

Mgr inż. Iwona Wereszczako-Zielińska

**WPLYW MODYFIKACJI KATALIZATORÓW
NIKLOWO-MOLIBDENOWYCH NA ICH AKTYWNOŚĆ I
SELEKTYWNOŚĆ W WYBRANYCH PROCESACH WODOROWYCH
PRZEROBU FRAKCJI NAFTOWYCH**

Praca wykonana w Instytucie Chemii i Technologii
Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej i przedłożona
Radzie Naukowej Instytutu w celu uzyskania
stopnia naukowego doktora nauk chemicznych

Promotor:
Prof. dr hab. inż. Jolanta Grzechowiak

Wrocław 1999

Promotorowi pracy **Pani Prof. dr hab. inż. Jolancie Grzechowiak** składam serdeczne podziękowania za ukierunkowanie, opiekę naukową oraz cenne wskazówki udzielone mi w czasie realizacji i redakcji niniejszej pracy.

SPIS TREŚCI

	strona
I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA.....	1
1. Procesy wodorowe.....	1
2. Rola procesów wodorowych w poprawie jakości olejów napędowych.....	4
2.1. Oleje napędowe - wymagania jakościowe.....	5
2.2. Skład i własności olejów napędowych.....	8
2.3. Otrzymywanie olejów napędowych - stosowane technologie.....	11
2.3.1. Hydrrafrinacja i uwodornienie frakcji olejów napędowych.....	11
2.3.2. Katalityczne odparafinowanie.....	15
3. Katalizatory procesów hydrrafrinacji i uwodornienia.....	18
3.1. Nośniki katalizatorów hydrrafrinacji.....	21
4. Struktura katalizatorów NiMo/Al ₂ O ₃ i CoMo/Al ₂ O ₃	23
5. Mechanizmy reakcji hydroodsiarczania i hydroodazotowania.....	30
6. Występowanie i otrzymywanie dwutlenku tytanu.....	33
6.1. Zastosowanie dwutlenku tytanu.....	37
6.1.1. Fotokataliza.....	37
6.1.2. Usuwanie tlenków azotu.....	38
6.1.3. Utleniające odwodornienie.....	40
6.1.4. Utlenienie CO.....	40
6.1.5. Selektywne utlenienie węglowodorów.....	40
6.1.6. Metanizacja CO i CO ₂	40
6.1.7. Hydroodsiarczanie.....	41
7. Zastosowanie układów binarnych Al ₂ O ₃ -TiO ₂ , TiO ₂ -ZrO ₂ i TiO ₂ -SiO ₂	46
7.1. Otrzymywanie i własności nośników Al ₂ O ₃ -TiO ₂	46
7.2. Własności katalizatorów Mo/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ i MoNi/Al ₂ O ₃ -TiO ₂	51
II. CEL PRACY.....	65
III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.....	67

1.	Opis stosowanej aparatury i metod badawczych.....	67
1.1.	Badania aktywności katalizatorów.....	67
1.1.1.	Własności surowców.....	67
1.1.2.	Ocena aktywności katalizatorów w procesie hydorafinacji destylatów olejowych.....	68
1.1.2.1	Aktywacja katalizatorów.....	70
1.1.2.2	Ocena przydatności aparatury laboratoryjnej do badań aktywności katalizatorów.....	70
1.1.3.	Ocena aktywności katalizatorów w reakcji hydrogenolizy tiofenu.....	71
1.1.4.	Ocena aktywności katalizatorów w reakcji krakingu kumenu.....	71
1.2.	Metody oznaczeń własności fizykochemicznych nośników i katalizatorów.....	71
1.2.1.	Ciężar nasypowy.....	71
1.2.2.	Porowatość całkowita.....	72
1.2.3.	Powierzchnia właściwa.....	72
1.2.4.	Sorpcja benzenu, pary wodnej i dwutlenku węgla.....	73
1.2.5.	Analiza termiczna.....	75
1.2.6.	Badania mikroskopowe.....	77
1.2.7.	Badania rentgenograficzne.....	77
1.2.8.	Kwasowość nośników i katalizatorów.....	78
1.2.9.	Sulfidacja katalizatorów.....	80
1.2.10.	Termoprogramowana redukcja i termoprogramowane utlenienie katalizatorów..	80
1.3.	Metody oznaczeń własności fizykochemicznych surowców i produktów hydorafinacji.....	81
1.4.	Preparatyka nośników i katalizatorów.....	82
1.4.1.	Preparatyka nośników.....	82
1.4.2.	Preparatyka katalizatorów.....	85
1.5.	Określenie wpływu wybranych związków chemicznych na aktywność katalizatorów molibdenowo-niklowych - badania wstępne.....	85
2.	Binarne układy typu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Nośniki i katalizatory - wpływ ilości tlenku tytanowego.....	89
2.1.	Preparatyka nośników binarnych typu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ metodą współstrącania (metoda 1).....	90
2.2.	Wpływ ilości tlenku tytanu na własności binarnych nośników proszkowych.....	90
2.2.1.	Wpływ obróbki termicznej na własności nośników.....	90

2.2.2.	Własności kwasowe i zasadowe nośników.....	94
2.2.3.	Skład fazowy nośników.....	95
2.2.4.	Analiza termiczna nośników.....	100
2.3.	Wpływ ilości tlenku tytanu na własności i teksturę nośników formowanych.....	106
2.4.	Wpływ zawartości tlenku tytanowego na własności fizykochemiczne katalizatorów molibdenowo-niklowych.....	114
2.4.1.	Tekstura katalizatorów molibdenowo-niklowych.....	114
2.4.2.	Sorpcja pary wodnej i dwutlenku węgla na katalizatorach molibdenowo-niklowych.....	119
2.4.3.	Kwasowość katalizatorów.....	122
2.5.	Wpływ zawartości tlenku tytanowego na aktywność katalizatorów molibdenowo-niklowych.....	125
2.5.1.	Ocena aktywności katalizatorów w reakcji hydrogenolizy tiofenu.....	125
2.5.2.	Ocena aktywności katalizatorów w procesie hydroodsiarczania destylatu olejowego.....	126
2.6.	Ocena aktywności katalizatorów w procesie odazotowania destylatu olejowego	130
2.7.	Wpływ zawartości niklu i molibdenu na aktywność katalizatorów.....	131
2.7.1.	Wpływ zawartości molibdenu na aktywność katalizatorów.....	131
2.7.2.	Wpływ niklu na aktywność katalizatorów molibdenowych.....	134
2.8.	Aktywność katalizatorów w reakcji krakingu kumenu.....	135
2.9.	Omówienie wyników.....	136
3.	Wpływ sposobu wprowadzenia tytanu na aktywność odsiarczającą katalizatorów molibdenowych i molibdenowo-niklowych.....	143
3.1.	Preparatyka katalizatorów.....	143
3.2.	Własności fizykochemiczne i struktura porowata katalizatorów.....	144
3.2.1.	Sorpcja pary wodnej i dwutlenku węgla.....	150
3.2.2.	Badania mikroskopowe.....	153
3.3.	Sulfidacja katalizatorów.....	160
3.4.	Skład fazowy katalizatorów molibdenowo-niklowych.....	160
3.5.	Badania TPR katalizatorów molibdenowych i molibdenowo-niklowych.....	164
3.6.	Aktywność katalizatorów.....	171
3.6.1.	Ocena aktywności katalizatorów w reakcji hydrogenolizy tiofenu.....	171
3.6.2.	Aktywność katalizatorów w procesie hydrrafinacji surowców rzeczywistych..	171
3.6.2.1	Ocena aktywności katalizatorów w procesie hydrrafinacji surowca rzeczywistego 1.....	171

3.6.4.	Własności fizykochemiczne produktów hydrrafinacji.....	175
3.6.5.	Ocena aktywności katalizatorów w procesie hydroodsiarczenia surowca 2.....	177
3.7.	Wpływ zawartości składników aktywnych na aktywność katalizatorów.....	178
3.7.1.	Wpływ zawartości molibdenu na aktywność katalizatorów molibdenowo-niklowych.....	178
3.7.2.	Wpływ niklu na aktywność katalizatorów.....	180
3.7.2.1	Wpływ zawartości niklu na aktywność katalizatorów w reakcji hydrogenolizy tiofenu.....	180
3.7.2.2	Wpływ zawartości niklu na aktywność katalizatorów w procesie hydroodsiarczenia surowca rzeczywistego.....	181
3.8.	Aktywność katalizatorów w reakcji krakingu kumenu.....	183
3.9.	Omówienie wyników.....	184
4.	Dobór warunków preparatyki katalizatorów MoNi/Al ₂ O ₃ dotowanych tlenkiem tytanowym.....	194
4.1.	Metody preparatyki katalizatorów.....	194
4.2.	Własności fizykochemiczne i struktura porowata katalizatorów.....	195
4.2.1.	Sorpcja pary wodnej i dwutlenku węgla na katalizatorach molibdenowo-niklowych.....	199
4.2.2.	Kwasowość katalizatorów.....	203
4.3.	Aktywność katalizatorów.....	204
4.4.	Wpływ zawartości tytanu na aktywność katalizatorów.....	208
4.5.	Porównanie wpływu parametrów procesu hydroodsiarczania na aktywność.....	208
4.5.1.	Plan eksperymentu.....	209
4.5.2.	Równania wielomianowe.....	210
4.5.3.	Metody analizy równań wielomianowych.....	210
4.6.	Omówienie wyników.....	215
IV.	WNIOSKI.....	218
V.	LITERATURA CYTOWANA.....	221

WSTĘP

Zmiany własności i składu olejów napędowych wynikające m.in. z zastrzegających się przepisów w zakresie ochrony środowiska mogą być osiągnięte na drodze zmian technologicznych w zakresie procesów wytwarzających komponenty tego paliwa jak i stosowanych katalizatorów. Jednym z istotnych problemów technologicznych jest uzyskanie olejów napędowych spełniających wymogi dyrektywy 98/70/EC, wg której ustalona na rok 2000 zawartość siarki w olejach napędowych wynosi 350 ppm, zaś na rok 2005 - 50 ppm.

Szacuje się, że obniżenie zawartości siarki w olejach napędowych z 500 do 350 ppm będzie wymagało zwiększenia temperatury procesu o 8 - 10 stopni przy jednoczesnym skróceniu okresu między regeneracjami katalizatora.

W rezultacie zastosowania bardziej aktywnych katalizatorów procesu hydroodsiarczania możliwe będzie zwiększenie szybkości objętościowych oraz poddawanie temu procesowi surowców o wyższej końcowej temperaturze wrzenia.

Jeżeli celem rozwiązań technologicznych staje się zwiększenie uzysku olejów napędowych na drodze zwiększenia końcowej temperatury wrzenia stosowanych destylatów olejowych korzystne jest zastosowanie katalizatorów molibdenowo-niklowych. Katalizatory te posiadają lepsze, w porównaniu do katalizatorów molibdenowo-kobaltowych własności katalityczne w odniesieniu do surowców charakteryzujących się większą zawartością azotu i większym stopniem aromatyczności.

Jednym z kierunków badań mających na celu zwiększenie aktywności hydroodsiarczającej katalizatorów są badania nad zastosowaniem w ich preparatyce nowych nośników. Doniesienia literaturowe wskazują, że zwiększenie aktywności można uzyskać w rezultacie zastosowania binarnych układów tlenkowych typu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2$.

Przedmiotem podjętych w niniejszej pracy badań są układy glinowo-tytanowe różniące się zawartością TiO_2 oraz metodą wprowadzenia tlenku tytanowego

do nośnika i katalizatora. W celu charakterystyki nośników i katalizatorów stosowano adsorpcje azotu, benzenu, pary wodnej, CO_2 i amoniaku. Właściwości kwasowe oznaczano także z zastosowaniem adsorpcji pirydyny i krakingu kumenu. Wpływ TiO_2 na przemiany fazowe i skład fazowy określano na podstawie termogravimetrii oraz badań rentgenograficznych. Dla porównania katalizatorów $\text{MoNi/Al}_2\text{O}_3$ z $\text{MoNi/Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2$ stosowano termoprogramowaną redukcję i nasiarczanie oraz mikroskopię elektronową. Oznaczenie aktywności katalizatorów molibdenowych i molibdenowo-niklowych o różnej zawartości składników aktywnych przeprowadzano w oparciu o konwersję tiofenu oraz stopień hydrrafinacji destylatów olejowych o różnym składzie frakcyjnym.

Na podstawie eksperymentów przeprowadzonych zgodnie z matematycznym planem doświadczeń określono wpływ parametrów procesu na aktywność modyfikowanych katalizatorów procesu hydroodsiarczania.

Przemysłowe katalizatory hydroodsiarczania zawierają 12 - 16 %mas. MoO_3 i 2 - 9 %mas. NiO lub 1 - 4 %mas. CoO . Z ekonomicznego punktu widzenia uzasadnione są badania nad określeniem możliwości zmniejszenia zawartości składników aktywnych w katalizatorach hydrrafinacji.

I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. Procesy wodorowe

Procesy wodorowe odgrywają istotną rolę w przemyśle rafineryjnym. Celem procesów wodorowych jest między innymi ograniczenie produkcji cięższych frakcji na rzecz zwiększenia produkcji paliw silnikowych, olejów smarowych i surowców do syntez petrochemicznych. Stosowanie procesów wodorowych umożliwia elastyczną przeróbkę różnych gatunków rop i przystosowanie się do wahań zapotrzebowania na poszczególne produkty. Procesom wodorowym należy również przypisać sukcesy przemysłu rafineryjnego w zakresie spełniania zaostrzających się wymagań odnośnie jakości produktów narzucanych przez postęp techniczny i wciąż nowelizowane przepisy ochrony środowiska naturalnego.

Największy udział w przerobie frakcji ropy naftowej ma proces hydorafinacji. Względy ekonomiczne w coraz większym stopniu rzutują na jakość stosowanych w tym procesie katalizatorów. Opracowanie bardziej aktywnych katalizatorów pozwala na obniżenie zawartości siarki i azotu w otrzymanych produktach przy nieco niższych temperaturach oraz większych szybkościach objętościowych.

W przemyśle rafineryjnym wzrasta także rola hydrokrakingu. W procesie tym zachodzi znacznie większe, w porównaniu z hydorafinacją zmniejszenie masy cząsteczkowej zawartych w surowcu węglowodorów z równoczesnym ich głębokim odsiarczeniem, odazotowaniem oraz uwodornieniem.

Według danych Shell Internationale Petroleum Mij. z roku 1995 liczbę zdolność produkcyjną instalacji hydrokrakingu na rok na świecie (115 jednostek) przekraczała 135 mln ton [1].

Procesowi hydrokrakingu mogą być poddawane zarówno destylaty jak i pozostałość z destylacji atmosferycznej. Typowym przykładem hydrokrakingu destylatów jest proces przeróbki destylatów atmosferycznych i próżniowych na paliwa silnikowe. Surowcami w tej grupie procesów mogą też być oleje cyrkulacyjne z krakingu katalitycznego, krakingu termicznego i koksowania, z

visbrekingu, destylaty z procesu pirolizy, deasfaltyzaty z procesu odasfaltowania rozpuszczalnikowego. W zależności od potrzeb proces hydrokrakingu może być ukierunkowany na produkcję benzyny, paliwa odrzutowego, oleju napędowego lub wsadu na kraking katalityczny. Ciągły wzrost zużycia paliw stosowanych w transporcie samochodowym i lotniczym oraz konieczność sprostania wymogom ochrony środowiska zwiększa udział procesów hydrokrakingu i hydrrafinacji w przetwórstwie ropy naftowej (tab. 1).

Tabela 1 Udział procentowy procesów hydrokrakingu i hydrrafinacji w przerobie ropy naftowej [2].

Obszar geograficzny	1985	1990	1995
Północna Ameryka	63,1	68,4	73,0
Kraje OECD	43,4	46,3	55,1
Japonia	69,5	80,9	77,4
Środkowy Wschód	32,1	47,4	40,5
Kraje mniej rozwinięte	28,7	31,1	31,3

W procesie hydrokrakingu stosowane są katalizatory dwufunkcyjne. Dla surowców charakteryzujących się dużą zawartością siarki stosowane są przede wszystkim katalizatory, w skład których wchodzi nikiel i wolfram, nikiel i molibden lub kobalt i molibden. Jako nośniki katalizatorów mogą być stosowane glinokrzemiany, zeolity lub tlenki glinu. W celu uzyskania pożądanych produktów z optymalną wydajnością funkcje kwasowa i uwodarniająco-odwadarniająca katalizatorów muszą być do siebie dokładnie dostosowane.

W przemysłowych instalacjach hydrokrakingu stosowane są rozwiązania pozwalające na prowadzenie procesu w jednym lub dwu stopniach.

W procesie dwustopniowym, w pierwszym reaktorze z surowca usuwane są metale i asfalteny, a w następnym zachodzą reakcje hydroodsiarczania (HDS) i hydroodazotowania (HDN), hydrokrakowania i uwodornienia (HCG i HYD) [3].

W procesie jednostopniowym wypełnienie reaktora stanowi kilka warstw katalizatora o zróżnicowanej aktywności i selektywności. Dzięki opracowaniu

wysoko aktywnych katalizatorów odpornych na zatrucie związkami siarki i azotu te rozwiązania znajdują coraz szersze zastosowanie [1].

Parametry procesu hydrokrakingu (temperatura 330-450 °C, ciśnienie 7-20 MPa, szybkość objętościowa podawania surowca 0,6-1,5 h⁻¹, względny udział strumienia gazu obiegowego wynosi 1400-2700 Nm³/m³ surowca) zależą od założonego celu procesu, rodzaju używanych katalizatorów, surowca wyjściowego i stosowanych rozwiązań technologicznych.

