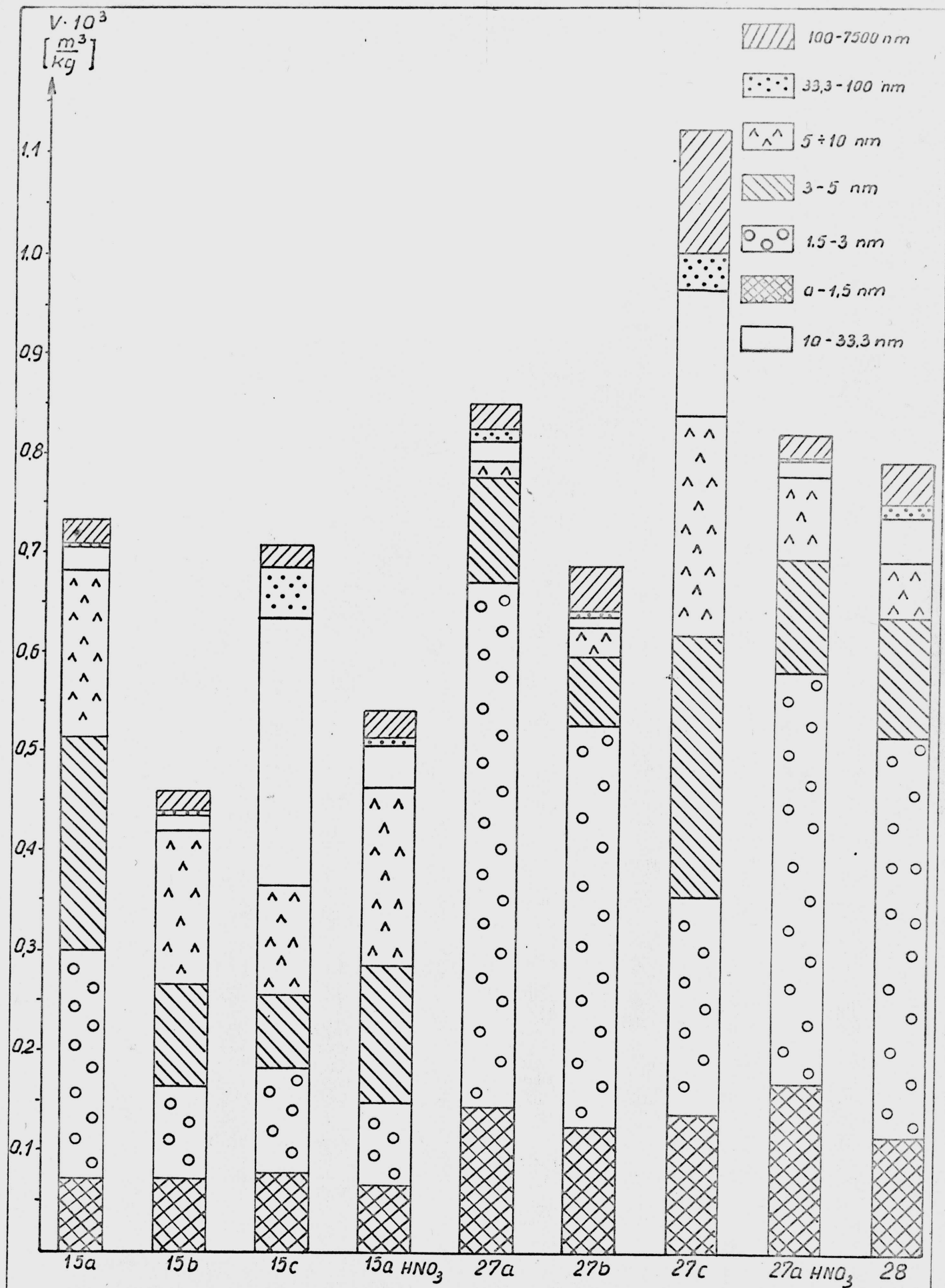
Centra kwasowe o sile odpowiadającej temperaturze desorpcji amoniaku:

453-523K } słabe
523-573K }

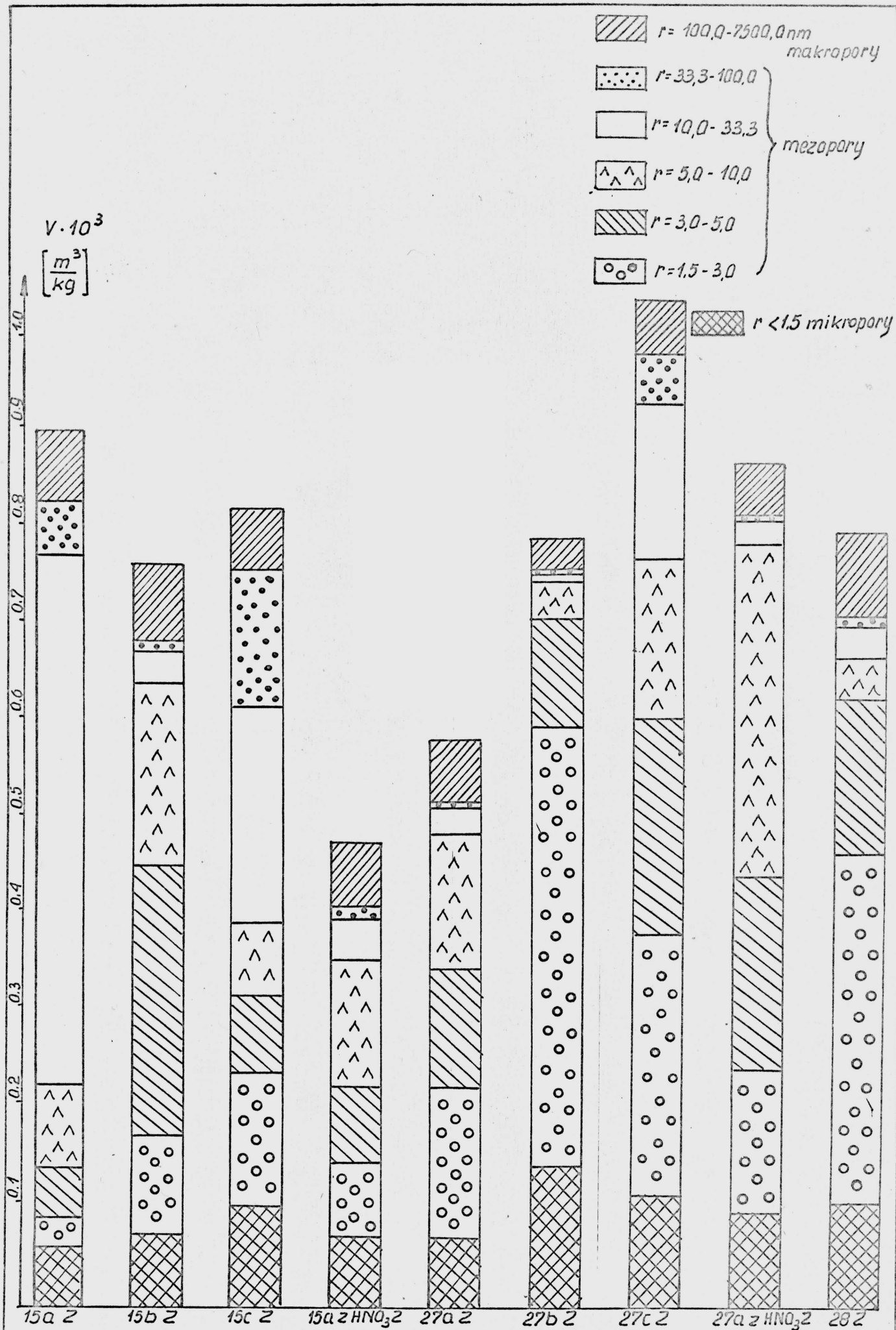
573-623K } średniej
623-673K } mocy
673-723K }
723-773K } silne
773-823K }



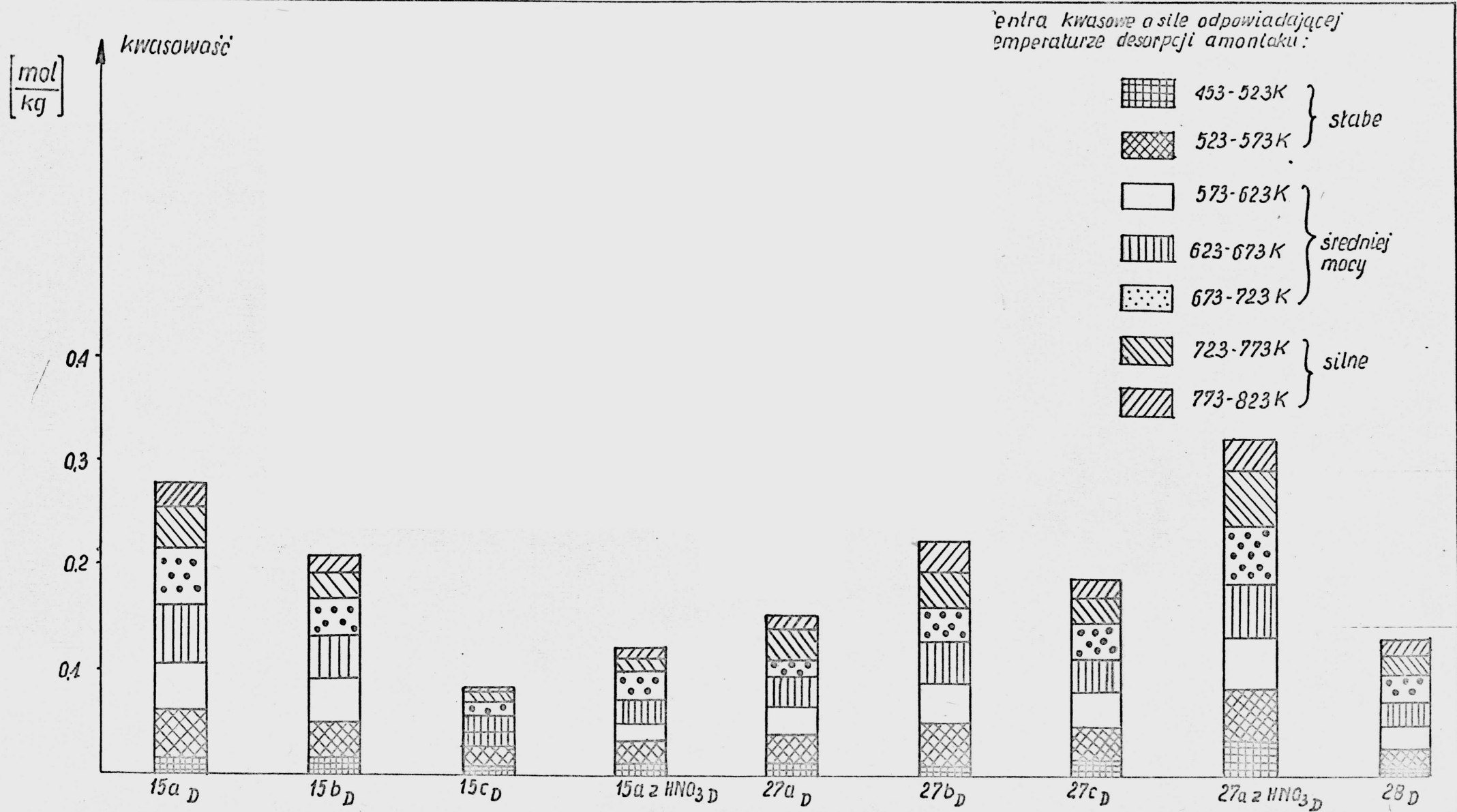
Rys. 40 Rozkład siły centrów kwasowych w katalizatorach zeolitowych.