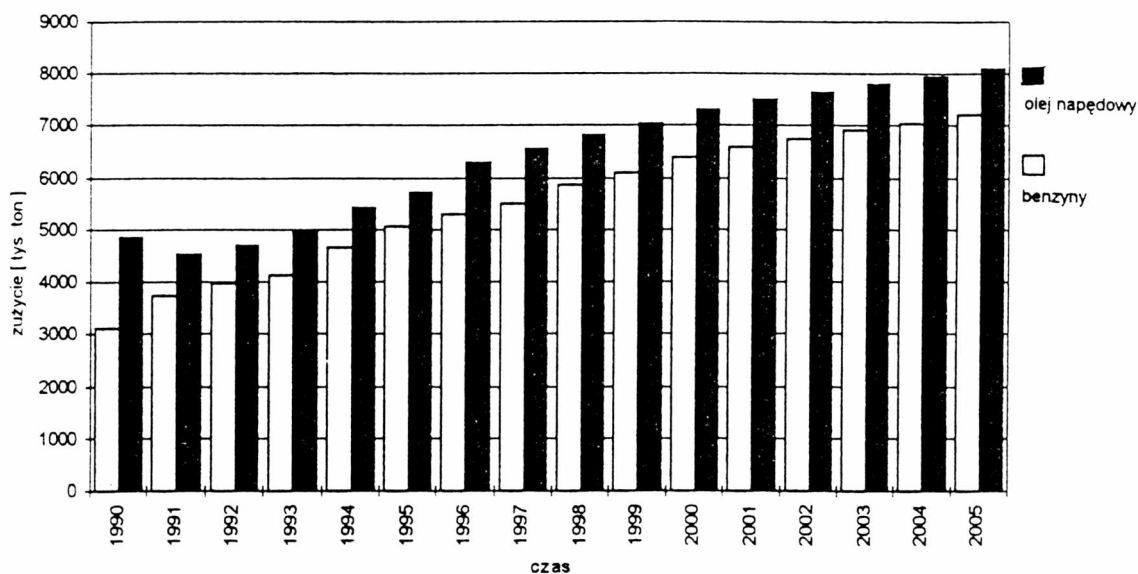
Procesy hydrorafinacji i uwodornienia stosowane są w takich procesach przerobu frakcji naftowych jak:

- odsiarczenie lekkiej frakcji benzynowej przed procesem jej izomeryzacji
- odsiarczenie ciężkiej frakcji benzynowej z destylacji pierwotnej kierowanej do procesu reformingu,
- odsiarczenie, odazotowanie i uwodornienie ciężkiej benzyny z krakingu katalitycznego, koksowania, visbrekingu i pirolizy
- odsiarczenie oraz obniżenie zawartości węglowodorów aromatycznych w nafcie i paliwie odrzutowym
- odsiarczenie, odazotowanie i uwodornienie węglowodorów aromatycznych we frakcjach oleju napędowego
- odsiarczenie, odazotowanie i poprawienie zapachu lekkich olejów opałowych
- łagodna rafinacja wykańczająca olejów smarowych (usunięcie żywic, poprawa stabilności, barwy i zapachu)
- wysokociśnieniowa i wysokotemperaturowa hydrorafinacja olejów smarowych (m in. zwiększenie wskaźnika lepkości)
- głębokie uwodornienie węglowodorów aromatycznych zawartych w parafinie
- odsiarczenie i odazotowanie surowca na kraking katalityczny oraz na hydrokraking
- odsiarczenie, odazotowanie, usunięcie asfaltenów i metali z pozostałości atmosferycznej i próżniowej

2. Rola procesów wodorowych w poprawie jakości olejów napędowych

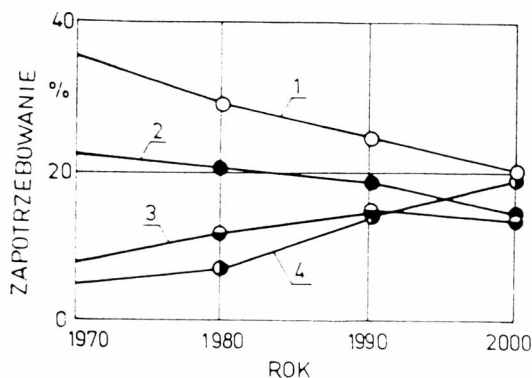
W Europie Zachodniej w latach 1973 - 1995 zapotrzebowanie na oleje napędowe wzrosło z 36,6 do 108,8 mln ton. Według prognozy na rok 2000 jego zużycie będzie wynosiło 120 mln ton [4, 5].

W Polsce zużycie oleju napędowego wzrosło w latach 1991-1995 z 4653 do 5759 tys. ton. Zakłada się że, w roku 2000 zużycie oleju napędowego przekroczy 7000 tys. ton, z czego ponad 80 % będzie dostarczone na rynek przez polski przemysł rafineryjny (rys. 1) [6, 7].



Rys.1 Zapotrzebowanie na paliwa silnikowe w Polsce [7].

Przewidywane zapotrzebowanie na poszczególne rodzaje paliw w Europie do roku 2000 przedstawiono na rysunku 2 [8].



Rys. 2 Zapotrzebowanie na paliwa w Europie: 1-olej opałowy; 2-lekki olej opałowy; 3-benzyna; 4-paliwo do silników odrzutowych i olej napędowy [8].

W produkcji wysokojakościowych olejów napędowych oprócz procesów hydorafinacji stosowane są procesy uwodornienia, katalitycznego odparafinowania a także hydrokrakingu.

2.1. Oleje napędowe - wymagania jakościowe

Podstawowe własności oleju napędowego, które decydują o jego jakości to przede wszystkim:

- liczba cetanowa, która rzutuje na zdolność paliwa do samozapłonu i przebieg procesu spalania, a w konsekwencji na skład spalin,
- lepkość i skład frakcyjny, które decydują o uzyskaniu odpowiedniego stopnia rozpylenia i odparowania paliwa w komorze spalania,
- własności niskotemperaturowe umożliwiające stosowanie paliwa w warunkach zimowych,
- zawartość siarki i azotu, które mają wpływ na skład spalin (zawartość SO_2 , CO , NO_x i cząstek stałych).

Zaostrzające się od drugiej połowy lat 80-tych przepisy w zakresie ochrony środowiska ograniczają emisję z silników Diesla tlenków siarki, tlenków azotu i związków aromatycznych [9-12].

Na podstawie badań przeprowadzonych w Unii Europejskiej stwierdzono, że transport samochodowy jest źródłem emisji 80 % tlenku węgla, 60 % tlenków azotu i 60 % węglowodorów aromatycznych [13]. Powyższe wyniki potwierdzają badania niemieckie, według których 70 % tlenków azotu, 50 % węglowodorów z czego 90 % stanowi benzen, pochodzą z silników samochodowych [14, 15].

W 1991 roku opracowano europejski długoletni program obniżania emisji substancji toksycznych z silników pojazdów spalinowych. Wprowadzona w 1993 roku przez Europejski Komitet Normalizacyjny (CEN) specyfikacja EN 590 zawiera wymagania dotyczące jakości olejów napędowych.

Tabela 2 Proponowane własności oleju napędowego [19].

Własności	Wymagania Unii Europejskiej				Karta ACEA*	
	Wymagania EN-590		Prognozowane własności handlowych olejów napędowych w roku 2000		Wymagania aktualne	Wymagania przyszłe
	aktualne	proponowane na rok 2000	po przyjęciu wymagań EN	bez przyjęcia wymagań EN		
Liczba cetanowa	min. 49	min. 51	min. 53	min. 51	min. 53	min. 58
Gęstość kg/m ³	820-860	max. 845	max. 835	max. 843	820-850	820-840
Temp. oddestylowania 95%obj. [°C]	max. 370	max. 360	max. 350	max. 355	max. 355	max. 340
Zawartość siarki [mg/kg]	max. 500	max. 350	max. 300	max. 450	max. 300	max. 30
Sumaryczna zawartość węglowodorów aromatycznych [% (m/m)]	-	-	-	-	max. 20	max. 10
Zawartość aromatów dwu- i trójpierścieniowych [% (m/m)]	-	max. 11	max. 6	max. 9	max. 4	max. 1

* Europejskie Stowarzyszenie Konstruktorów Samochodowych

W celu dostosowania się do tych wymagań od 1.10.1994 obniżono zawartości siarki w olejach napędowych do poziomu 0,20 %m/m, a od 1.10.1996 do poziomu 0,05 % (m/m) [16, 17, 18]. W tabeli 2 przedstawiono prognozy zmian jakościowych olejów napędowych w Europie w oparciu o propozycje Unii Europejskiej i Stowarzyszenie Europejskich Konstruktorów Samochodowych ACEA [19].

Najostrzejsze regulacje prawne odnośnie zawartości węglowodorów aromatycznych są obecnie wprowadzone w Szwecji (tab. 3).

Tabela 3 Własności olejów napędowych w Europie, USA i Japonii [20].

Kraj	Max. zawartość siarki [%mas.]	Max. zawartość aromatów [%obj.]	Min. LC	Obowiązuje od:
EWG	0,05	25	47	1996
USA	0,05	35	40	1993
Kalifornia	0,05	10	48	1993
Szwecja				
Klasa 1	0,001	5	50	1991
Klasa 2	0,005	20	47	1991
Japonia	0,2	-	40	1992
	0,05	-	45	1997

Na podstawie zależności między własnościami oleju napędowego, a emisją szkodliwych substancji stwierdzono, że na zawartość cząstek stałych w spalinach (sadzy, tlenków i soli nieorganicznych, głównie siarczanów) mają wpływ przede wszystkim: zawartość węglowodorów aromatycznych (zwłaszcza dwu- i trójpierścieniowych), zawartość związków siarki i końcowa temperatura wrzenia oleju napędowego (tab. 4) [21-25]. Stwierdzono, że 80-95 % związków zawierających siarkę występujących w oleju napędowym przekształca się w wyniku spalania oleju w silniku w dwutlenek siarki [26]. Część SO_2 utlenia się do SO_3 tworząc w obecności wody siarczany, które

absorbując się na powierzchni cząstek stałych mogą zwiększyć ich emisję o 10 - 15 %.

Tabela 4 Wpływ zmian własności oleju napędowego oraz zawartości węglowodorów aromatycznych na obniżenie poziomu emisji cząstek stałych w spalinach z silników Diesla [27].

Zakres zmian własności oleju napędowego	Obniżenie emisji cząstek stałych [%]
Obniżenie zawartości siarki z 0,2 do 0,05 %m/m	4 - 7
Obniżenie gęstości z 840 do 800 kg/m³	do 13
Podwyższenie liczby cetanowej o 5 jednostek	do 5
Obniżenie zawartości węglowodorów aromatycznych o 10 %	do 3

2.2. Skład i własności olejów napędowych

W zależności od charakteru chemicznego ropy naftowej frakcje o zakresie wrzenia oleju napędowego zawierają od 0,3 do 1,5 %mas. siarki. Zawartość siarki zwiększa się wraz ze zwiększeniem końcowej temperatury wrzenia tych frakcji [28].

We frakcjach o zakresie wrzenia oleju napędowego występują głównie siarczki alifatyczne; stanowią one około 80 % sumarycznej zawartości związków siarki. Pozostałą część stanowią merkaptany, siarczki aromatyczne i cykliczne oraz heterocykliczne związki siarki. Udział poszczególnych grup związków siarki zależy od rodzaju wyjściowego surowca [29]. Podatność na odsiarczenie związków siarki zawartych w frakcjach o zakresie wrzenia oleju napędowego maleje w szeregu: tiofenole > merkaptany > tiofany > benzotiofany > siarczki aromatyczne > siarczki parafinowo-aromatyczne > siarczki alifatyczne, tiofeny, benzotiofeny [29].

Występujące w olejach napędowych związki typu dwubenzotiofenów (DBT) w zależności od ich podatności na odsiarczanie można podzielić się na trzy grupy [30]:

Grupa 1 - DBT i alkilowe pochodne DBT charakteryzujące się brakiem podstawników w 4 i 6 pozycji

Grupa 2 - alkilowe pochodne DBT z jednym podstawnikiem w pozycji 4 lub 6
Grupa 3 - alkilowe pochodne DBT z dwoma podstawnikami w pozycjach 4 i 6.

Niższa reaktywność w procesie HDS pochodnych dwubenzotiofenu podstawionych w pozycjach 4 lub 6 oraz 4 i 6 jest tłumaczona efektem sterycznym podstawników w tych pozycjach i utrudnioną adsorpcją tych związków na centrach aktywnych.

Głównym składnikiem węglowodorów aromatycznych zawartych we frakcjach olejów napędowych są alkilonaftaleny; jedno- i trójpierścieniowe węglowodory aromatyczne występują w znacznie mniejszym stężeniu.

W **tabeli 5** podano porównawczą charakterystykę frakcji olejowych otrzymywanych w różnych procesach technologicznych. Oleje napędowe otrzymywane w procesie krakingu katalitycznego, koksowania fluidalnego i visbrekingu charakteryzują się, w porównaniu z olejem otrzymywanym w procesie hydrokrakingu, większą zawartością związków siarki oraz węglowodorów aromatycznych [31].

Występujące we frakcjach o zakresie wrzenia oleju napędowego związki azotu to pochodne pirolu, pirydyny i chinoliny. Zawartość tych związków zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury wrzenia destylatów. W produktach wtórnej przeróbki ropy naftowej największe stężenie związków zawierających azot występuje w produktach otrzymanych w procesie koksowania fluidalnego.

Związki siarki, a także węglowodory aromatyczne, charakteryzują się dobrymi właściwościami smarnymi. Obniżenie zawartości tych związków jak również obniżenie końcowej temperatury wrzenia olejów napędowych, wpływa negatywnie na własności smarne tych paliw co może powodować uszkodzenie elementów pomp wtryskowych. Problem ten może być rozwiązany przez zastosowanie specjalnych dodatków przeciwzużyciowych [17].

Tabela 5 Własności olejów napędowych [31].

Własności	Destylacja pierwotna	Proces krakingu katalitycznego	Proces hydrokrakingu	Proces visbrekingu	Proces kokszowania opóźnionego	Proces kokszowania fluidalnego
Gęstość [kg/m³]	0,845	0,942	0,820	0,860	0,857	0,936
Siarka [%mas.]	1,2	2,76	0,006	2,70	0,45	3,8
Azot [%mas.]	0,03	0,063	0,001	0,06	0,04	0,1
Liczba cetanowa	55	21	54	40	40	27
Liczba bromowa [g Br/100g]	0,5	15	0	20	17	21
Skład grupowy [%obj.] węglowodory						
- parafinowe	34	14	40	22	30	4
- naftenowe	41	9	55	38	35	31
- aromatyczne	25	77	5	40	35	65

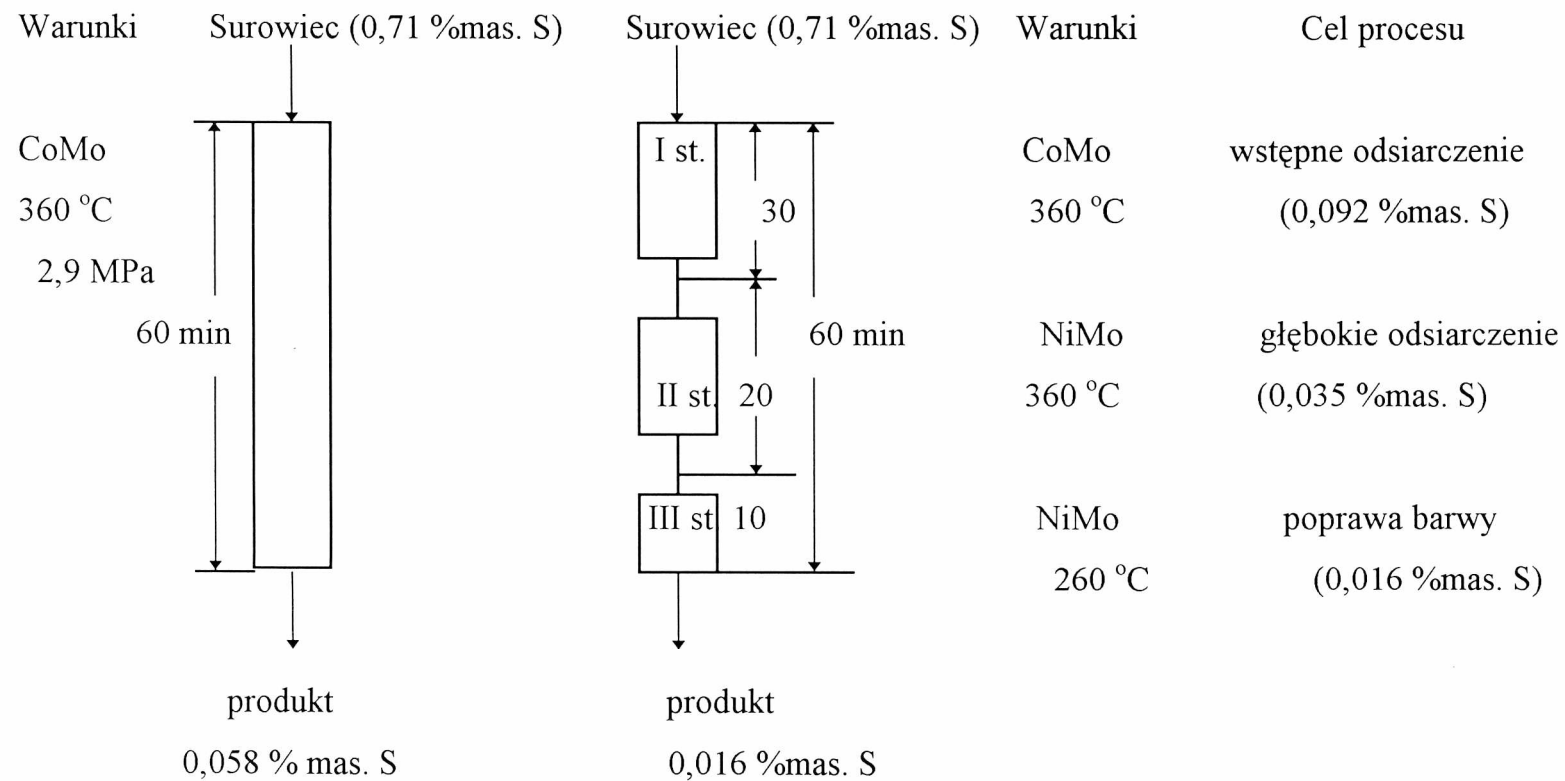
2.3. Otrzymywanie olejów napędowych - stosowane technologie

Procesy katalityczne, które stosuje się w celu otrzymania olejów napędowych o własnościach odpowiadających aktualnym wymaganiom jakościowym można podzielić na dwie grupy. Pierwszą stanowią procesy hydrrafrinacji, a drugą procesy uwodornienia i odparafinowania, które prowadzą do zmiany masy cząsteczkowej i charakteru chemicznego cząsteczek wchodzących w skład frakcji olejów napędowych.

2.3.1. Hydrrafrinacja i uwodornienie frakcji olejów napędowych

Stosowanie w procesie hydrrafrinacji aktywnych katalizatorów odsiarczenia i odazotowania [32-34], a także dobór właściwych parametrów tego procesu [35] umożliwia usunięcie heteroatomów bez naruszenia struktury pozostałej części cząsteczki. W wyniku reakcji zachodzących w tym procesie powstają węglowodory oraz siarkowodór, amoniak i woda [36-39]. Parametry w jakich najczęściej prowadzi się procesy hydroodsiarczania i hydroodazotowania frakcji o zakresie wrzenia olejów napędowych przedstawiono w **tabeli 6**. Dobór parametrów technologicznych zależy nie tylko od jakości frakcji poddawanej rafinacji i rodzaju katalizatora, ale również od wymagań co do jakości produktu [39, 40]. Uwodornienie organicznych związków azotu jest znacznie trudniejsze niż związków zawierających siarkę gdyż są one termicznie bardziej stabilne [36, 41-45]. W związku z tym proces hydroodazotowania wymaga stosowania wyższych ciśnień i niższych szybkości objętościowych podawania surowca.

Proces hydroodsiarczania prowadzi się w procesach jedno, dwu i trzystopniowych. Na podstawie porównania odsiarczenia frakcji oleju napędowego w procesie jedno i trzystopniowym stwierdzono, że korzystniejsze jest stosowanie procesu trzystopniowego (**rys. 3**).



Rys.3 Jedno i trzystopniowy proces odsiarczania frakcji oleju napędowego [36].

W praktyce rozwiązania technologiczne często łączą procesy hydrorafinacji i uwodornienia. Stosowane są procesy jedno i dwustopniowe. W procesie jednostopniowym obok odsiarczenia zachodzi również odazotowania surowca oraz uwodornienie zawartych w nim węglowodorów aromatycznych. Proces jednostopniowy wymaga zastosowania wyższych ciśnień i mniejszych szybkości objętościowych surowca. i z ekonomicznego punktu widzenia uważany jest za mniej opłacalny [46].

Tabela 6 Standardowe warunki procesów HDS i HDN [36].

Parametry procesu	HDS	HDN
Ciśnienie [MPa]	2 - 3	8 - 12
Temperatura [°C]	320 - 380	340 - 380
LHSV [h ⁻¹]	2 - 6	0,5 - 2
H ₂ :CH [Nm ³ /m ³]	250 - 700	
Katalizator	CoMo/Al ₂ O ₃	NiMo/Al ₂ O ₃

W procesie dwustopniowym w pierwszym stopniu zachodzi głębokie odsiarczenie i odazotowanie surowca dzięki czemu w drugim stopniu możliwe jest stosowanie aktywnych katalizatorów uwodornienia zawierających metale szlachetne. Katalizatory te charakteryzują się wysoką aktywnością uwodorniającą dzięki czemu możliwe jest stosowanie w procesie uwodornienia niższych temperatur, niższego ciśnienia i większych szybkości objętościowych. Takie rozwiązanie technologiczne pozwala na otrzymanie olejów napędowych zawierających poniżej 5 % obj. węglowodorów aromatycznych oraz nie więcej niż 10 ppm siarki. Jeżeli rozwiązania technologiczne nie pozwalają na usunięcie trucizn katalizatora (siarkowodoru i amoniaku) to w drugim stopniu stosuje się katalizatory siarczkowe, które są odporne na działanie związków siarki i azotu. W tabeli 7 przedstawiono porównanie własności produktów otrzymanych w procesach jedno- i dwustopniowych.

Procesy hydrorafinacji i uwodornienia, które w okresie ostatnich dziesięciu lat znalazły szerokie zastosowanie przedstawiono w tabeli 8.

Tabela 7 Uwodornienie węglowodorów aromatycznych w procesach jedno i dwustopniowych. [47]

Katalizator	NiMo	NiMo, NiW	NiMo, Pt/Al ₂ O ₃
Proces	I-stop.	II-stop.	II-stop.
Zawartość S/N w surowcu	1,7 %mas. / 225 ppm		
Zawartość węglowodorów aromatycznych w surowcu [%mas.]	36		
Ciśnienie [MPa]	10,0	6,5	5,0
Temperatura [°C]	330		
Zawartość węglowodorów aromatycznych w produkcie [%mas.]	18	18	10

Tabela 8 Procesy stosowane w produkcji olejów napędowych [48].

Nazwa procesu	Właściciel licencji (data wprowadzenia)	Zastosowanie procesu
Proces SMDH	SHELL (1993)	głębokie odsiarczenie i uwodornienie węglowodorów aromatycznych w oleju próżniowym; obniżenie zawartości siarki i węglowodorów aromatycznych w otrzymanym oleju napędowym
Dwustopniowy proces poprawy jakości olejów napędowych	Topsoe (1992)	głębokie odsiarczenie i uwodornienie węglowodorów aromatycznych w frakcji o zakresie wrzenia olejów napędowych
Proces IFP	IFP (1991)	głębokie odsiarczenie i uwodornienie węglowodorów aromatycznych w średnich destylatach
Proces równoczesnego HDS i HDA	Litvin Engineers and Constructor (1992)	obniżenie zawartości siarki i węglowodorów aromatycznych
Dwustopniowy proces HDS	Nippon Oil (1994)	głębokie odsiarczenie średnich destylatów
T Star	Texaco (1993)	odsiarczenie i uwodornienie lekkich i średnich destylatów. Hydrokraking ciężkich destylatów
Synsat	Lummus Criterion (1992)	głębokie odsiarczenie i uwodornienie węglowodorów aromatycznych w średnich destylatach
DODD	Exxon (1989)	głębokie odsiarczenie średnich destylatów
JE proces głębokiego HDS	Japan Energy (1990)	głębokie odsiarczenie średnich destylatów
Akzo - Fina CFI	AKZO Nobel - Fina (1988)	poprawa jakości oleju napędowego w wyniku odparafinowania, uwodornienia i hydrokrakingu

W produktach hydorafinacji frakcji olejów napędowych dominują jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne: alkilobenzeny, benzocykloparafiny oraz benzodwucykloparafiny. Zmiany zawartości węglowodorów aromatycznych zachodzące w procesie jednostopniowej hydorafinacji frakcji oleju napędowego z destylacji (LGO) oraz z krakingu katalitycznego (FCC) przedstawiono w **tabeli 9**.

Tabela 9 Skład grupowy frakcji oleju napędowego [4].

Charakter związku	LGO		FCC	
	surowiec	hydorafinat	surowiec	hydorafinat
Sumaryczna zawartość węglowodorów aromatycznych	33,7	31,6	70,2	70,9
Jednopierścieniowe	17,7	22,4	11,2	38,5
Dwupierścieniowe	11,5	5,7	49,5	26,9
Trójpierścieniowe i wyżej skondensowane	4,5	3,5	9,5	5,5

Reakcje uwodornienia węglowodorów aromatycznych są reakcjami silnie egzotermicznymi. Stała równowagi reakcji uwodornienia skondensowanych węglowodorów aromatycznych maleje wraz ze wzrostem temperatury reakcji. Tak więc w stanie równowagi ze wzrostem temperatury wzrasta stężenie węglowodorów aromatycznych. Podczas reakcji uwodornienia skondensowanych węglowodorów aromatycznych uwodornienie pierwszego pierścienia zachodzi najłatwiej; najtrudniej ulegają uwodornieniu jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne. Węglowodory aromatyczne ze względu na podatność na uwodornienia można uszeregować następująco: benzen < naftalen < antracen < fenantren.

2.3.2. Katalityczne odparafinowanie

Jednym z najważniejszych czynników gwarantujących właściwą pracę silnika wysokoprężnego w okresie zimowym są własności niskotemperaturowe oleju napędowego.

Proces katalitycznego odparafinowania nabiera szczególnego znaczenia w przypadku przerobu rop parafinowych oraz w przypadku kiedy dodatki depresacyjne są mało skuteczne (co ma miejsce gdy różnica między temperaturą mętnienia i temperaturą blokady zimnego filtra jest większa niż 10 stopni). Zawartość węglowodorów parafinowych zwiększa wraz ze zwiększeniem końcowej temperatury wrzenia destylatów stosowanych w produkcji olejów napędowych. Podczas katalitycznego odparafinowania zachodzi selektywny hydrokraking i/lub hydroizomeryzacja węglowodorów parafinowych oraz związków alkiloaromatycznych i alkilonaftenowych wchodzących w skład surowca. Stosowane w tym procesie katalizatory dwufunkcyjne charakteryzują się znaczną kwasowością co powoduje, że obok reakcji izomeryzacji zachodzą reakcje krakingu prowadzące do zmniejszenia wydajności procesu. Wzajemny udział reakcji izomeryzacji i krakingu zależy od rodzaju katalizatora (stosunku funkcji uwodorniającej do kwasowej) i warunków prowadzenia procesu. Niska temperatura, ciśnienie i stopień konwersji termodynamicznie sprzyjają reakcji izomeryzacji [49-51].

Katalizatory stosowane w procesach odparafinowania zawierają zeolity Y i ZSM-5. Skład katalizatorów przedstawiono w tabeli 10.

Tabela 10 Procesy katalitycznego odparafinowania [4]

Firma	Zeolit	Składnik uwodorniający
MOBIL OIL	ZSM	Pt, Pd lub Zn
MOBIL OIL	ZSM-5	Ni
MOBIL OIL	X	Pt
MOBIL OIL	ZSM-5	Mo, Co-Mo lub Ni-Mo 20-23%
STANDARD OIL	ZSM-5	Ce, metal grupy VI i przynajmniej jeden z grupy VIII
BP	mordenit	metal VI i VIII
IFP	mordenit, SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , amorficzna matryca	metale VI i VIII grupy
SUN OIL	H-mordenit	metale VI i VIII grupy
SHELL	ferrieryt	metale VI, VII i VIII grupy
TEXACO	mordenit, SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 40-80	metal szlachetny

W opracowaniu technologii odparafinowania olejów napędowych firma MOBIL OIL, która zastosowała ten proces (pod nazwą Mobil Distilate Dewaxing -MDDW) już w 1978 roku, uwzględniła możliwość zastosowania surowców o różnej zawartości siarki. Na **rysunku 4** przedstawiono cztery warianty (A, B, C, D) usytuowania instalacji katalitycznego odparafinowania w rafinerii [52].

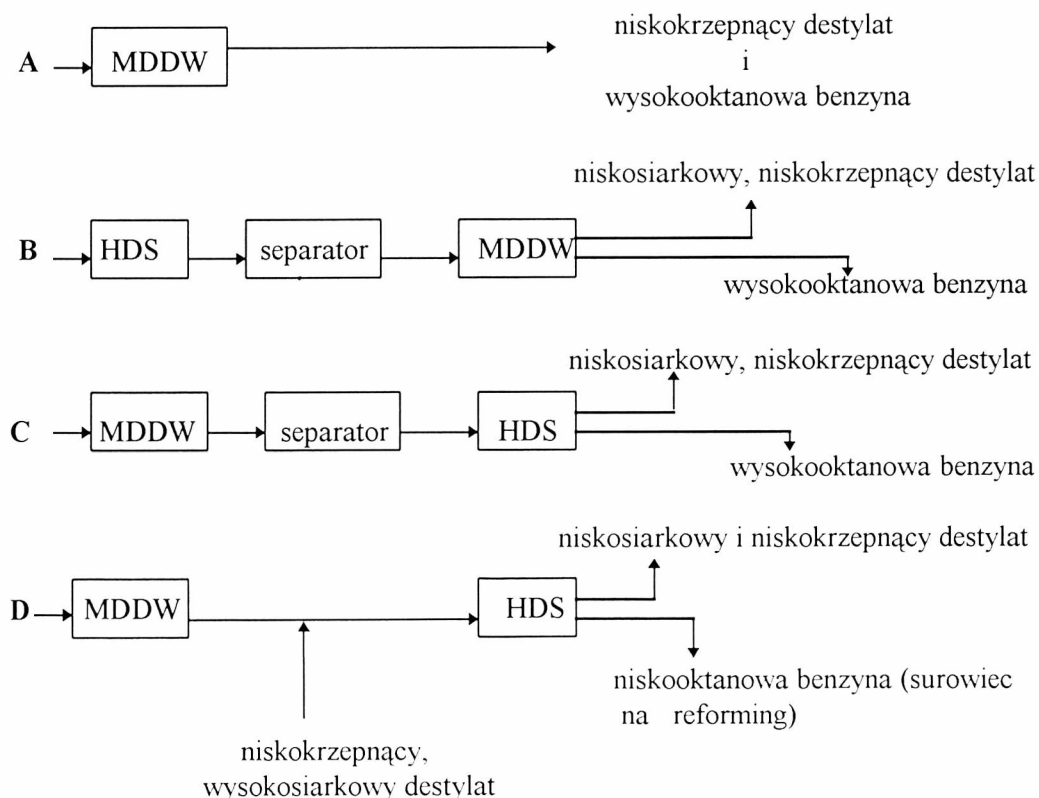
Wariant A - surowiec charakteryzuje się niewielką zawartością siarki

Wariant B - konieczne wstępne odsiarczenie surowca

Wariant C - surowiec nieodsiarczony, proces MDDW wymaga zastosowania katalizatora odpornego na obecność siarki

Wariant D - produkt odparafinowania frakcji o niskiej zawartości siarki oraz niskiej temperaturze krzepnięcia łączy się z destylatem o wysokiej zawartości siarki i kieruje na instalację hydroodsiarczania.

W przypadku zastosowania wariantów A, B i C w procesie odparafinowania uzyskuje się dodatkowo wysokooktanową benzynę.



Rys. 4 Warianty prowadzenia procesu katalitycznego odparafinowania [52].

Zastosowanie procesu MDDW umożliwiło rozszerzenie bazy surowcowej dla produkcji oleju napędowego o frakcje wyżej wrzące (temperatura, w której oddestylowuje 85 % bazowego oleju napędowego mogła być podniesiona z około 305 do 350 °C). Proces katalitycznego odparafinowania nie powoduje istotnego zmniejszenia liczby cetanowej (o 1 do 2 jednostek).

3. Katalizatory procesów hydrraфинacji i uwodornienia

Konwencjonalne katalizatory stosowane w procesie hydrraфинacji zawierają tlenki metali grupy VI_B (Mo, W) i grupy VIII_B (Co, Ni, Fe). Najlepiej zbadane i największe zastosowanie mają układy: Co-Mo, Ni-Mo oraz Ni-W [53-61]. W katalizatorach kobaltowo-molibdenowych zawartość CoO mieści się w granicach 1÷4 %mas. Zawartość MoO₃ wynosi najczęściej 12÷16 %mas. Katalizatory niklowo-molibdenowe zawierają podobne ilości molibdenu jak katalizatory Co-Mo, natomiast zawartość niklu w przeliczeniu na NiO wynosi od 2 do 9 %mas. Stosowane w procesach uwodornienia katalizatory można podzielić na trzy grupy:

- siarczkowe katalizatory NiMo/Al₂O₃, NiW/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃
- metale szlachetne (Pt, Pd, Ru, Ni) osadzone na nośnikach stosowane w procesach uwodornienia surowców, w których zawartość siarki nie przekracza 2 ppm,
- katalizatory bardziej odporne na zawartość siarki zawierające metale szlachetne i zeolit Y.

Uszeregowanie katalizatorów pod względem ich malejącej aktywności w procesach hydrraфинacji i uwodornienia przedstawiono w tabeli 11.

Tabela 11 Wpływ składu katalizatorów na ich aktywność [2].

Hydroodsiarczenie	Co-Mo > Ni-Mo > Ni-W > Co-W
Hydroodazotowanie	Ni-Mo = Ni-W > Co-Mo > Co-W
Hydroodtlenienie	Ni-Mo > Co-Mo > Ni-W > Co-W
Uwodornienie	Ni-W > Ni-Mo > Co-Mo > Co-W

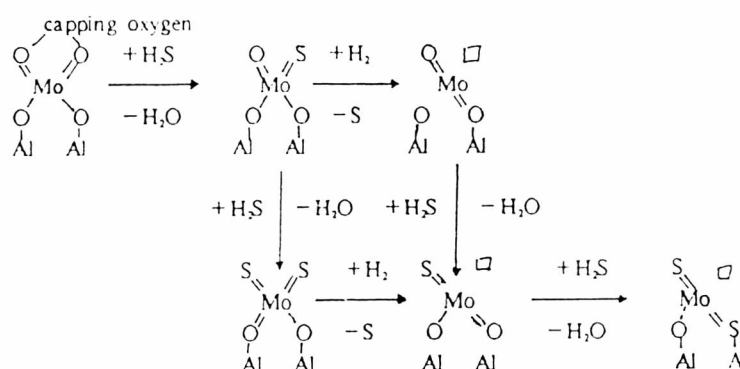
Prowadzone są badania mające na celu poprawę aktywności i własności fizykochemicznych katalizatorów hydrrafinacji i uwodornienia na drodze wprowadzenia dodatków. W literaturze najwięcej miejsca poświęcono badaniom w zakresie zastosowania fosforu [62-81] i fluoru [82-90], badano także między innymi wpływ sodu, cynku, potasu i rutenu [90-95]. Opinie na temat poprawy własności katalizatorów w wyniku zastosowania tych dodatków są niejednokrotnie sprzeczne. W ostatnich latach przeprowadzono także badania nad zastąpieniem katalizatorów zawierających w swym składzie metale szlachetne układami bardziej odpornymi na zawartość siarki i azotu w surowcu. Interesującymi pod tym względem okazały się azotki i węgliki metali przejściowych grup od IV do VI, w szczególności tytanu, niobu, molibdenu i wolframu [96, 339-341].

Schemat preparatyki standardowych katalizatorów hydrrafinacji najczęściej składa się z następujących etapów [97-101]:

1. Wytwarzanie nośnika katalizatorów o odpowiednim składzie chemicznym, krystalograficznym i strukturze porowatej, jego formowanie i obróbka termiczna,
2. Nanoszenie metali aktywnych; zazwyczaj metodą impregnacji uformowanego nośnika roztworami soli metali aktywnych (impregnacja ma przebieg jedno lub kilkuetapowy). Stosuje się również wprowadzanie składników aktywnych podczas otrzymywania albo formowania nośnika. W celu zwiększenia stabilności termicznej, modyfikacji funkcji kwasowej, zwiększenia selektywności lub aktywności stosowane są dodatki.
3. Obróbka termiczna katalizatora - suszenie i kalcynacja. Podczas kalcynacji następuje rozkład prekursorów z wytworzeniem właściwej fazy aktywnej np. rozkład wodorotlenków lub soli do odpowiednich tlenków. W czasie obróbki temperaturowej mogą zachodzić także procesy krystalizacji faz amorficznych, powstawanie większych krystalitów z mikrokryształów, reakcje w fazie stałej między składnikami fazy aktywnej katalizatora lub fazą aktywną i nośnikiem oraz segregacja powierzchniowa składników [101].