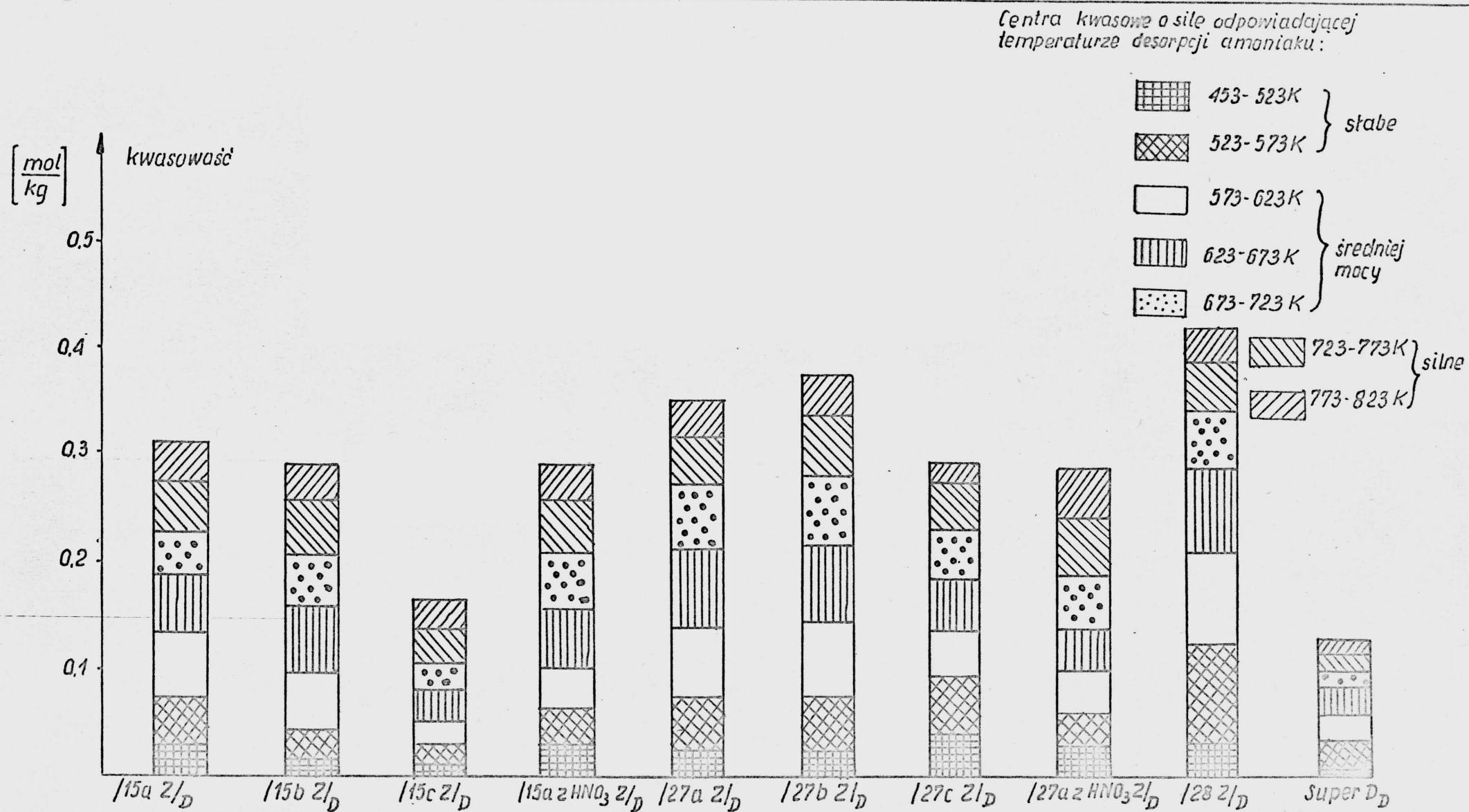
Rys. 41 Rozkład objętości porów w amorficznych glinokrzemianach.



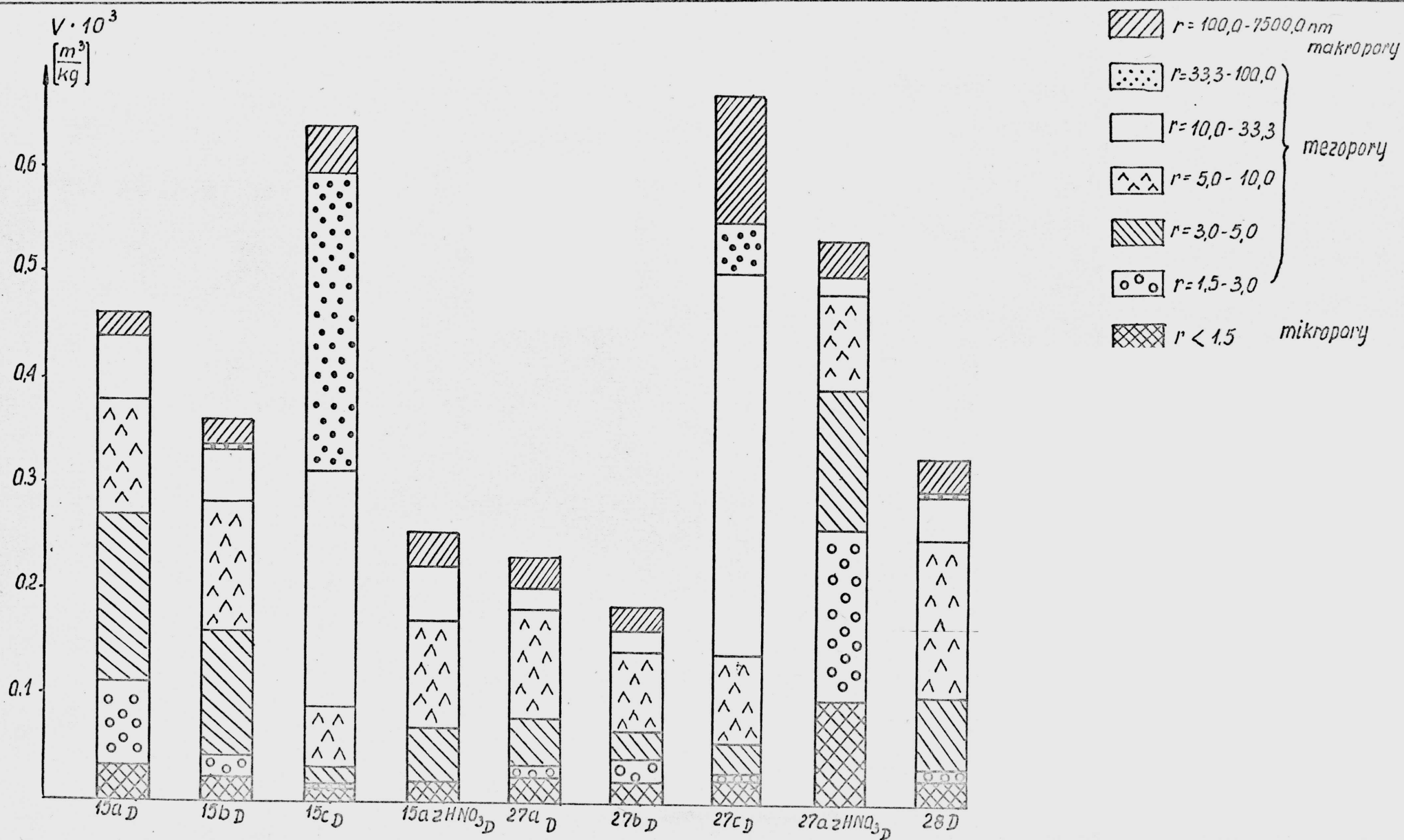
Rys. 42 Rozkład objętości porów w katalizatorach zeolitowych.