W celu zwiększenia aktywności katalizatorów poddaje się je redukcji w atmosferze wodoru i ewentualnie nasiarczaniu. W stosowanych obecnie metodach nasiarczania katalizatorów używa się lekkich surowców węglowodorowych z dodatkiem związków siarki łatwo ulegających rozkładowi, takich jak dwusiarczek węgla, siarczek dwumetylu, dwusiarczek dwumetylu. W ostatnich latach istnieje tendencja by do nasiarczania stosować związki nietoksyczne i bezwonne takie jak na przykład dimetylosulfonotlenek (DMSO). DMSO dzięki temu, że jest rozpuszczalny w wodzie łatwo może być usunięty z gazów odlotowych opuszczających reaktor.

W ostatnich latach coraz więcej rafinerii stosuje wstępne nasiarczenie poza reaktorem (ex situ) [3]. Taka technologia jest korzystna ze względu na skrócenie czasu rozruchu instalacji, stwarza jednak problemy podczas załadunku katalizatora do reaktora (konieczność stosowania atmosfery gazu obojętnego). Mechanizm reakcji nasiarczania przedstawiono na **rysunku 5**.



Rys. 5 Mechanizm nasiarczania katalizatorów molibdenowych [102].

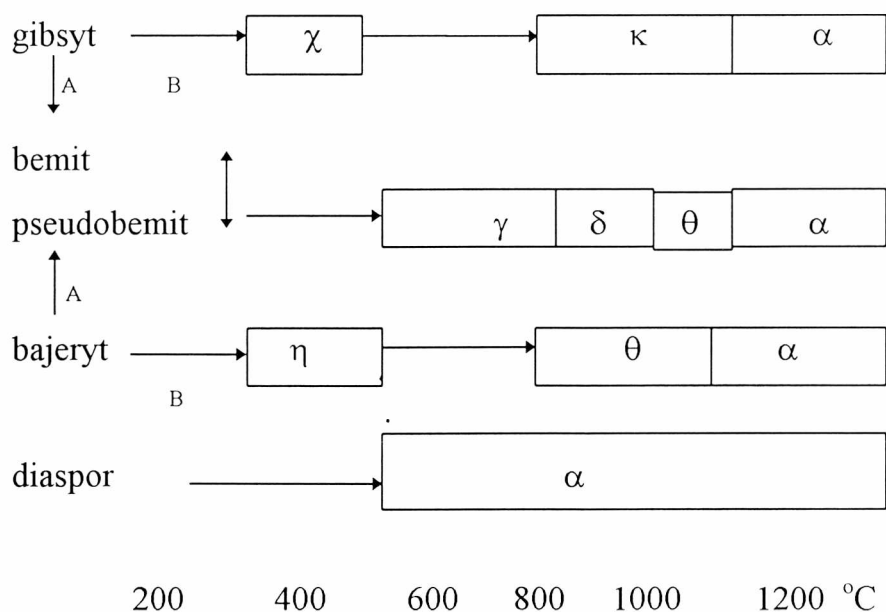
Podstawowe wymagania jakie powinien spełniać katalizator to wysoka aktywność i selektywność, a także odporność na zatrucie i zakoksovanie. Z technologicznego punktu widzenia istotnym czynnikiem wpływającym na jakość katalizatora jest jego odpowiednia wytrzymałość mechaniczna oraz łatwość regeneracji. Aktywność katalizatorów zależy od ich składu chemicznego oraz własności fizykochemicznych takich jak powierzchnia właściwa, objętość porów, rozkład wielkości porów, kwasowość.

3.1. Nośniki katalizatorów procesu hydrrafrinacji

Aktywność i selektywność katalizatorów zależy w znacznym stopniu od rodzaju zastosowanego nośnika [103]. Najczęściej używanym nośnikiem katalizatorów procesu hydroodsiarczania jest tlenek glinu.

Powierzchnia i struktura porowata tlenku glinowego zależy od rodzaju surowców, metod preparatyki, sposobu formowania, dodatku substancji porogennych oraz od warunków i temperatury kalcynacji [104-107].

Tlenek glinowy może występować w wielu odmianach krystalograficznych [108, 109]. Na **rysunku 6** przedstawiono warunki powstawania najczęściej spotykanych jego odmian. Przemiany fazowe zależą głównie od warunków preparatyki wodorotlenku glinowego (rodzaju wodorotlenku glinowego) oraz od warunków obróbki termicznej wodorotlenku.



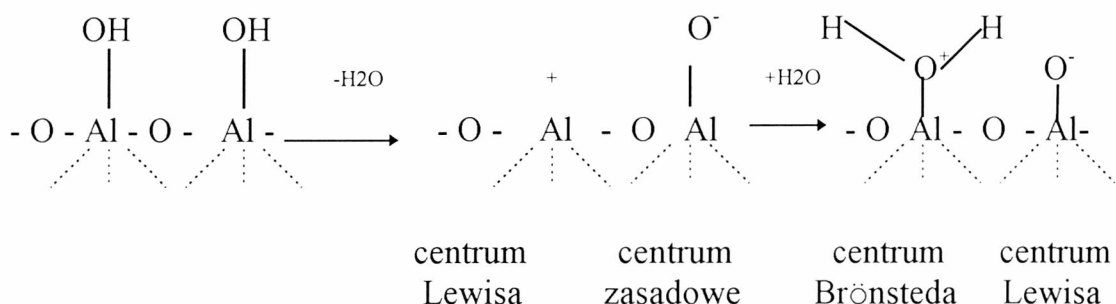
gdzie: A : p > 1bar, wilgotne powietrze,
B: p = 1bar, suche powietrze

Rys.6 Wpływ rodzaju wodorotlenku i temperatury kalcynacji na odmianę krystalograficzną tlenku glinowego [104].

Powierzchnia tlenku glinu zmienia się w szerokim zakresie: od około $150\div 300\text{ m}^2/\text{g}$ dla $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ do około $0,1\div 5\text{ m}^2/\text{g}$ dla $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [110].

Własności katalityczne tlenku glinu w znacznym stopniu zależą od jego własności kwasowych i zasadowych. W wyniku kalcynacji w temperaturze około $400\text{ }^\circ\text{C}$ na powierzchni tlenku glinu tworzą się centra kwasowe Brönsteda (pochodzące od grup hydroksylowych) i Lewisa (pochodzące od kationów Al^{+3}) oraz centra zasadowe (przypisywane anionom tlenkowym).

Wraz ze zwiększeniem temperatury kalcynacji na skutek dehydratacji powierzchni ilość centrów Brönsteda maleje, rośnie natomiast ilość centrów Lewisa [111, 112] (rys. 7). Jednocześnie zmienia się zasadowość powierzchni, gdyż następuje wzrost liczby anionów tlenkowych i zmniejszenie liczby zasadowych grup OH. Na powierzchni tlenku glinu nie obserwuje się obecności silnych centrów kwasowych Brönsteda [113, 114].



Rys.7 Centra kwasowe na powierzchni tlenku glinu [112].

Najszerze zastosowanie w katalizie mają odmiany γ i η tlenku glinowego. Tworzą one spinele składające się z tetraedrycznie (AlO_4) i oktaedrycznie (AlO_6) skoordynowanych atomów glinu. Obie odmiany tlenku glinu mają z reguły defekty strukturalne, a różnice między nimi dotyczą stopnia zniekształcenia struktury krystalicznej, regularności ułożenia warstw heksagonalnych i odległości wiązań Al-O.

W celu poprawy jakości produktów hydrrafinacji prowadzone są badania nad preparatyką i zastosowaniem do tego procesu następujących nośników: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [115-123], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ [124], TiO_2 [117-119, 122, 125-

148], $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ i $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ [149-154], MgO [119, 130, 132, 155-157], SnO_2 [129, 130, 156], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ [158-172], a także SiO_2 [117-119, 122, 129, 132, 147, 155, 173-179], zeolitów [122, 179-192] oraz węgla aktywnego [122, 176, 193-208].

Różnice między katalizatorami otrzymanymi z zastosowaniem innych nośników, a katalizatorami, których nośnikiem jest tlenek glinu dotyczą zazwyczaj dyspersji fazy aktywnej, kwasowości, wielkości powierzchni właściwej, tekstury, odporności na dezaktywację. Własności te wpływają na aktywność i stabilność katalizatora między innymi w procesie jego regeneracji. Porównanie własności alternatywnych nośników z tlenkiem glinowym przedstawiono w tabeli 12 [10].

Tabela 12 Porównanie własności nośników katalizatorów procesu hydrowyafinacji w stosunku do Al_2O_3 [10].

Nośnik	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	C	TiO_2	$\text{TiO}_2\text{MeO}_x^*$
Powierzchnia właściwa na jednostkę objętości	>	>	<	>
Cena na jednostkę objętości	>	=	>	>
Łatwość formowania	=	=	<	<
Wytrzymałość mechaniczna	=	<	<	<
Koszty preparatyki	=	>	=	=
Aktywność HDS	<	>	>	>
Zastosowanie w reakcjach	HCG HDN	HYD	HCG HYD HDN	HCG HYD HDN
Możliwość regeneracji	=	<<	<	<

* Me - Zr, Ce, Mn, Mg, Zn

HCG - hydrokraking, HYD - uwodornienie, HDN - hydroodazotowanie

4. Struktura katalizatorów $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

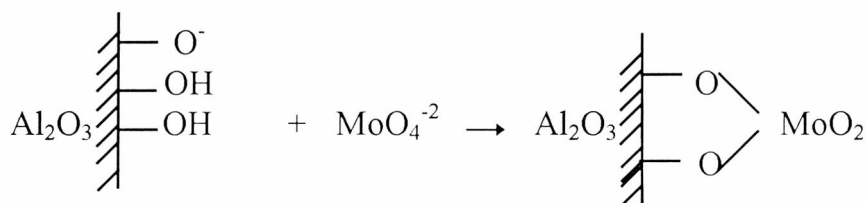
Opracowano dotychczas ponad 10 teoretycznych modeli struktury katalizatorów hydrowyafinacji [10]. Najczęściej proponowane to: model

monowarstwowy, model wtrąceniowy, model synergetyczny, model mieszanych siarczków, model aktywnej fazy typu Mo-Co-S lub Ni-Mo-S.

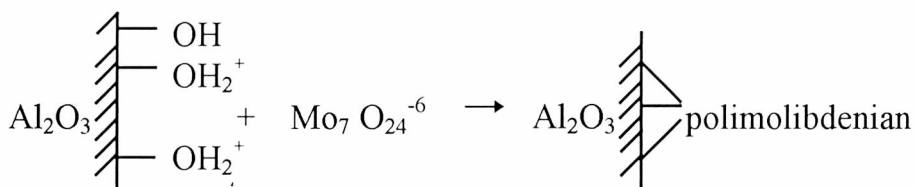
1. Model monowarstwowy.

Autorami jednego z pierwszych modeli opisujących strukturę katalizatorów są Lipsch i Schuit [209-213]. W modelu tym przyjmuje się, że w procesie kalcynacji MoO_3 wiąże się z powierzchnią tlenku glinu poprzez mostki tlenowe powstające w reakcji z powierzchniowymi grupami OH nośnika [214]. W zależności od pH roztworu soli molibdenu użytego do impregnacji nośnika monowarstwa zbudowana jest ze struktur molibdenianowych lub polimolibdenianowych (rys. 8).

pH > 8



pH > 6



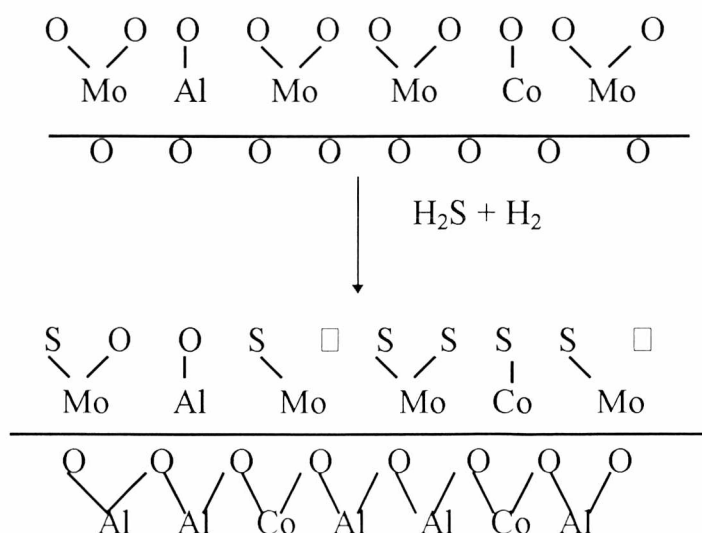
Rys. 8 Model adsorpcji jonów molibdenu w zależności od pH roztworu użytego do impregnacji nośnika [215].

Molibden występuje w monowarstwie w strukturach tetraedrycznych i oktaedrycznych. Ładunek jonów Mo^{+6} jest kompensowany przez ładunek jonów O^{2-} znajdujących się na powierzchni monowarstwy (capping layer O^{2-}).

Struktura katalizatora zawierającego oprócz molibdenu jony promotora (Co lub Ni) jest znacznie bardziej skomplikowana. Jeżeli ilość promotora jest niewielka, to jego jony zostają wbudowane w monowarstwę MoO_3 , jeżeli jest go więcej to tworzy się odrębna faza z tlenku kobaltu lub niklu (np. Co_3O_4).

W wyniku kalcynacji następuje częściowa dyfuzja jonów promotora do wewnętrznych warstw nośnika (przy czym Ni^{+2} dyfunduje znacznie szybciej aniżeli Co^{+2}). Penetracji jonów promotora w głąb nośnika musi towarzyszyć wyparcie jonu Al^{+3} z nośnika, kationy glinu zajmują pozycje tetraedryczne w monowarstwie. Według tej teorii promotujący wpływ kobaltu i niklu polega na zwiększeniu stabilności warstwy molibdenianowej.

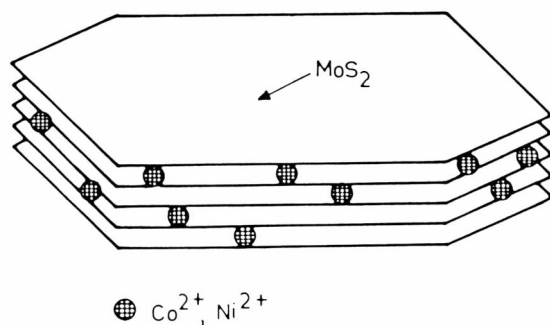
Podczas nasiarczania, zgodnie z założeniami tego modelu, jony S^{-2} zastępują jony O^{-2} w „capping layer”, przy czym z powodu dużych rozmiarów promieni jonowych S^{-2} dwa jony tlenowe mogą być zastąpione jednym jonem siarkowym. W wyniku nasiarczenia na powierzchni katalizatora powstają luki anionowe (rys. 9). Luki anionowe są aktywnymi centrami na których zachodzi adsorpcja związków siarkowych. Powierzchniowe atomy siarki adsorbują wodór. Obecność w warunkach reakcji wodoru powoduje usuwanie części jonów S^{-2} z równoczesną redukcją jonów molibdenu znajdujących się pod warstwą pokrywającą. W rezultacie redukcji tworzą się jony Mo^{+3} , uważane za aktywne katalityczne centra reakcji.



Rys. 9 Model monowarstwowy katalizatorów CoMo/Al₂O₃ [210].

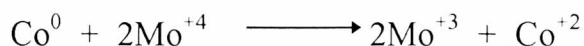
2. Model wtrąceniowy.

Model ten został zaproponowany przez Voorhoeve [216-218]. W przeciwieństwie do modelu monowarstwowego, model wtrąceniowy jest oparty na założeniu, że tlenek glinu jest inertnym nośnikiem. Model ten zakłada, że fazę aktywną w nasiarczonym katalizatorze tworzą siarczki molibdenu lub kobaltu o strukturze warstwowej. Warstwy siarczków składają się z jonów molibdenu lub wolframu otoczonych sześcioma atomami siarki w koordynacji graniastosłupa trygonalnego. Jony promotora (Co lub Ni) znajdują się w oktaedrycznych pozycjach w postaci wtrąceń między warstwami MoS₂ (rys. 10).



Rys. 10 Model wtrąceniowy katalizatorów hydorafinacji [219].

Teorię tę zmodyfikowali Farragher i Cossee [220], którzy wykazali, że wtrącenia Co lub Ni w idealnych kryształach MoS₂ energetycznie nie jest możliwe. Tak więc wtrącenia promotora są ograniczone do miejsc przy krawędziach warstw MoS₂, tam gdzie otoczenie siarką jest niekompletne i znajdują się luki oktaedryczne przylegające do jonów molibdenianowych. Efektem obecności atomów promotora jest zwiększenie ilości jonów Mo⁺³:

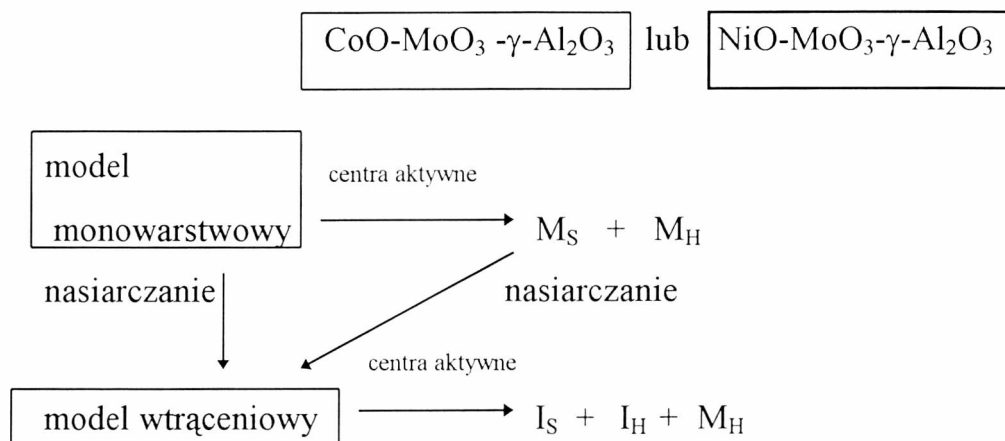


Centrum aktywnym w reakcji hydrogenolizy są luki anionowe, które mogą być zapełnione przez atomy siarki według reakcji:



Krawędziowo wtrącony promotor stanowi centrum uwodornienia związków nienasyconych oraz redukcji molibdenu.

Na podstawie wniosków z doświadczeń z takimi promotorami katalizatora $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ jak Co i Ni de Beer i wsp.[92] postulują, że w początkowych etapach reakcji katalizator można opisać według modelu monowarstwowego, po kilku godzinach pracy lub podczas wstępnego nasiarczania według modelu wtrąceniowego (**rys. 11**).



gdzie: M_S i I_S - centra odsiarczania, I_H i M_H -centra uwodornienia

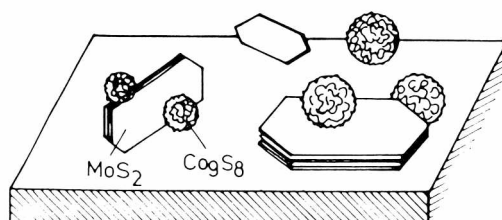
Rys. 11 Wpływ nasiarczania na tworzenie się centrów aktywnych katalizatorów hydroodsiarczania [213].

3. Model synergetyczny.

Autorami tego modelu są Delmon i wsp. [221, 222]. Model ten podobnie jak poprzedni zakłada, że nośnik nie bierze udziału w reakcji katalitycznej.

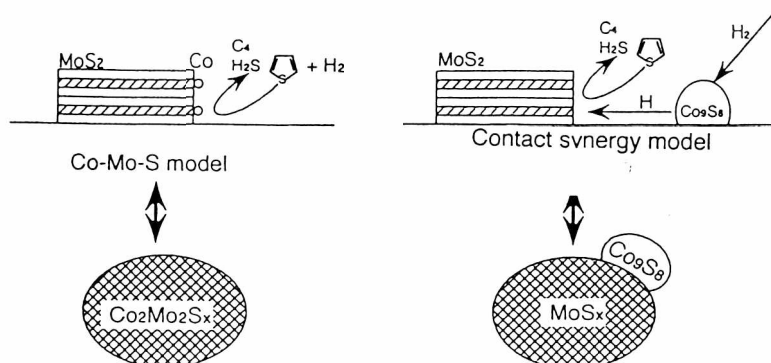
Podstawowe założenia tego modelu opierają się na fakcie, że katalizatory zawierające zarówno siarczki molibdenu jak i kobaltu są znacznie bardziej aktywne w reakcjach hydrowodnienienia niż katalizatory zawierające tylko jeden metal. Autorzy stwierdzili, że efekt synergistyczny jest wynikiem kontaktu między aglomeratami siarczków Co_9S_8 i MoS_2 . W wyniku tego kontaktu między siarczkami następuje przeniesienie elektronów lub też zachodzi aktywacja wodoru na Co_9S_8 , a następnie przeniesienie go na MoS_2 (mechanizm „spillover”) co powoduje zwiększenie aktywności MoS_2 . W modelu tym zakłada się, że siarczki kobaltu i molibdenu są w warunkach reakcji termodynamicznie trwałe. Przyjmuje się, że efekt synergistycznego

oddziaływania występuje przy tych ilościach kobaltu i molibdenu, dla których stosunek składników aktywnych $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})$ wynosi $0,2 \div 0,4$. Katalizatory o podanym wyżej składzie wykazywały maksymalną aktywność w reakcji hydrrafinacji. Opisany model ilustruje rysunek 12.



Rys.12 Model synergetyczny katalizatorów hydrrafinacji [183].

W kolejnych pracach dotyczących tego modelu [223, 224] dokonano jego modyfikacji. Polegała ona na stwierdzeniu, że w katalizatorach molibdenowo- kobaltowych zamiast fazy MoS_2 jest obecna faza Co-Mo-S . Zaproponowano, że Co_9S_8 jest odpowiedzialny za aktywację wodoru polegającą na jego dysocjacji. Dzięki zjawisku „spillover” wodór przepływa na fazę Co-Mo-S i redukuje fazę Co-Mo-S . W reakcji hydrogenolizy bierze udział wodór ulegający aktywacji na centrach aktywnych, którymi są jony molibdenu na niższych stopniach utlenienia (rys. 13).



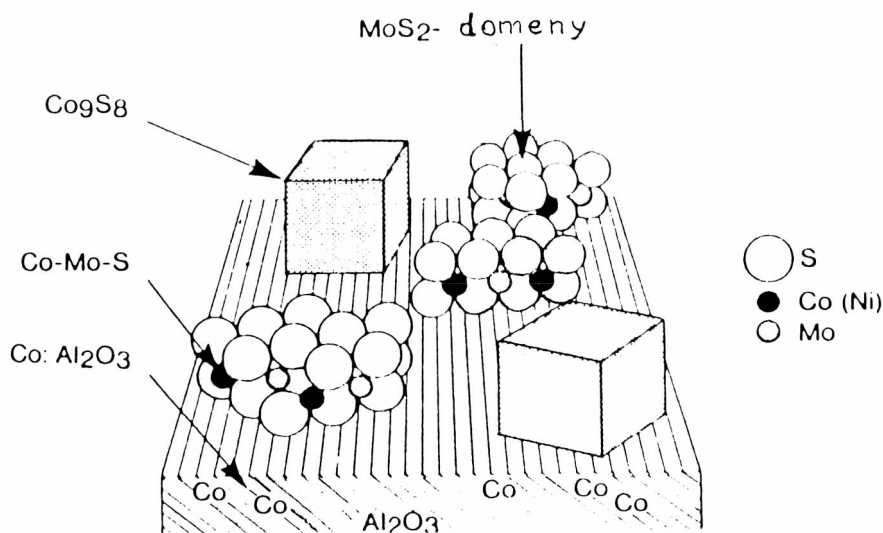
Rys. 13 Model synergetyczny - aktywacja wodoru [139].

4. Model mieszanych siarczków.

W opracowanym przez Jacquina [10] modelu mieszanych siarczków autor zakłada istnienie mieszanych siarczków o ogólnym wzorze $(\text{Co}_x\text{Mo}_{1-x})/\text{S}_{2x}$, gdzie x jest stosunkiem atomowym $\text{Co}/(\text{Mo}+\text{Co})$. Na podstawie diagramu fazowego określony został obszar występowania tego siarczku. Jednakże nie udało się do tej pory stwierdzić doświadczalnie takiego typu układów. Model ten również nie wyjaśnia roli nośnika ani też oddziaływań nośnik - składnik aktywny.

5. Model aktywnej fazy „CoMoS” lub „NiMoS”.

W modelu tym opracowanym przez Topsøe i wsp. [225-234] przedstawiono opis struktury i promocyjnego działania niestechiometrycznej, amorficznej fazy utworzonej przez siarczki kobaltu i molibdenu (określanej jako faza Co-Mo-S), która występuje w tych katalizatorach obok siarczku molibdenu MoS_2 , siarczku kobaltu Co_9S_8 , spinelu glinowo-kobaltowego CoAl_2O_4 . Według tego modelu jony kobaltu są obecne na krawędziach i narożach aglomeratów tworzących monowarstwę MoS_2 (rys. 14).



Rys.14 Model Topsøe struktury katalizatorów hydrotrefinacji [219].

Aktywność fazy Co-Mo-S przewyższa aktywność siarczków Co_9S_8 i MoS_2 . Nośnik odgrywa podstawową rolę w powstawaniu fazy aktywnej. Silne oddziaływanie z nośnikiem prowadzi do uzyskania lepszej dyspersji i

stabilności fazy MoS_2 i Co_9S_8 i równocześnie wyższej aktywności. Obecnie model ten jest uznawany za najlepiej opisujący układ $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Fazą mieszanych siarczków powstających na powierzchni katalizatorów niklowo-molibdenowych zajmowali się również Bachelier i wsp.[235]. Przedmiotem badań były katalizatory charakteryzujące się niską (7 %) i wysoką (16 %) zawartością MoO_3 . Stwierdzono, że katalizatory z wysoką zawartością molibdenu wykazywały większą aktywność w reakcji hydrogenolizy tiofenu. Dla katalizatorów zawierających zarówno 7 jak i 16 %mas. MoO_3 zwiększenie zawartości niklu powyżej ilości odpowiadającej $\text{Ni}/\text{Mo} > 0,6$ nie prowadziło do zwiększenia ich aktywności hydroodsiarczającej.

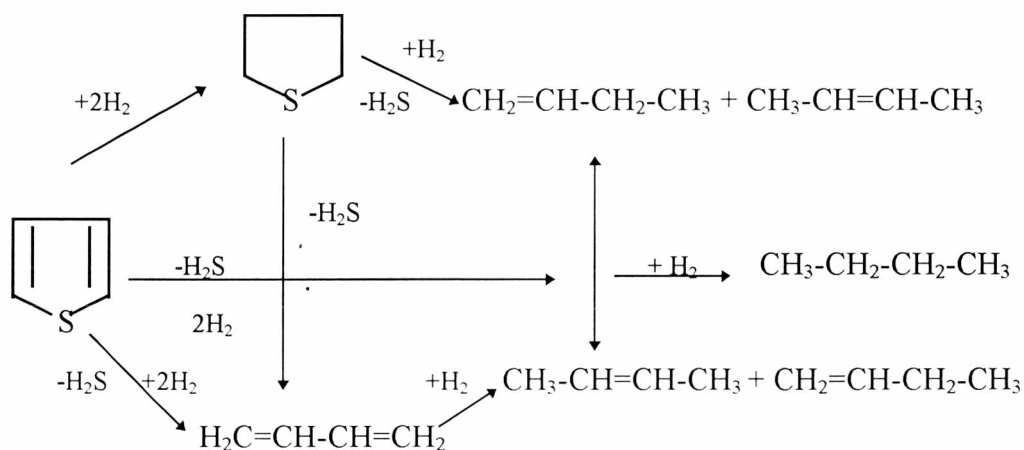
Harris i Chianelli uważają, że promotujący wpływ niklu i kobaltu jest wynikiem oddziaływań między elektronami powłoki 4d atomu molibdenu i elektronami 3d znajdującymi się na powłoce atomów niklu lub kobaltu [236]. W wyniku takiego oddziaływania następuje zwiększenie ilości elektronów na powłoce 4d w cząsteczce MoS_2 . Efekt ten nosi nazwę „efektu elektronowego”.

Wzrost aktywności jest również wynikiem „efektu strukturalnego”. Efekt ten polega na zwiększeniu dyspersji fazy aktywnej wskutek obecności promotora. Według Brito [237] dzięki obecności niklu łatwiej zachodzi redukcja jonów molibdenu. Kabe i wsp. [238] uważają, że promotujący wpływ niklu jest związany ze zwiększeniem labilności atomów siarki połączonych jednocześnie z molibdenem i niklem w fazie NiMoS .

5. Mechanizmy reakcji hydroodsiarczania i hydroodazotowania

Dla wstępnej oceny aktywności katalizatorów w procesie hydroodsiarczania powszechnie stosowana jest reakcja hydrogenolizy tiofenu. Wyniki badań w tym zakresie pozwoliły na opracowanie kilku różnych mechanizmów tej reakcji. Hydrogenoliza tiofenu może zachodzić poprzez rozerwanie wiązań C-S w wyniku czego powstaje butadien. Butadien w następnym etapie reakcji jest uwodorniany do butenów, z których w wyniku dalszego uwodornienia otrzymywany jest butan. Taki mechanizm

hydrogenolizy tiofenu został zaproponowany między innymi przez Hargreaves'a [239] i McCarthy'ego [240]. Zakłada on istnienie dwóch rodzajów centrów: jednych, na których ma miejsce uwodornienie pierścienia i drugich, na których zachodzi hydrogenoliza wiązania C-S. Według Lopeza ten mechanizm opisuje również przebieg reakcji hydrogenolizy benzotiofenu [241]. Inny mechanizm reakcji hydrogenolizy tiofenu zakłada jednoczesny przebieg reakcji rozerwania wiązań C-S i uwodornienia. Produktami przejściowymi reakcji są buteny. Taki model reakcji proponuje na podstawie braku w gazowych produktach reakcji czterohydrotiofenu m.in. Startsev [242-244]. Możliwy jest też przebieg omawianej reakcji na drodze uwodornienia tiofenu do czterohydrotiofenu, następnie jego równoczesne odsiarczenie i uwodornienie do butenów, które w następnym etapie reakcji są uwodorniane do butanu [245, 246]. Schematy reakcji jakie mogą zachodzić podczas hydrogenolizy tiofenu przedstawiono na **rysunku 15**. Opis mechanizmów reakcji hydrogenolizy tiofenu znajduje się w pracy Weissera i Landy [38].

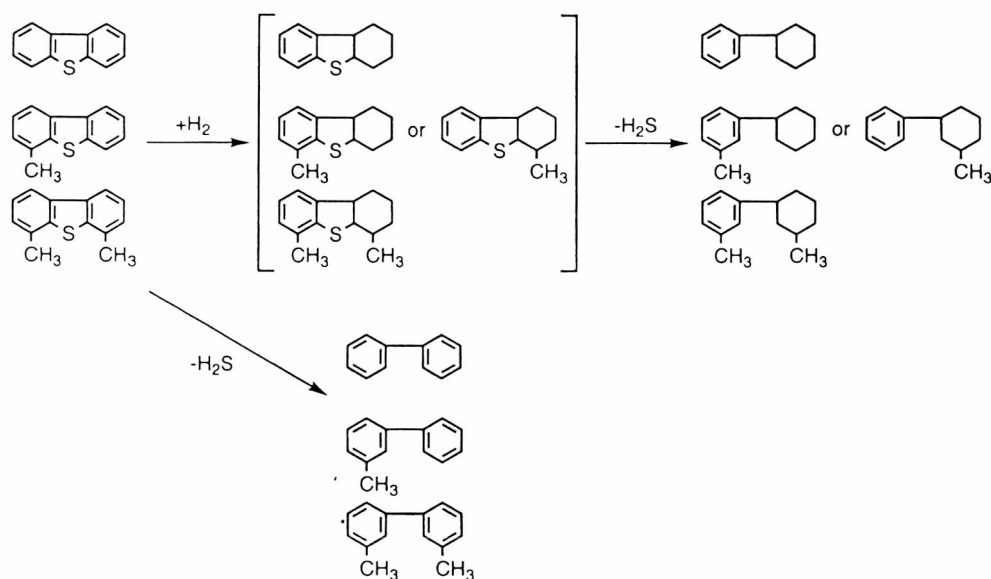


Rys. 15 Mechanizm reakcji hydrogenolizy tiofenu.

Betteridge i Burch w swojej pracy [247] stwierdzają, że aktywność katalizatorów $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ w reakcji hydrogenolizy tiofenu nie jest dobrym wyznacznikiem aktywności katalizatorów w warunkach procesu przemysłowego. Przeciwnego zdania jest Ledoux i wsp. [248], według których

istnieje korelacja między bezciśnieniowym hydroodsiarczaniem tiofenu a hydroodsiarczaniem dwubenzotiofenu w parametrach stosowanych w warunkach przemysłowych.

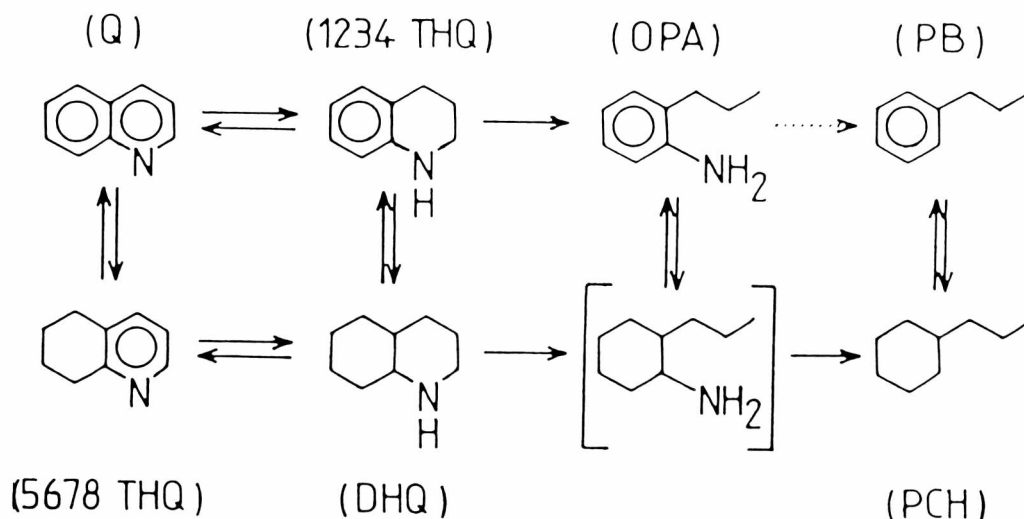
Wielu badaczy uważa za bardziej celowe zastosowanie w badaniach testowych dwubenzotiofenu [25, 249-253]. Według Lamure Meile'a i wsp. [254] na przebieg reakcji rozkładu metylowych pochodnych DBT ma wpływ powstający w reakcji H_2S . Siarkowodor inhibituje reakcję typu DDS (bezpośrednie odsiarczenie). W obecności H_2S najpierw ma miejsce rozerwanie wiązania C-S, a potem zachodzi uwodornienie powstałych produktów pośrednich. Poniżej przedstawiono uproszczony schemat hydroodsiarczania dwubenzotiofenu i jego metylowych pochodnych (**rys. 16**).



Rys. 16 Schemat reakcji odsiarczania DBT i jego metylowych pochodnych [255].

Hydrorafinacja heterocyklicznych związków azotu zachodzi poprzez następujące etapy: uwodornienie pierścienia zawierającego azot, rozerwanie jednego z wiązań C-N i utworzenie przejściowej aminy, hydrogenoliza aminy do węglowodoru i amoniaku [257]. Schemat reakcji zachodzących podczas hydroodazotowania chinoliny przedstawiono na **rysunku 17** [258].

Heterocykliczne związki zawierające azot ze względu na podatność na uwodornienie można uszeregować malejąco w następującej kolejności: chinolina > pirydyna > izochinolina > indol > pirol.



gdzie: Q - chinolina, 1234 THQ - 1,2,3,4-czterohydrochinolina, OPA - ortopropyloanilina, PB - propylobenzen, 5678THQ - 5,6,7,8-czterohydrochinolina, DHQ - dekahydrochinolina, PCH - propylocykloheksan

Rys. 17 Mechanizm przemian chinoliny [258].

6. Występowanie i otrzymywanie dwutlenku tytanu

Dwutlenek tytanu krystalizuje w trzech odmianach (rutyl, anataz i brukit). Termodynamicznie preferowaną strukturą jest rutyl. Wszystkie trzy odmiany krystalograficzne TiO_2 występują jako minerały, a także tak jak anataz i rutyl mogą być syntetyzowane. Rutyl jest głównie stosowany w przemyśle farbiarskim i papierniczym [259]. W tabeli 13 zamieszczono podstawowe własności fizykochemiczne anatazu i rutylu.

Tabela 13 Własności TiO_2 [260].