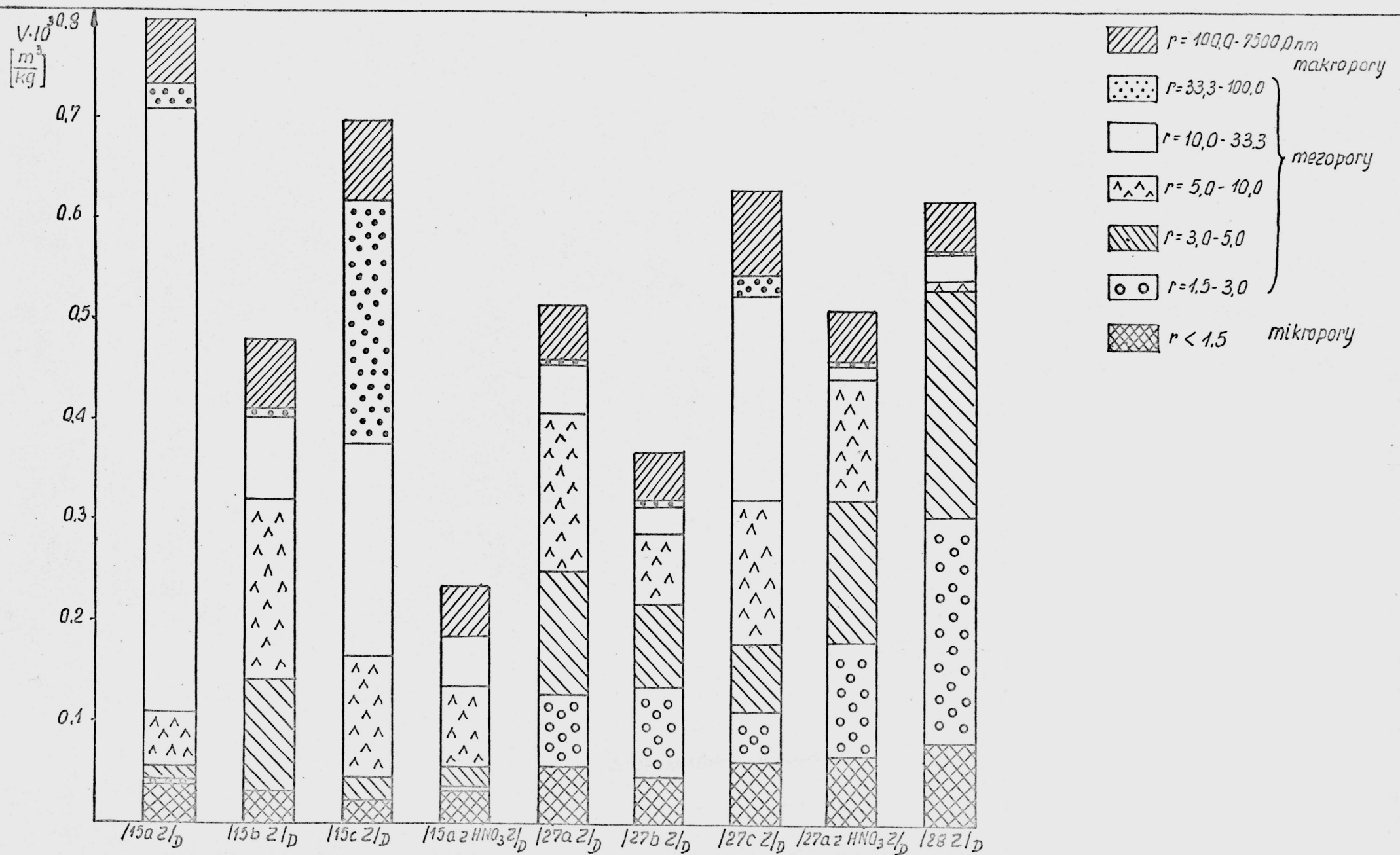
Rys. 43 Rozkład siły centrów kwasowych w amorficznych glinokrzemianach po dezaktywacji.