Własności	Anataz	Rutyl
Powierzchnia właściwa $[\text{m}^2/\text{g}]$	50 - 120	< 50
Gęstość, 25°C $[\text{g}/\text{cm}^3]$	3,90	4,27
Wsp. załamania światła	2,554	2,616
Odległość $\text{Ti}=\text{O}$ $[\text{\AA}]$	1,95	1,94
Ciepło tworzenia, H° , $[\text{kJ}/\text{mol}]^*$	866,7	941,6
Termiczna stabilność $[\text{°C}]$	400÷800	>1500

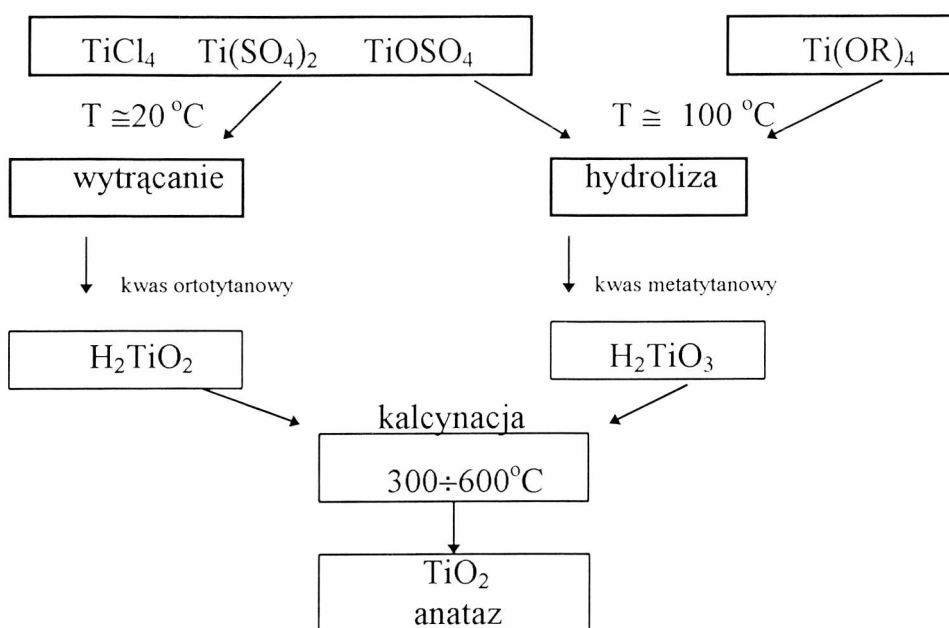
* na jeden atom Ti

W porównaniu ze stosowanymi w katalizie odmianami krystalograficznymi tlenku glinowego dwutlenek tytanu charakteryzuje się niższą powierzchnią właściwą oraz w przypadku anatazu niższą stabilnością termiczną. W zależności od sposobu preparatyki temperatura, w której zachodzi przemiana fazowa anatazu do rutylu waha się w przedziale 400 - 800 °C.

Otrzymywanie dwutlenku tytanu

Spośród kilku metod otrzymywania TiO_2 najczęściej stosowaną jest metoda siarczanowa [261, 262]. Polega ona na rozkładzie rudy tytanowej stężonym H_2SO_4 . Po oczyszczeniu roztworu od zanieczyszczeń mechanicznych i wykrystalizowaniu FeSO_4 roztwór zatęża się pod próżnią i przeprowadza hydrolizę soli TiOSO_4 i $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$. W jej wyniku otrzymuje się kwas metatytanowy H_2TiO_3 . Kwas metatytanowy otrzymuje się również w wyniku hydrolizy metaloorganicznych związków tytanu ($\text{Ti}(\text{OR})_4$).

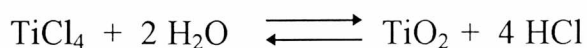
Druga ze stosowanych metod otrzymywania TiO_2 polega na wytrąceniu kwasu ortotytanowego (H_2TiO_2) z kwaśnych roztworów TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ i TiOSO_4 . Kwas ortotytanowy i kwas metatytanowy po poddaniu ich kalcynacji w temperaturze 300÷600 °C ulegają przemianie do anatazu (rys. 18).



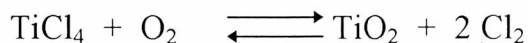
Rys. 18 Otrzymywanie TiO_2 o strukturze anatazu [260].

Laboratoryjne metody otrzymywania TiO_2 sprowadzają się głównie do hydrolizy TiCl_4 oraz hydrolizy związków metaloorganicznych zawierających tytan. Stosuje się dwie metody otrzymywania TiO_2 z zastosowaniem TiCl_4 jako surowca wyjściowego [261]:

1. Hydrogenoliza wodnego roztworu lub pary TiCl_4 w temperaturze 300-400 °C zachodząca według reakcji:



2. Wysokotemperaturowe utlenienie bezwodnego TiCl_4 w fazie gazowej zachodzące według reakcji:



Reakcja ta rozpoczyna się w przedziale temperatur 500-600 °C. Badania kinetyki reakcji wskazują, że całkowite utlenienie TiCl_4 do TiO_2 zachodzi do temperatury 1100-1150 °C. Dominującym składnikiem otrzymanego w zakresie temperatur 700-800 °C tlenku tytanowego jest anataz. Paliwem dostarczającym odpowiedniej ilości ciepła dla reakcji utlenienia TiCl_4 jest najczęściej tlenek węgla, mieszanina tlenku węgla z acetylenem lub wodorem [263-267]. Metoda preparatyki ma wpływ na własności fizykochemiczne

otrzymanego TiO_2 ; między innymi na wielkość powierzchni właściwej, objętość i rozkład porów, kwasowość. Zmienia się również wytrzymałość mechaniczna i odporność na ścieranie.

Porównanie własności tlenku tytanowego otrzymanego metodami wysokotemperaturowego utlenienia i strącania przedstawiono w pracy Bankmanna [268]. Nośnik otrzymany metodą wysokotemperaturowego utlenienia, uzyskano wprowadzając pary TiCl_4 do strumienia gazu utleniającego. Zaletą tego procesu jest gwałtowne ogrzanie TiCl_4 od temperatury nieco wyższej od temperatury wrzenia (126°C) do temperatury reakcji dzięki czemu otrzymany tlenek tytanowy charakteryzuje się jednorodnym uziarnieniem. Otrzymano tą metodą tlenek tytanowy będący mieszaniną 75 % anatazu i 25 % rutyłu charakteryzował się wysoką chemiczną czystością (ponad 99,5 %), monomodalnym rozkładem porów i powierzchnią właściwą około $55\text{ m}^2/\text{g}$.

Tlenek tytanowy otrzymany na drodze strącania z roztworu siarczanu tytanu posiadał znacznie większą powierzchnię właściwą ($92\text{ m}^2/\text{g}$); w przeciwieństwie do TiO_2 otrzymanego metodą płomieniowego utlenienia charakteryzował się bimodalnym rozkładem porów. Średni rozmiar cząstek przekraczał 30 nm. Ilość zanieczyszczeń w tak otrzymanym tlenku tytanowym (anataz) wynosiła około 2 %mas. Zestawienie własności uformowanych nośników otrzymanych na drodze płomieniowej utlenienia oraz metodą strącania przedstawiono w tabeli 14.

Istotny wpływ na skład fazowy i własności TiO_2 ma temperatura kalcynacji. W pracy Bankmanna stwierdzono, że wpływ temperatury kalcynacji na strukturę krystaliczną zależy od zastosowanej metody preparatyki [268]. Tlenek tytanowy otrzymany metodą płomieniowego utlenienia, kalcynowany w temperaturze 400°C w prawie 80 % ma strukturę anatazu; w wyniku kalcynacji w wyższej temperaturze zwiększa się stosunek rutyłu do anatazu w wyniku czego powierzchnia i objętość porów maleją.

Tabela 14 Porównanie własności tlenku tytanowego (wyłoczki o średnicy 4 mm i długości 4 mm) [268].

Własności	Metoda otrzymania TiO_2	
	Płomieniowe utlenienie	Strącanie
Faza krystaliczna	75 % anataz 25 % rutil	100 % anataz
Powierzchnia [m^2/g]	48	92
Odporność na zgniatanie [N]	44	44
Ścieralność [%]	3,6	3,0
Objętość porów [cm^3/g] w tym o średnicy:	0,34	0,40
d > 30 nm	0,02	0,14
d = 2 ÷ 30 nm	0,32	0,26
d < 2 nm	-	-
Tekstura	monomodalna (d=21nm)	bimodalna (d=8 i 65nm)

W rezultacie kalcynacji w temperaturze 800 °C uzyskano tlenek tytanowy o powierzchni właściwej i objętości porów wynoszącej odpowiednio 5 m^2/g i poniżej 0,05 cm^3/g . Przejście fazowe tlenku tytanowego anataz → rutil otrzymanego na drodze strącania zachodzi w znacznie wyższej temperaturze. Przemiana ta rozpoczyna się w temperaturze około 850 °C i zachodzi do temperatur kalcynacji około 1000 °C. Ze wzrostem temperatury kalcynacji maleje powierzchnia właściwa i całkowita objętość porów. W przedziale temperatur 400 °C i 800 °C średnica małych porów rośnie od 8 do 20 nm. Powyżej tej temperatury bimodalna struktura porowata zanika i powyżej 900 °C nie obserwuje się porów o średnicy mniejszej od 30 nm.

6.1. Zastosowanie dwutlenku tytanu

6.1.1. Fotokataliza

Tlenek tytanowy poddany działaniu promieniowania absorbuje padające fotony i gdy energia padającego promieniowania odpowiada energii potrzebnej dla pokonania bariery energetycznej następuje wybijanie elektronów i tworzenie się pary elektron - dziura elektronowa w wyniku czego gdy w

otoczeniu znajduje się tlen i woda, tworzą się grupy hydroksylowe i charakteryzujące się dużą aktywnością rodniki nadtlenkowe [269-271].

W literaturze opisano zastosowanie TiO_2 w fotokatalitycznym rozkładzie takich związków jak dichlorometan, trichlorometan, trichloroetylen, siarkowodór, merkaptan metylowy, aldehyd octowy [272, 273]. Stwierdzono, że wyższą aktywność fotokatalityczną, w porównaniu z TiO_2 o strukturze rutylu wykazuje TiO_2 o strukturze anatazu.

Cheng i wsp. [274], Augugliano [275] a także Tsai i wsp. [276] badali fotokatalityczne właściwości TiO_2 w procesie rozkładu fenolu. Stwierdzili oni bardzo wysoką aktywność TiO_2 o strukturze anatazu w degradacji tego związku.

Fotokatalitycznym utlenieniem toluenu i ksylenu w układzie gaz - ciało stałe za pomocą TiO_2 zajmował się Blanco i wsp. [277], a metanolu Liu [278]. Stwierdzono, że w temperaturze 150-450 °C (przy zastosowaniu lampy ksenonowej) proces utlenienia toluenu zachodził z 96 %-ową wydajnością, a proces utlenienia ksylenu z 99 %-ową wydajnością. Nie stwierdzono obecności niepożądanych produktów ubocznych jak furany i benzofurany. Są prowadzone również badania nad zastosowaniem TiO_2 do usuwania rtęci z wody [279].

6.1.2. Usuwanie tlenków azotu

Proces selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu amoniakiem w obecności tlenu przebiega według następujących schematów:



Wysoką aktywność w tym procesie wykazują Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. W obecności tlenków siarki na powierzchni tych katalizatorów tworzą się siarczany (np. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) w rezultacie czego następuje zmniejszenie powierzchni i objętości porów katalizatorów.

Usuwanie tlenków azotu z zastosowaniem katalizatorów na bazie TiO_2 zaproponowali w 1973 roku Nakajima i Hamada; w roku 1977 katalizator ten został zastosowany w Japonii na skalę przemysłową [280].

Porównanie własności wybranych tlenków w procesie DeNO_x przedstawiono w tabeli 15. Istnieje obszerna literatura patentowa na temat otrzymywania katalizatorów na bazie TiO_2 , charakteryzujących się wysoką selektywnością oraz aktywnością w szerokim zakresie temperatur ($200\div 450\text{ }^\circ\text{C}$) [281-290]. Tlenek tytanowy pełni funkcję nie tylko nośnika, ale także promotora selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu. Drugim składnikiem tych katalizatorów są następujące tlenki: V_2O_5 , $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$, MoO_3 , WO_3 , Fe_2O_3 , CoO , NiO , MnO_2 , Cr_2O_3 , CuO [291-294]. Tlenek tytanowy znalazł także zastosowanie jako nośnik katalizatora palladowego w stosunkowo nowej technologii redukcji i rozkładu tlenków azotu z zastosowaniem metanu jako czynnika redukującego [295].

Przedmiotem aktualnie prowadzonych badań nad usuwaniem tlenków azotu jest zastosowanie mocznika i innych związków azotu lub węglowodorów oraz opracowanie metod równoczesnego usuwania NO_x i SO_x i opracowanie katalizatorów, w obecności których proces może być prowadzony w szerokim zakresie temperatur [280, 296].

Tabela 15 Aktywność katalizatorów w procesie DeNO_x [280].

Własności	Katalizator :		
	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3
Aktywność w reakcji $\text{NO}_x + \text{NH}_3$	wysoka	średnia	niska
Odporność na SO_x	wysoka	niska	niska
Selektywność	wysoka	niska*	niska*
Utlenienie SO_2 do SO_3	niskie	wysokie	wysokie
Regeneracja	możliwa	niemożliwa	niemożliwa

* temperatura procesu $> 450\text{ }^\circ\text{C}$

6.1.3. Utleniające odwodornienie

Tlenek tytanowy znajduje zastosowanie jako nośnik katalizatorów stosowanych w utleniającym odwodornieniu metanu (OCM). W procesie tym stosuje się katalizatory takie jak: Mn/TiO₂, La-Mn/TiO₂, Li-Mn/TiO₂, Li-La-Mn/TiO₂ [297]. Katalizatory wanadowo-tytanowe i molibdenowo-tytanowe stosowano w utleniającym odwodornieniu propanu. Te układy katalityczne stosowano m. in. w pracach Grabowskiego [298] i Parmoliany [299].

6.1.4. Utlenienie CO

Tlenek tytanowy był stosowany jako nośnik katalizatora Rh/TiO₂ [300]. Zaletą stosowania jako nośnika TiO₂, podobnie jak w procesie DeNO_x jest odporność stosowanych w tym procesie katalizatorów platynowych i palladowych na zatrucie związkami siarki [300, 301].

6.1.5. Selekttywne utlenienie węglowodorów

Surowcami w selektywnym utlenieniu jest wiele węglowodorów np.: benzen, butadien, 1-buten, toluen. Węglowodory alkiloaromatyczne są utleniane do bezwodnika maleinowego, n-buten do kwasu octowego i aldehydu octowego, metanol do formaldehydu, o-ksylen do bezwodnika ftalowego [302-309].

6.1.6. Metanizacja CO i CO₂

Oddziaływanie metal - nośnik dzieli się według wielkości efektu na słabe (WMSI), średnie (MMSI) i silne (SMSI). WMSI wykazują metale naniesione na trudno redukowalne tlenki (SiO₂, Al₂O₃, MgO). Małe cząstki metalu rozproszone w zeolitach charakteryzuje występowanie efektów MMSI. Oddziaływanie typu SMSI może zachodzić gdy metal naniesiony jest na tlenek łatwo ulegający redukcji. Naniesionym metalem jest zwykle metal szlachetny. Efekt SMSI występuje szczególnie wyraźnie w przypadku katalizatorów, w preparatyce których zastosowano nośnik TiO₂, redukowanych wodorem w temperaturze około 500 °C. Silne oddziaływania metal - nośnik są związane z pojawieniem się Ti⁺³ oraz fazy niższego tlenku tytanu Ti₄O₇, czemu

towarzyszy często zmiana morfologii cząstek metalu i przeniesienie elektronu od jonów Ti^{+3} do atomów metalu. Oddziaływanie nośnika z cząstką metaliczną w stanie SMSI może także polegać również na migracji zredukowanego tlenku tytanu i pokrywaniu przez niego powierzchni cząstki metalu. Najczęściej spotykanymi efektami silnych oddziaływań metal - nośnik są: wysoka dyspersja metalu, efekty na granicy faz, dwufunkcyjny mechanizm reakcji katalitycznej. Większość proponowanych mechanizmów silnych oddziaływań metal-nośnik uwzględnia zjawisko „spillover” wodoru. Atomy wodoru migrujące z krystalitów metalu na nośnik wywołują szereg zmian nie tylko na powierzchni fazy stałej (np. tworzenie grup hydroksylowych), ale także wnikając w sieć krystalograficzną tlenku mogą powodować jego redukcję [101, 310-314].

Katalizatory wykazujące efekt SMSI charakteryzują się wysoką aktywnością w procesie metanizacji CO i CO_2 . Przykładem jest katalizator Ni/ TiO_2 stosowany w procesie otrzymywania CH_4 i cięższych węglowodorów. [315, 316]. Prowadzi się także badania nad zastosowaniem w tym procesie katalizatorów żelazowych na nośniku TiO_2 .

W przeciwieństwie do reakcji $\text{CO} + \text{H}_2$ reakcje hydrogenolizy czy uwodornienia węglowodorów np. benzenu zachodzą z mniejszą szybkością gdy metal silnie oddziałuje z nośnikiem [317].

6.1.7. Hydroodsiarczanie .

Badania nad zastosowaniem tlenku tytanowego jako nośnika katalizatorów hydroodsiarczania zostały zapoczątkowane w latach 80-tych. Opracowane przez Takeuchi i wsp. katalizatory molibdenowo-niklowe zawierały 10÷15 %mas. MoO_3 ; stosunek atomowy Ni/Mo wynosił 0,6÷0,7. Składniki aktywne nanoszono metodą impregnacji wodnymi roztworami soli molibdenu i niklu. W badaniach testowych stwierdzono, że w zakresie temperatur 250 -350 °C konwersja tiofenu na katalizatorach MoNi/ TiO_2 była o około 10 % większa aniżeli na katalizatorach otrzymanych z zastosowaniem tlenku glinowego [143].

Wyniki Muralidhara i wsp. [72] nad zastosowaniem katalizatorów kobaltowo-molibdenowych (3 %mas. Co, 8 %mas. Mo) otrzymanych na różnych nośnikach (γ - Al_2O_3 , η - Al_2O_3 , Al_2O_3 - SiO_2 oraz TiO_2) w reakcji hydrogenolizy tiofenu i uwodornienia 1-heksenu wykazały, że katalizator CoMo/TiO_2 , w stosunku do katalizatorów zawierających tlenek glinowy charakteryzował się mniejszą aktywnością. Jedynie w reakcji hydrokrakingu 2,4,4-trymetylo-1-pentenu katalizator CoMo/TiO_2 wykazywał większą aktywność aniżeli katalizatory otrzymane z zastosowaniem tlenku glinowego.