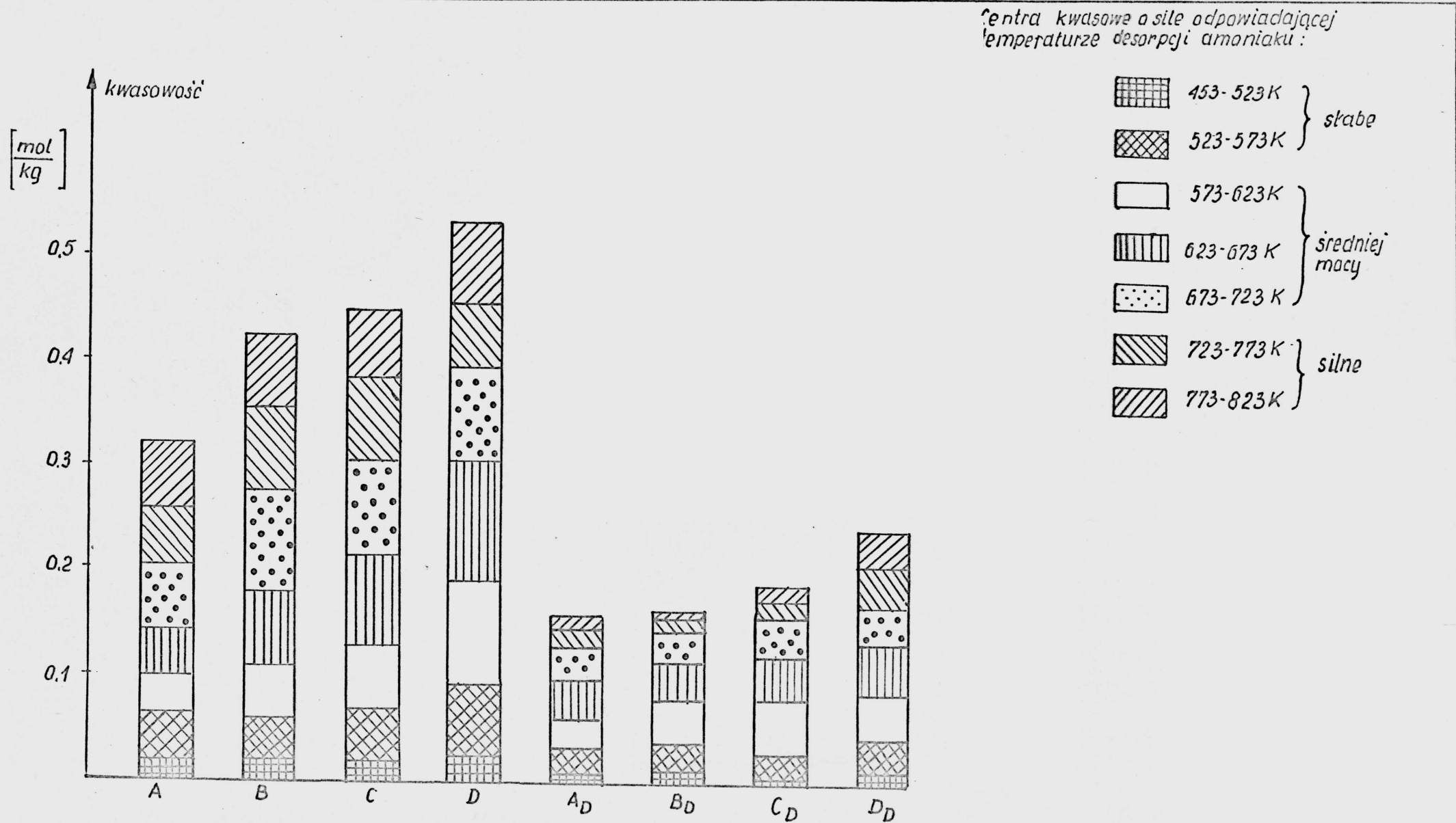
Rys. 44 Rozkład sily centrów kwasowych w katalizatorach zeolitowych po dezaktywacji.



Rys. 45 Rozkład objętości porów w amorficznych glinokrzemianach po dezaktywacji.

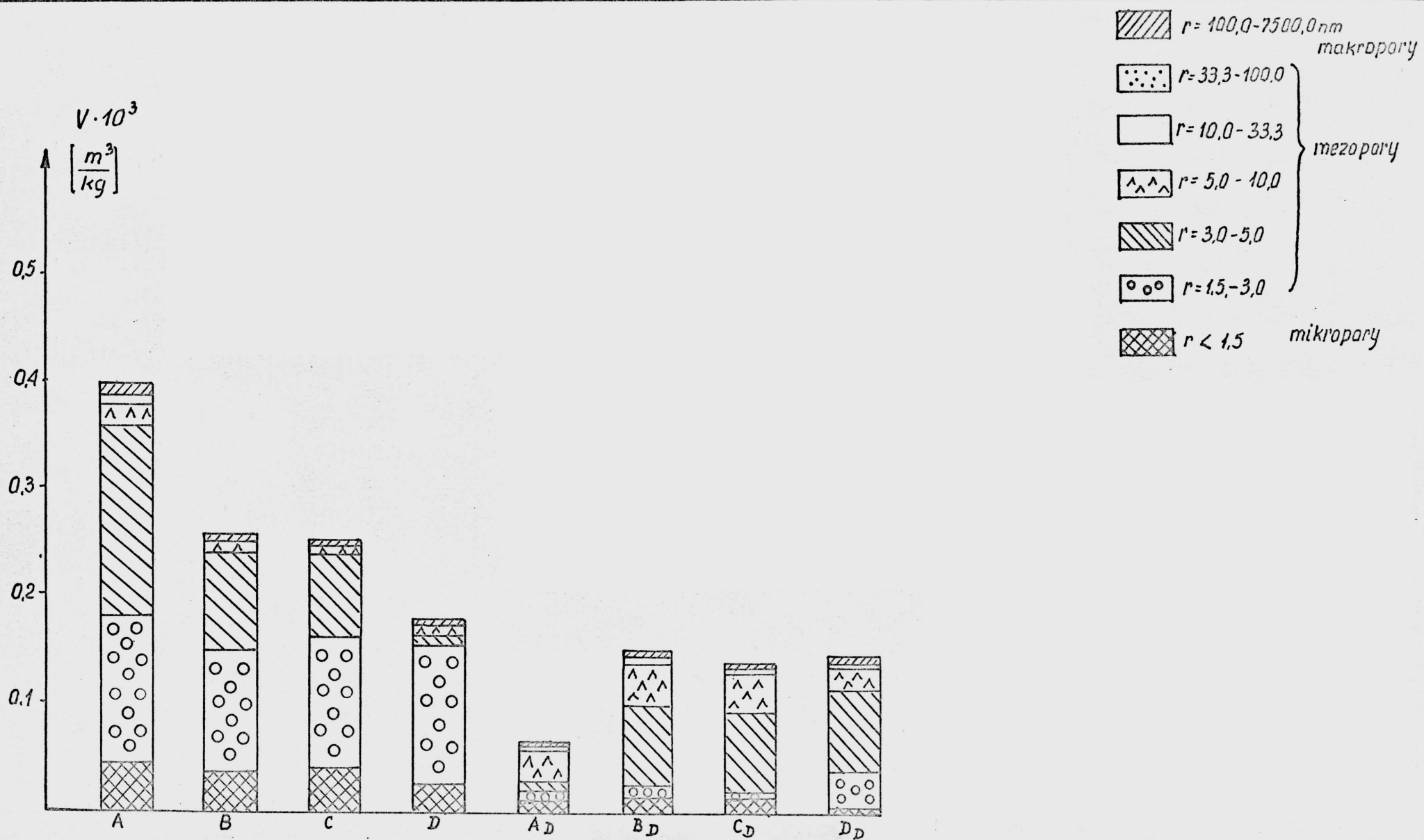


Rys. 46 Rozkład objętości porów w katalizatorach zeolitowych po dezaktywacji.