W rezultacie porównania aktywności katalizatorów kobaltowo-molibdenowych i molibdenowych stwierdzono, że stała szybkości hydrogenolizy tiofenu w obecności katalizatorów $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$, w porównaniu do katalizatorów kobaltowo-molibdenowych była 8-krotnie mniejsza. W przypadku zastosowania katalizatora molibdenowego, którego nośnikiem był tlenek tytanowy stała szybkości reakcji hydrogenolizy tiofenu była, w stosunku do katalizatora zawierającego promotor tylko około dwukrotnie mniejsza. Wyniki badań Muralidhara i wsp. [116] znalazły potwierdzenie w pracy Ledouxa [144]. Konwersja tiofenu na katalizatorze Mo/TiO_2 (12 %mas. MoO_3) była, w porównaniu do katalizatora $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ niższa o około 27 %.

Spośród licznych publikacji dotyczących porównania aktywności odsiarczającej katalizatorów, których nośnikiem były Al_2O_3 i TiO_2 , cytowane wyżej prace Muralidhara i Ledouxa są jednymi z nielicznych, w których stwierdzono, niższą aktywność odsiarczającą, katalizatorów w preparatyce których jako nośniki zastosowano TiO_2 .

Wyniki badań wskazują, że względna aktywność katalizatorów molibdenowych na nośnikach TiO_2 i Al_2O_3 zależy od zawartości molibdenu [126, 127]. Według Pratt'a [147] maksymalną aktywność odsiarczającą katalizatora $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ uzyskuje się przy zawartości składnika aktywnego w ilości 3 atomy Mo/nm^2 . W przypadku zastosowania jako nośnika tlenku glinowego o powierzchni właściwej $240 \text{ m}^2/\text{g}$ dla uzyskania takiego pokrycia powierzchni konieczne jest wprowadzenie do układu 20 %mas. MoO_3 . Dla

nośnika TiO_2 maksimum aktywności odsiarczającej stwierdzono przy zawartości Mo zbliżonej do układu $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2,9 atomów Mo/nm^2). W przeliczeniu na powierzchnię tego nośnika ($43 \text{ m}^2/\text{g}$) wymaga to wprowadzenia 3 %mas. MoO_3 . Dalsze prace nad optymalizacją zawartości molibdenu w katalizatorach Mo/TiO_2 wykazały, że w reakcji hydrogenolizy tiofenu katalizatory Mo/TiO_2 zawierające 5 %mas. Mo charakteryzowały się większą aktywnością aniżeli katalizatory $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ zawierające 6 %mas. Mo [127]. Dalsze zwiększanie zawartości molibdenu w katalizatorze Mo/TiO_2 nie prowadziło do zwiększenia aktywności. Według autorów istotna różnica między nośnikami Al_2O_3 i TiO_2 polega na tym, że dopóki zawartość molibdenu nie przekracza ilości odpowiadającej monowarstwowemu pokryciu powierzchni nośnika to w przypadku TiO_2 , w przeciwieństwie do Al_2O_3 , nie tworzą się aglomeraty MoO_3 . Molibden w katalizatorach Mo/TiO_2 jest obecny głównie w strukturach tetraedrycznych, które uważane są za centra aktywne reakcji hydrogenolizy tiofenu. Wraz ze zwiększeniem zawartości molibdenu zmniejsza się ilość molibdenu skoordynowanego tetraedrycznie i tworzą się na powierzchni nośnika aglomeraty MoO_3 , w których molibden jest skoordynowany oktaedrycznie. Wyniki Ng'a [126] zostały potwierdzone badaniami prowadzonymi przez Cacerasa [119], który wykazał, że homogeniczną dyspersję molibdenu na powierzchni tlenku tytanowego można uzyskać gdy jego zawartość nie przekracza ilości odpowiadającej pokryciu powierzchni nośnika monowarstwą. Potwierdzono również ujemny wpływ oktaedrycznie skoordynowanego molibdenu na aktywność katalizatorów.

Różnice w formowaniu się fazy aktywnej na powierzchni Al_2O_3 i TiO_2 wynikają z faktu, że w przypadku TiO_2 powierzchniowe jony Ti^{+4} są skoordynowane tetraedrycznie, a co za tym idzie dystrybucja grup hydroksylowych związanych z tymi jonami jest jednolita. Efektem tego jest homogeniczna adsorpcja anionów molibdenianowych $(\text{MoO}_4)^{-x}$. Natomiast w przypadku Al_2O_3 ma miejsce tworzenie się na powierzchni nośnika aglomeratów molibdenianowych, mimo zawartości molibdenu nie

przekraczającej pokrycia monowarstwą. Różnice w aktywności katalizatorów Mo/TiO₂ i Mo/Al₂O₃ są przypisywane wyżej opisanym różnicom w formowaniu się fazy aktywnej na powierzchni nośników tych katalizatorów.

W pracach Ramireza [118], Okamoto [133] i Pratta [147] stwierdzono także, że aktywność katalizatora Mo/TiO₂ w przeliczeniu na ilość składnika aktywnego w reakcji hydrogenolizy tiofenu była większa aniżeli katalizatorów, których nośnikiem był tlenek glinowy.

W pracy Datye'a [138] przedstawiono wpływ dwóch różnych tlenków tytanowych na aktywność katalizatorów molibdenowych. W badaniach stosowano tlenek tytanowy Degussa (P 25) o zawartości około 75 % anatazu i 25 % rutyłu oraz tlenek tytanowy o strukturze mikroporowatej. Stwierdzono, że aktywność właściwa katalizatora, którego nośnikiem był tlenek tytanowy P-25 maleje ze zwiększeniem zawartości molibdenu. Nie obserwowano natomiast wpływu ilości molibdenu na aktywność katalizatora, którego nośnikiem był mikroporowaty tlenek tytanowy. Przyczyną takiego zachowania katalizatorów były różnice w budowie centrów aktywnych molibdenu na powierzchni obu nośników. Na podstawie wyników badań procesu redukcji układów Mo/Al₂O₃ i Mo/TiO₂ wykazano, że w przypadku katalizatorów Mo/TiO₂, redukcja molibdenu zachodzi łatwiej [119,129, 132, 146].

Stwierdzono, że silne oddziaływanie jakie zachodzi między powierzchniowymi grupami OH⁻ tlenku glinowego, a tlenkiem metalu ułatwia dyspersję metalu na powierzchni nośnika. Niekorzystnym efektem silnego oddziaływania Al₂O₃ z metalem jest natomiast na tyle silne związanie części molibdenu i promotora z powierzchnią nośnika, że utrudnia to nasiarczenie powstałej fazy. Układ Mo/TiO₂ który charakteryzuje się wysoką dyspersją molibdenu i równocześnie słabym oddziaływaniem molibdenu z nośnikiem wykazuje większą podatnością na redukcję. W celu znalezienia katalizatora bardziej podatnego na redukcję i nasiarczenie w porównaniu z katalizatorem, którego nośnikiem jest tlenek glinowy autorzy pracy [119] stosowali następujące nośniki: Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, SiO₂-Al₂O₃ i węgiel aktywny. W

wyniku badań stwierdzono, że przy zawartości molibdenu nie przekraczającej ilości potrzebnej do pokrycia powierzchni nośnika monowarstwą podatność katalizatorów na redukcję można uszeregować następująco:

$\text{Mo/C} > \text{Mo/TiO}_2 \gg \text{Mo/SiO}_2 > \text{Mo/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Mo/Al}_2\text{O}_3$.

Różnice między katalizatorami $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ i Mo/TiO_2 są znacznie mniej widoczne po ich nasiarczaniu [118, 132, 133]. Po nasiarczaniu $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ stwierdzono, obok molibdenowych struktur MoS_2 obecność izolowanych tetraedrycznie skoordynowanych struktur molibdenowych, które do temperatury 500 °C nie ulegały nasiarczaniu ani redukcji. W przypadku nośnika tytanowego stwierdzono, że cała ilość molibdenu ulega przekształceniu do MoS_2 . Katalizatory Mo/TiO_2 zawierające 12,4 %mas. MoO_3 charakteryzowały się obecnością krystalitów MoS_2 (1,5-2,2 nm) o rozmiarach porównywalnych lub nieznacznie większych od rozmiarów MoS_2 na nośniku Al_2O_3 (około 1 nm) [133].

Istnienie różnic w budowie centrów aktywnych na nasiarczonych katalizatorach molibdenowych na nośnikach tytanowych i glinowych stwierdza Pratt [147]. Na powierzchni Al_2O_3 (a także SiO_2) dwusiarczek molibdenu występuje w postaci skupisk MoS_2 zawierających do pięciu warstw, ustawionych prostopadle do powierzchni nośnika. Podczas gdy na powierzchni TiO_2 dwusiarczek molibdenu jest obecny w postaci wysepek ułożonych płasko na powierzchni nośnika; rozmiary tych aglomeratów zwiększają się wraz ze zwiększeniem zawartości molibdenu. Zwiększenie rozmiarów krystalitów MoS_2 skutkowało obniżeniem aktywności katalizatorów Mo/TiO_2 w reakcji hydrogenolizy tiofenu.

Promotujący wpływ kobaltu na aktywność katalizatorów CoMo/TiO_2 jest mniejszy aniżeli w przypadku katalizatorów $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$. Stwierdzono, że kolejność nanoszenia kobaltu i molibdenu nie miała wpływu na aktywność katalizatorów, których nośnikiem był TiO_2 [127]. Fakt ten może świadczyć o słabym oddziaływaniu kobaltu z TiO_2 . Ponadto zwiększenie zawartości kobaltu od 1 do 3 %mas. Co nie powodowało zwiększenia aktywności w reakcji hydrogenolizy tiofenu. Niewielki wpływ kobaltu na aktywność

katalizatorów zawierających 3 %mas. MoO_3 , których nośnikiem był tlenek tytanowy w porównaniu z katalizatorem, którego nośnikiem był Al_2O_3 stwierdził także Caceras [119]. Wyniki otrzymane przez Ramireza [118] wskazują, że gdy zachowany jest stały stosunek zawartości kobaltu do molibdenu to w przypadku katalizatorów CoMo/TiO_2 efekt oddziaływania synergistycznego rośnie wraz ze wzrostem zawartości składników aktywnych.

7. Zastosowanie układów binarnych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ i $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Układy typu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ i $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ są przedmiotem badań mających na celu zastosowanie ich w wyżej omawianych procesach takich jak selektywna katalityczna redukcja NO za pomocą NH_3 , izomeryzacja olefin i cykloheksanu, utlenienie CO [318-321], polimeryzacja etylenu [322] oraz hydroodsiarczanie [149-154, 159-172, 255]. Podstawową korzyścią wynikającą z zastosowania tych układów w porównaniu do TiO_2 jest znaczne zwiększenie powierzchni nośników oraz termicznej stabilności.

7.1. Otrzymywanie i własności nośników $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Na podstawie dostępnych danych literaturowych metody preparatyki nośników glinowo-tytanowych można podzielić następująco:

1. Metody oparte na impregnowaniu tlenku glinowego:

- impregnacja wodnym roztworem chlorku tytanu [159]
- impregnacja roztworem chlorku tytanu w alkoholu etylowym [170]
- impregnacja roztworem izopropolanu tytanu $[\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4]$ w alkoholu izopropylowym [159]
- impregnacja roztworem izobutanolanu tytanu $[\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4]$ w alkoholu izopropylowym [170].

2. Metody współstrącania:

- z wodnego roztworu glinianu sodowego i wodnego roztworu kwasu azotowego zawierającego TiCl_4 [165, 166]
- z wodnego roztworu glinianu sodowego i wodnego roztworu chlorku tytanu [168]

- z roztworu izopropanolanu tytanu w alkoholu izopropylowym i roztworu izopropanolanu glinu w alkoholu izopropylowym [162, 164]

3. Metody CVD (Chemical Vapor Deposition)

- metoda polega na przepuszczaniu przez reaktor zawierający tlenek glinowy o uziarnieniu 0,3-0,5 mm strumienia azotu nasyczonego TiCl_4 [159]; w celu ułatwienia hydrolizy TiCl_4 niektórzy autorzy stosowali dodatek pary wodnej do reaktora [158, 169].

Otrzymane nośniki suszono w temperaturze 100-110 °C, a następnie kalcynowano. Stosowano różne temperatury kalcynacji: 450 °C [165], 500 °C [159, 164, 170], 550 °C [162] i 600 °C [168]. Czas kalcynacji nośników wahał się od 2 do 6 h.

Rozkład TiO_2 na powierzchni tlenku glinowego zależał od zastosowanej metody preparatyki nośników. Nośnik otrzymany metodą impregnacji tlenku glinowego wodnym roztworem TiCl_4 charakteryzował się nierównomiernym rozkładem tlenku tytanowego - mniej niż w połowa powierzchni tlenku glinowego była zajęta przez TiO_2 [159]. Natomiast w przypadku gdy nośniki tytanowo-glinowe otrzymano na drodze impregnacji Al_2O_3 roztworem izopropanolanu tytanu rozkład TiO_2 na powierzchni tlenku glinowego był równomierny [159]. Równomiernym rozkładem TiO_2 na powierzchni tlenku glinowego charakteryzują się również nośniki otrzymane metodami CVD [158, 162, 169]. Zwiększenie zawartości TiO_2 do 13,5 %mas. uzyskane w rezultacie kilkustopniowego naparowania Al_2O_3 chlorkiem tytanu prowadzi do powstania na powierzchni Al_2O_3 krystalitów TiO_2 , czego dowodem jest występowanie wiązań Ti-O-Ti [159, 160].

Równomierny rozkład tlenku tytanowego na powierzchni Al_2O_3 w przypadku gdy nośniki binarne otrzymano metodą CVD, metodą impregnacji Al_2O_3 roztworem chlorkiem tytanu w heksanie oraz metodą współstrącania z izopropanolanów tytanu i glinu stwierdził Foger [167].

Nośniki zawierające 7,8 i 14,5 %mas. TiO_2 , otrzymane metodą impregnacji tlenku glinowego alkoholowym roztworem izopropanolanu tytanu oraz wodnym roztworem TiCl_4 charakteryzowały się obecnością TiO_2 o

strukturze anatazu [159]. Obecność tlenku tytanowego o strukturze anatazu stwierdzono również w nośnikach zawierających 14,6 %, 18,6 % i 20,1 %mas. TiO_2 , otrzymanych na drodze impregnacji tlenku glinowego etanolowym roztworem TiCl_4 [170].

Nośniki otrzymane metodą strącania hydrożeli z roztworów izopropanolanów tytanu i glinu charakteryzowały się obecnością anatazu, w przypadku gdy zawartość tlenku tytanowego w nośniku znacznie przekraczała zawartość tlenku glinowego [162].

7.1.1.1. Powierzchnia i struktura porowata

Z dostępnych danych literaturowych wynika, że w zależności od stosowanych metod preparatyki i ilości TiO_2 można otrzymywać nośniki, które w porównaniu do tlenku glinowego mają mniejszą lub też większą powierzchnią właściwą. Otrzymywane nośniki charakteryzowały się występowaniem porów o średnim promieniu 0,3-0,45 nm i objętość 0,35-0,7 cm^3/g . Podobnie jak w przypadku tlenku glinowego, modyfikację tekstury nośników typu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_3$ uzyskiwano stosując w procesie ich preparatyki np. dodatek węglanu amonu [163]. Dozowanie alkoholowych roztworów izopropanolanów glinu i tytanu do roztworu węglanu amonu pozwalało otrzymać nośniki o większej objętości i promieniu porów aniżeli dozowanie węglanu amonu do roztworów izopropanolanów glinu i tytanu.

W przypadku zastosowania metody polegającej na impregnacji Al_2O_3 wodnym roztworem TiCl_4 uzyskano, przy zawartości TiO_2 14,5 %mas., zwiększenie powierzchni właściwej o około 30 m^2/g . Nośnik zawierający 40 %mas. TiO_2 charakteryzował się powierzchnią właściwą zbliżoną do powierzchni tlenku glinowego (200 m^2/g) [159]. W rezultacie zastosowania w procesie impregnacji etanolowego roztworu TiCl_4 otrzymano nośniki charakteryzujące się, w porównaniu do tlenku glinowego mniejszą powierzchnią właściwą. Dla nośników zawierających 14 i 20 %mas. TiO_2 wynosiła ona odpowiednio 284 i 243 m^2/g (Al_2O_3 - 300 m^2/g). Według autorów pracy zmniejszenie powierzchni właściwej jest wynikiem

oddziaływań tlenków tytanowego i glinowego [170]. Zmniejszenie powierzchni właściwej wraz ze zwiększeniem zawartości tytanu stwierdzono również w przypadku nośników otrzymanych na drodze impregnacji Al_2O_3 roztworem izopropanolanu tytanu, co autorzy tłumaczą blokowaniem porów tlenku glinowego na etapie hydrolizy izopropanolanu tytanu i kalcynacji nośnika [159]. Powierzchnia otrzymanego tą metodą nośnika, zawierającego 14 %mas. TiO_2 wynosiła $192 \text{ m}^2/\text{g}$. Nie obserwowano natomiast wpływu obecności TiO_2 na powierzchnię właściwą podczas impregnacji Al_2O_3 izopropanolowym roztworem $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ [170].

Na podstawie badań stwierdzono, że nośniki otrzymywane na drodze strącania hydrożeli z alkoholowych roztworów izopropanolanów glinu i tytanu [162] oraz z roztworu glinianu sodowego i roztworu kwasu azotowego zawierającego TiCl_4 [165] charakteryzują się powierzchnią właściwą większą aniżeli tlenek glinowy. Nośnik zawierający 17 %mas. TiO_2 , który otrzymano stosując nieorganiczne sole glinu i tytanu, posiadał powierzchnię $235 \text{ m}^2/\text{g}$, podczas gdy otrzymany w tych samych warunkach tlenek glinowy $172 \text{ m}^2/\text{g}$ [165]. Zwiększenie zawartości TiO_2 w nośnikach otrzymanych z izopropanolanów tytanu i glinu do ilości odpowiadającej $x = 0,5$ (gdzie x jest molowym stosunkiem $\text{TiO}_2/(\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$) powodowało zwiększenie powierzchni do $500 \text{ m}^2/\text{g}$ (powierzchnia Al_2O_3 otrzymanego z izopropanolanu glinu - $250 \text{ m}^2/\text{g}$) [162]. W rezultacie dalszego zwiększenia zawartości tytanu uzyskiwano nośniki o mniejszej powierzchni właściwej. Autorzy stwierdzają, że małe ilości tlenku tytanowego stabilizują wysoką powierzchnię nośników glinowo-tytanowych.