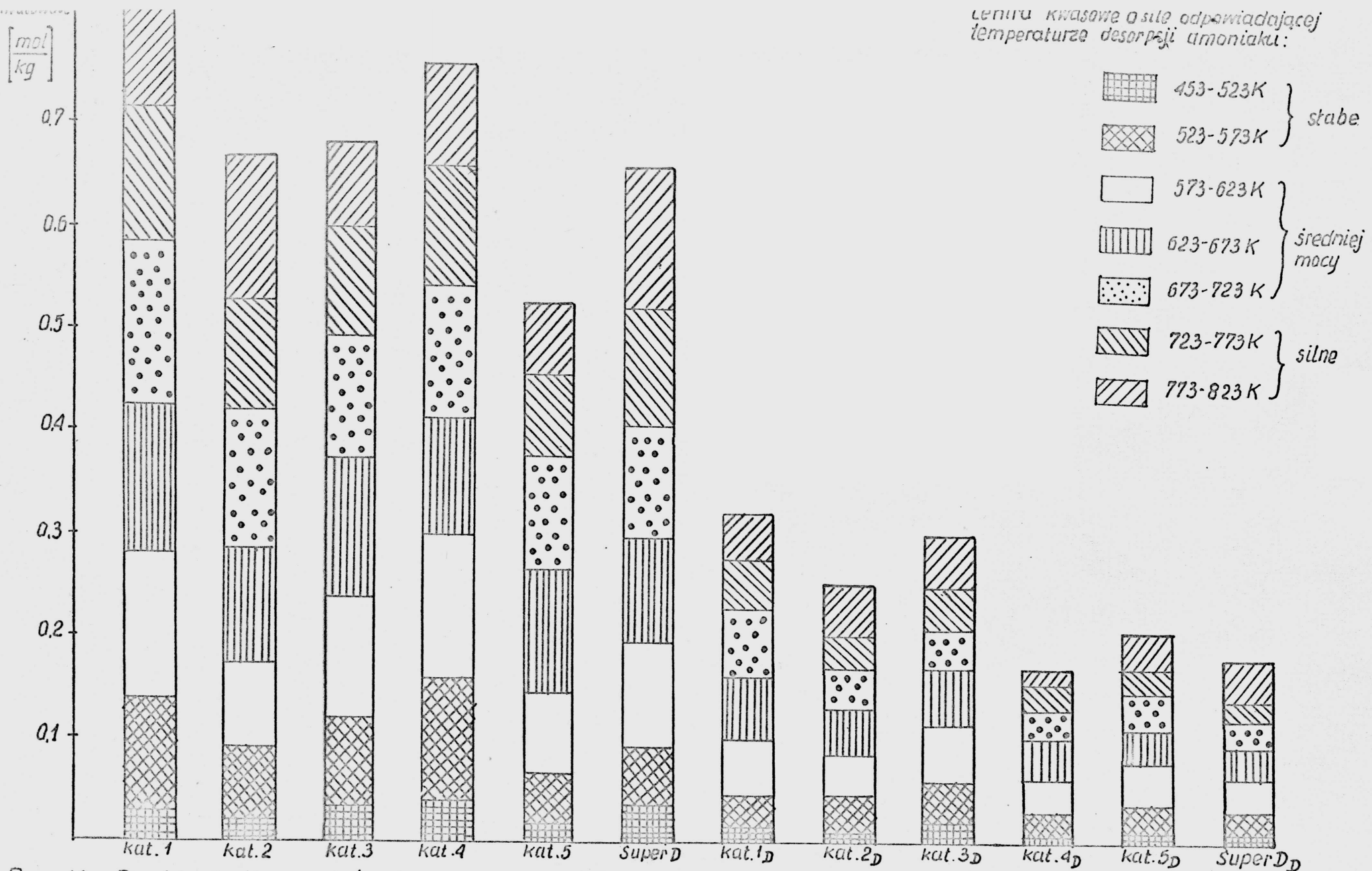
Rys. 47

Rozklad sily centrow kwasowych w matrycach glinokrzemianowych otrzymywanych na bazie sizalu.

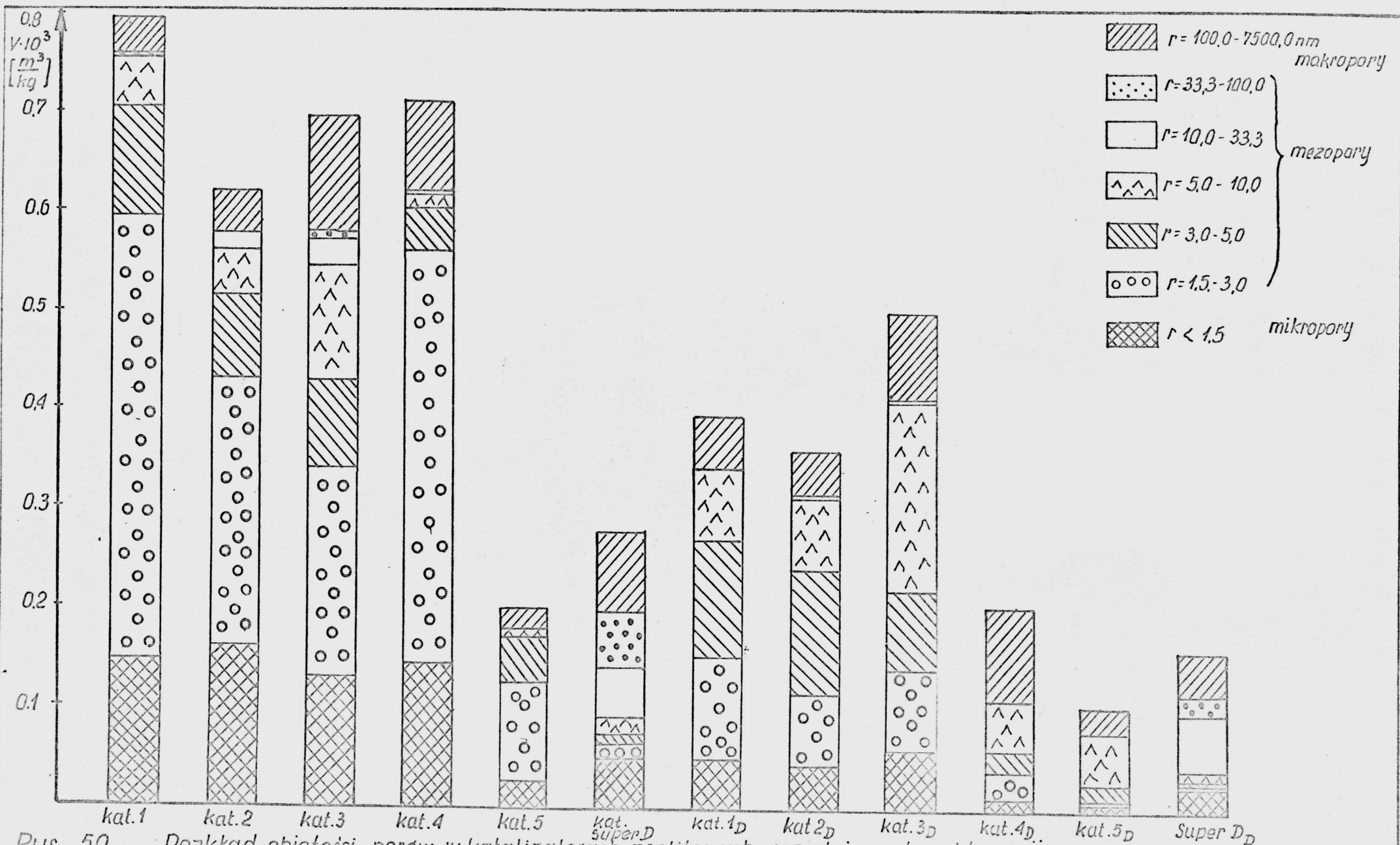


Rys. 48 Rozkład objętości porów w amorficznych glinokrzemianach przed i po procesie dezaktywacji.

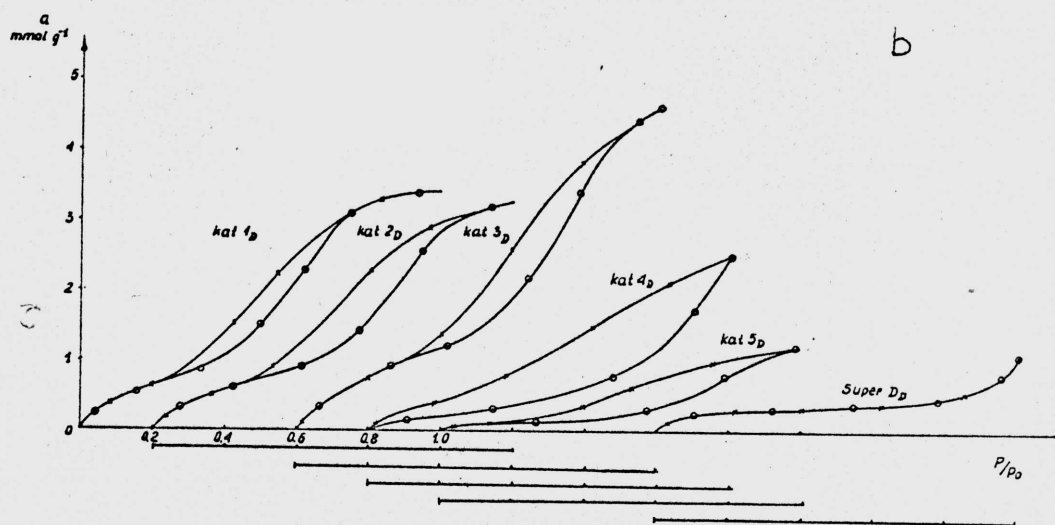
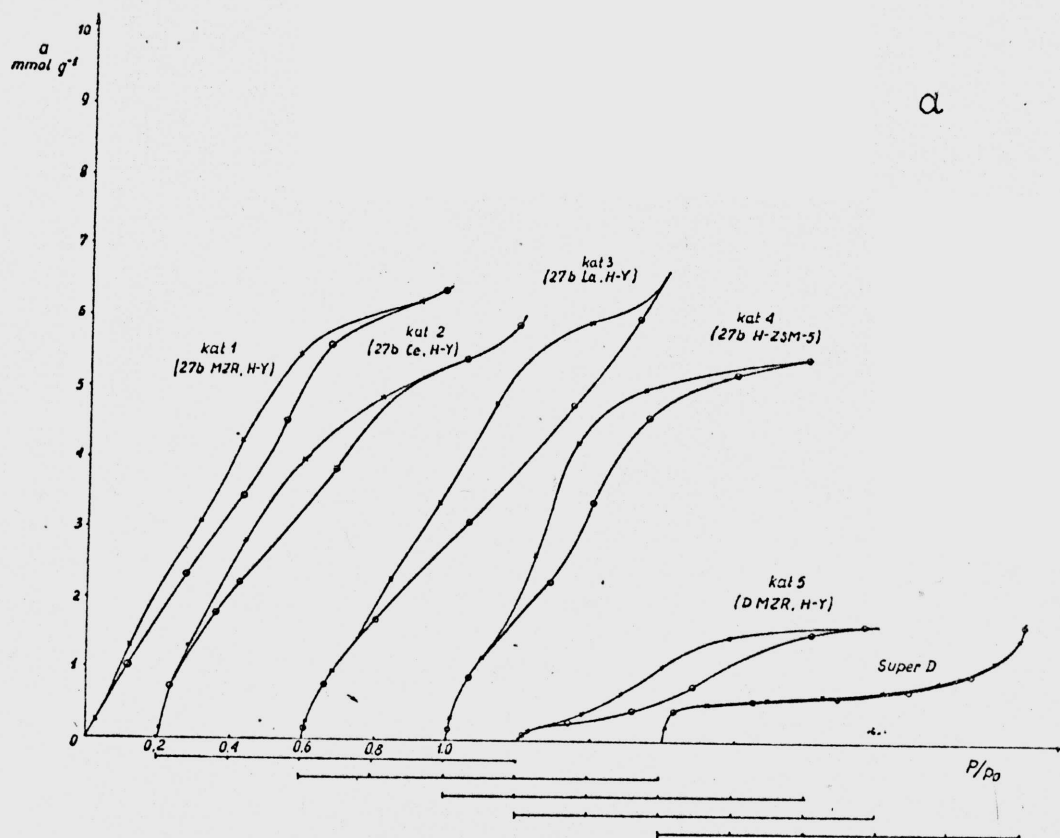
temperatura kwasowa o sile odpowiadającej temperaturze desorpcji amoniaku:



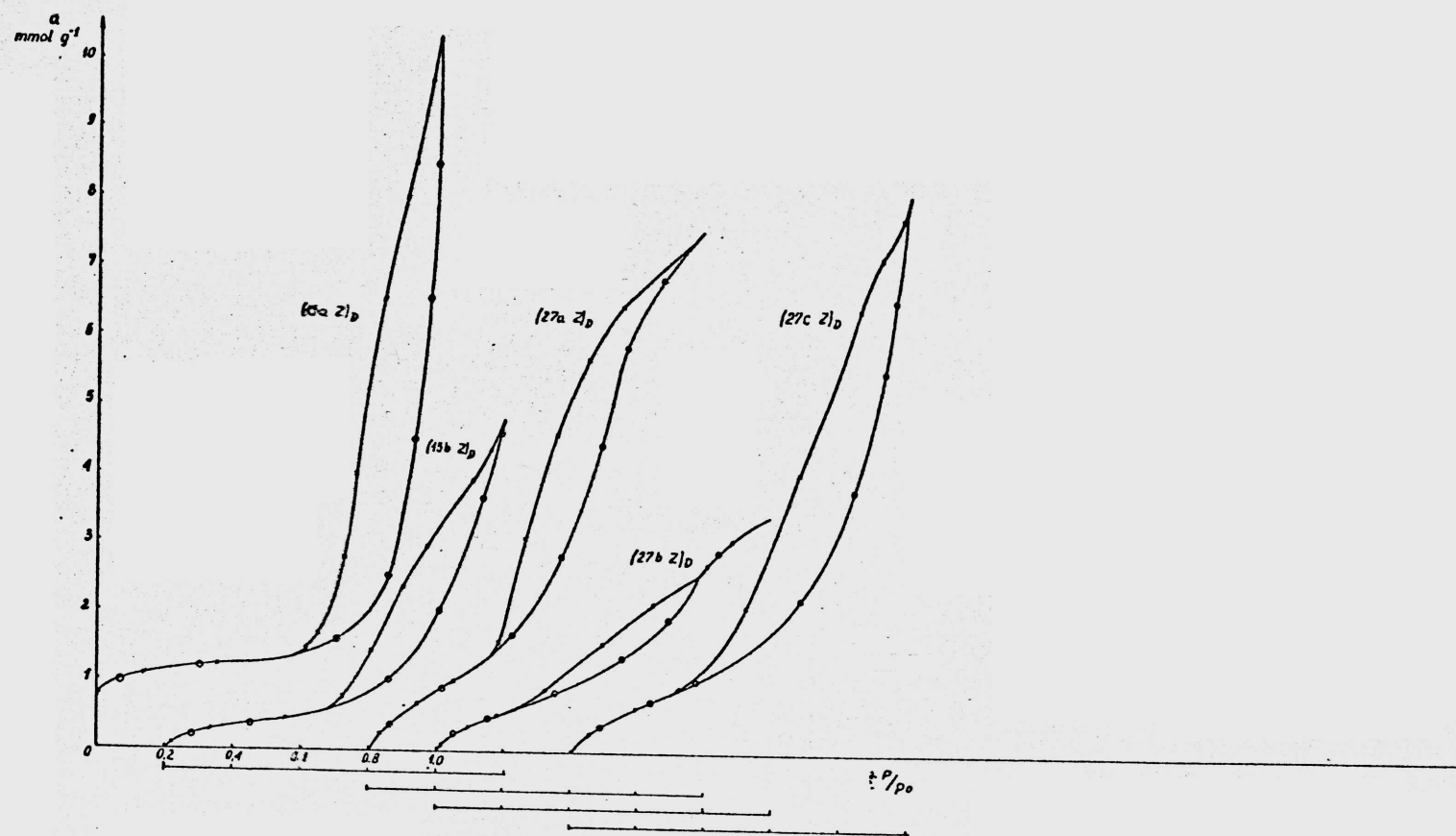
Rys. 49 Rozkład siły centrów kwasowych w katalizatorach zeolitowych przed i po dezaktywacji.



Rys. 50 Rozkład objętości porów w katalizatorach zeolitowych przed i po dezaktywacji.



Rys.51. Izotermy sorpcji par benzenu katalizatorów zeolitowych przed /a/ i po procesie dezaktywacji /b/. Dezaktywacja prób według sposobu VII.



Rys.52. Izotermny sorpcji par benzenu katalizatorów zeolitowych /13 % MZR,H-Y/ po procesie dezaktywacji /wg sposobu II/:

Skróty stosowane w pracy

-
- PN - węglowodory parafinowo-naftenowe
- AL - węglowodory aromatyczne lekkie
- AS - Węglowodory aromatyczne średnie
- AC - węglowodory aromatyczne ciężkie
- Ż - żywice i asfalteny
- ON - olej napędowy
- HON - hydrorafinat oleju napędowego
- DP - destylat próżniowy P-41
- HDP - hydrorafinat destylatu próżniowego P-41
- MZR - kationy metali ziem rzadkich
- indeks mik - wielkości odnoszące się do mikroporów
- indeks mez - wielkości odnoszące się do mezoporów
- indeks mak - wielkości odnoszące się do makroporów
- indeks D - próby po procesie dezaktywacji
- $\bar{r}_c$ - średni promień porów
- V_c - objętość całkowita