Stosując w preparatyce układów binarnych metody CVD otrzymywano nośniki glinowo-tytanowe o powierzchni właściwej mniejszej aniżeli tlenek glinowy [158, 159, 169]. Nośnik zawierający 14 %mas. TiO_2 posiadał powierzchnię $154 \text{ m}^2/\text{g}$ [158]. Zbliżoną powierzchnię ($157\text{-}145 \text{ m}^2/\text{g}$) miały nośniki otrzymane przez Segawę [169]. W pracy tej stwierdzono, że zmiana zawartości TiO_2 w przedziale 2,3-11 %mas. nie ma istotnego wpływu na wielkość powierzchni. Nośniki otrzymane tą metodą przez Wei'a [159]

charakteryzowały się także, w porównaniu do tlenku glinowego, mniejszą powierzchnią właściwą. Wraz ze zwiększeniem zawartości tytanu powierzchnia tych nośników zmniejszała się. Nośniki otrzymane metodą CVD charakteryzowały się monomodalnym rozkładem porów; ich średni promień porów (3,8 nm) był nieznacznie mniejszy aniżeli tlenku glinowego [158].

7.1.1.2. Kwasowość nośników.

Kwasowość nośników zawierających od 1,7 do 40,4 %mas. TiO_2 otrzymanych metodą impregnacji Al_2O_3 zarówno alkoholowym roztworem izopropanolanu tytanu jak i wodnym roztworem TiCl_4 była nieznacznie mniejsza aniżeli tlenku glinowego [159].

Większe różnice w kwasowości nośników glinowo-tytanowych i tlenku glinowego stwierdzono stosując metodę strącania hydrożeli z roztworów glinianu sodowego i czterochlorku tytanu (roztwór w HNO_3) oraz z roztworów izopropanolanów tytanu i glinu. Kwasowość nośników otrzymanych z roztworów glinianu sodowego i czterochlorku tytanu, zawierających 17 i 22 % mas. TiO_2 wynosiła odpowiednio 7,2 i 8,7 $\mu\text{mol/m}^2$ (Al_2O_3 4,6 $\mu\text{mol/m}^2$) [165]. Wyższą, w porównaniu z tlenkiem glinowym kwasowość, posiadały również nośniki otrzymane na drodze strącania hydrożeli z roztworów izopropanolanów tytanu i glinu [164]. Kwasowość tych nośników zwiększała się wraz ze zwiększeniem zawartości TiO_2 . Wzrost kwasowości był rezultatem zwiększenia kwasowości w zakresie centrów kwasowych średniej mocy.

Nośniki otrzymane z roztworów izopropanolu tytanu i glinu charakteryzują się obecnością centrów kwasowych Lewisa [162]. Dla zawartości tytanu w nośniku odpowiadającej $x \leq 0,5$ (gdzie x jest molowym stosunkiem $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$) ilość centrów Lewisa była zbliżona do ilości oznaczonej dla Al_2O_3 [162]. Na tej podstawie autorzy stwierdzają, że przy niskich zawartościach tlenku tytanowego możliwe jest podstawienie atomów glinu przez atomy tytanu. Wraz ze zwiększeniem zawartości TiO_2 do ilości odpowiadającej $x < 0,9$ ilość centrów Lewisa wzrasta w niewielkim stopniu.

Gdy zawartość TiO_2 przekracza podany wyżej stosunek molowy następuje bardzo znaczny wzrost zawartości centrów Lewisa. Siła centrów kwasowych Lewisa nośnika, dla którego $x=0,5$, otrzymanego na drodze mechanicznego zmieszania tlenków Al_2O_3 i TiO_2 różni się od siły centrów kwasowych Lewisa nośnika zawierającego tę samą ilość TiO_2 otrzymanego w wyniku strącania hydrożeli z odpowiednich izopropanolanów. Wskazuje to na istotny wpływ preparatyki na własności kwasowe nośników glinowo-tytanowych [162].

Nośnik otrzymany z izopropanolanów tytanu i glinu, a także tlenek glinowy, tlenek tytanowy oraz nośnik otrzymany metodą mechanicznego zmieszania tych tlenków nie wykazywały obecności centrów kwasowych Brønsteda [162].

Układy Al_2O_3 - TiO_2 otrzymane metodą CVD, charakteryzowały się, w porównaniu z tlenkiem glinowym niższą o około 40 % kwasowością ogólną [159]. Obniżenie kwasowości było wynikiem zmniejszenia kwasowości w zakresie słabych centrów kwasowych. Według autorów jest to spowodowane zmniejszeniem zawartości grup OH na skutek oddziaływania tlenku tytanowego z powierzchnią tlenku glinowego.

7.2. Własności katalizatorów $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - TiO_2 i $\text{MoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - TiO_2

7.2.1. Powierzchnia katalizatorów

Powierzchnia katalizatorów molibdenowo-niklowych jest, w porównaniu do powierzchni nośników, mniejsza o 18-28 % [165, 170]. Powierzchnia katalizatorów, których nośniki zawierające 14,6 % 18,6 % i 20,1 %mas. TiO_2 otrzymano metodami impregnacji tlenku glinowego etanolemowym roztworem TiCl_4 i izopropanolowym roztworem $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ (12,5 %mas. TiO_2), wynosiła 192-238 m^2/g i była mniejsza niż powierzchnia katalizatora $\text{MoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (259 m^2/g) [170]. Natomiast katalizatory zawierające od 8 do 22 %mas. TiO_2 , których nośniki otrzymano na drodze współstrącania hydrożeli z roztworów glinianu sodowego i kwasu azotowego z rozpuszczonym TiCl_4 charakteryzowały się w stosunku do katalizatora $\text{MoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (167 m^2/g) większą powierzchnią właściwą (197-202 m^2/g) [165].

Objętość porów katalizatorów MoNi/Al₂O₃-TiO₂ zmniejszała się wraz ze zwiększeniem zawartości TiO₂ i wynosiła 0,37-0,49 cm³/g; (dla katalizatora MoNi/Al₂O₃ wynosiła 0,44 cm³/g). Katalizatora MoNi/Al₂O₃-TiO₂ charakteryzował się w porównaniu z katalizatorem MoNi/Al₂O₃ większym średnim promieniem porów [170].

7.2.2. Własności kwasowe katalizatorów

Kwasowość katalizatorów molibdenowych i molibdenowo-niklowych, w preparatyce których zastosowano nośniki otrzymane z roztworów glinianu sodowego i kwasu azotowego zawierającego TiCl₄, w porównaniu z kwasowością katalizatorów Mo/Al₂O₃ i MoNi/Al₂O₃ jest wyższa. Wzrost kwasowości w przypadku katalizatorów MoNi/Al₂O₃-TiO₂, w porównaniu do katalizatora NiMo/Al₂O₃ wynosi 9-36 %. Maksymalną kwasowością charakteryzują się katalizatory molibdenowy i molibdenowo-niklowy otrzymane z zastosowaniem nośników zawierających 17 %mas. TiO₂. Kwasowość katalizatorów molibdenowych, w porównaniu z kwasowością katalizatorów molibdenowo-niklowych jest wyższa. Autorzy stwierdzają, że obniżenie kwasowości wywołane obecnością niklu może być skutkiem powierzchniowego oddziaływania między Ni i Mo w efekcie kalcynacji w 450 °C [165]. Martin i Damyanova [166] stwierdzili, że omawiane katalizatory MoNi/Al₂O₃-TiO₂, posiadają centra kwasowe Brönsteda. Zawartość tych centrów rośnie ze zwiększeniem zawartości TiO₂.

7.2.3. Wpływ tytanu na oddziaływanie składników aktywnych z nośnikiem

Oddziaływanie składników aktywnych z nośnikiem zależy nie tylko od ilości TiO₂ w nośniku ale również od metody preparatyki. Katalizatory, w preparatyce których zastosowano nośniki zawierające do 40,4 %mas. TiO₂ otrzymane na drodze impregnacji Al₂O₃ wodnym roztworem TiCl₄ charakteryzują się niską dyspersją TiO₂ na Al₂O₃. Nie obserwuje się wpływu tytanu na oddziaływanie molibdenu z nośnikiem [159].

Zwiększenie dyspersji molibdenu na powierzchni $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, w porównaniu do Al_2O_3 obserwowano w przypadku nośnika otrzymanego metodą impregnacji Al_2O_3 etanolem z roztworem TiCl_4 . Słabe oddziaływanie MoO_3 z TiO_2 było przyczyną tworzenia się krystalitów MoO_3 przy wysokiej zawartości TiO_2 (20,1%mas.) [170].

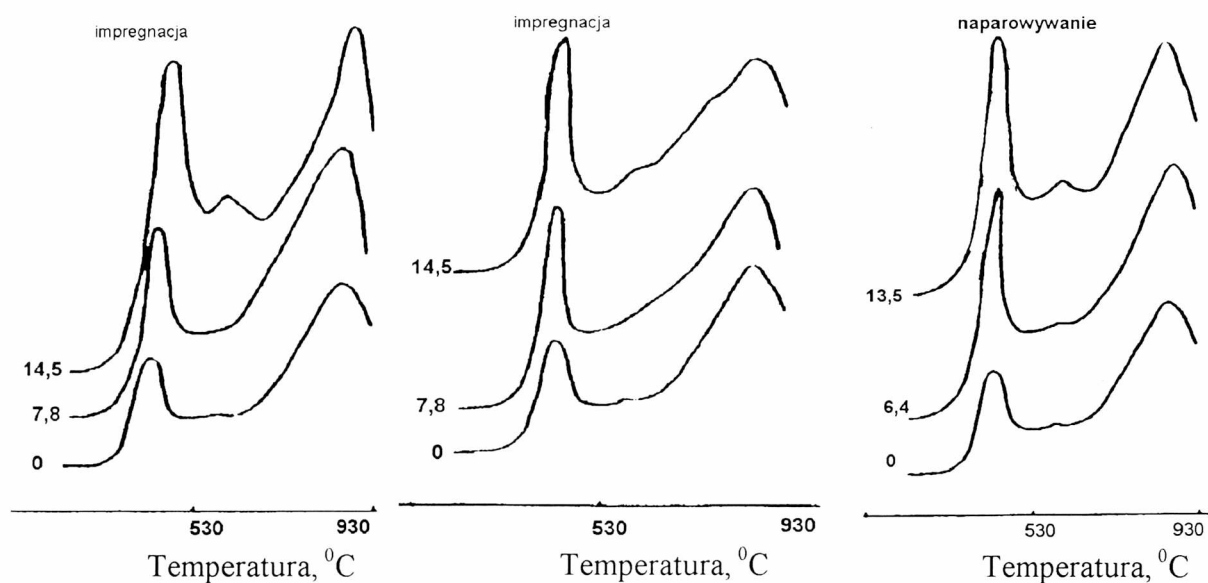
Wyniki badań wskazują, że przy znacznym pokryciu powierzchni Al_2O_3 tlenkiem tytanowym, nie zależnie od metody preparatyki (nośniki otrzymane metodą CVD, metodą impregnacji Al_2O_3 izopropanolem tytanu lub etanolem z roztworem TiCl_4), że jony molibdenu są obecne wyłącznie w strukturach oktaedrycznych podczas gdy jony molibdenu na powierzchni Al_2O_3 występowały zarówno w strukturach oktaedrycznych jak i tetraedrycznych [159, 170]. Jeżeli ilość tytanu jest mniejsza niż odpowiadająca monowarstwowemu pokryciu tlenku glinowego, to oddziaływanie między molibdenem, a tytanem zachodzi w mniejszym stopniu niż między molibdenem a glinem. Dzięki temu na nośnikach mieszanych może tworzyć się większa ilość krystalitów molibdenianowych niż na tlenku glinowym [160]. Tytan, osłabiając oddziaływanie między molibdenem i glinem inhibituje tworzenie się na powierzchni nośnika „subwarstwy” zawierającej $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Na przykładzie wyników badań katalizatorów, w preparatyce których stosowano nośniki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ otrzymane na drodze strącania hydrożeli z roztworów glinianu sodowego i TiCl_4 rozpuszczonego w HNO_3 stwierdzono, że ilość jonów Ni^{+2} obecnych w strukturach tetraedrycznych maleje wraz ze zwiększeniem zawartości TiO_2 . Oznacza to, że w rezultacie oddziaływania jakie zachodzi między niklem i tytanem (powstawanie struktur typu NiTiO_3) w mniejszym stopniu zachodzi formowanie się spinelu NiAl_2O_4 [165].

7.2.4. TPR i TPS katalizatorów hydroodsiarczania

Krzywe przebiegu termoprogramowanej redukcji katalizatorów hydroodsiarczania wskazują, że bez względu na skład nośnika redukcja molibdenu zachodzi głównie w dwóch zakresach temperatur: 408-420 °C i

około 830 °C (piki na krzywych odpowiadające maksymalnemu zużyciu wodoru) (rys. 19).



Rys. 19 Wpływ metody preparatyki na termoprogramowaną redukcję katalizatorów molibdenowych (12 % mas. MoO_3) [160].

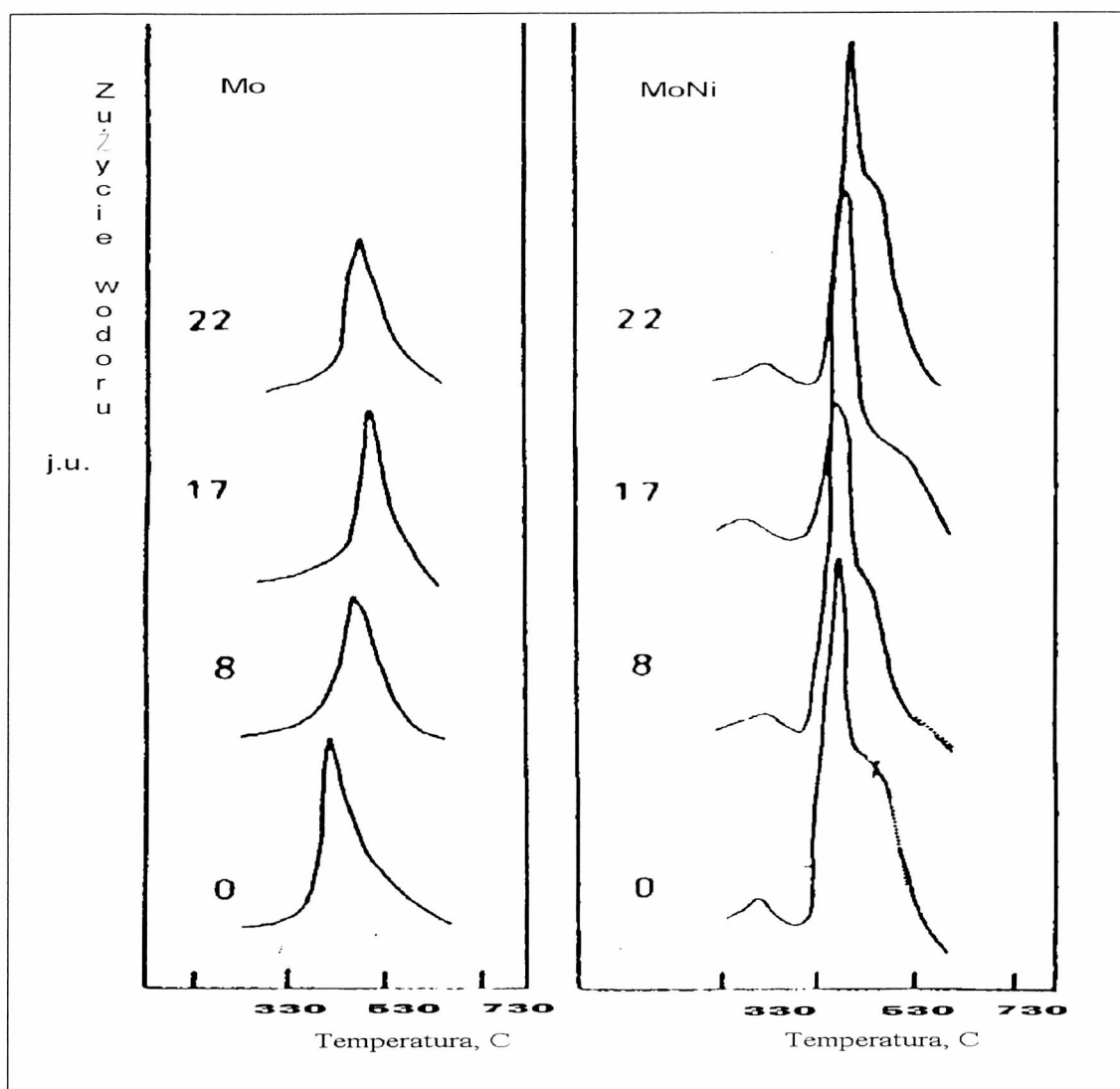
Wyniki badań katalizatorów otrzymanych z zastosowaniem nośników binarnych typu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2$ wykazały, że gdy nośniki katalizatorów otrzymano metodą impregnacji Al_2O_3 izopropanolanem tytanu oraz metodą CVD pik niskotemperaturowy występuje w niższej temperaturze aniżeli w przypadku katalizatorów $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (tab. 16). Natomiast pierwszy pik w przypadku katalizatorów, których nośniki otrzymano metodą impregnacji Al_2O_3 wodnym roztworem TiCl_4 występuje w zakresie wyższych temperatur 425-440 °C. Powierzchnia piku związanego z niskotemperaturową redukcją zwiększa się wraz ze zwiększeniem zawartości TiO_2 i zależy także od zastosowanej metody preparatyki. Wyniki TPR w zakresie temperatur 20 - 500 °C wskazują, że w przypadku wszystkich katalizatorów, zawierających w swoim składzie TiO_2 , wraz ze zwiększeniem zawartości tytanu, zwiększa się atomowy stosunek wodoru do molibdenu. Dla katalizatora, w preparatyce którego zastosowano tlenek glinowy, atomowy stosunek wodoru do molibdenu jest bliski 1 co sugeruje, że ma miejsce redukcja Mo^{+6} do Mo^{+5} . W przypadku katalizatorów $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ stosunek ten jest większy (1,4 - 2,4), zwiększa się on ze

zwiększeniem zawartości tytanu. To większe zużycie wodoru może świadczyć o obecności jonów molibdenu na czwartym lub niższym stopniu utlenienia. Prowadząc proces TPR do temperatury 880 °C uzyskano wartość H/Me około 6 co odpowiada redukcji molibdenu do metalu [160].

Tabela 16 Wpływ metody preparatyki na położenie maksimum pików nisko- i wysoko-temperaturowej redukcji oraz zużycie wodoru [160].

Zawartość TiO ₂ [% mas.]	Położenie pików, T _{max} [°C]	Położenie pików, T _{max} [°C]	Zużycie wodoru [ml/mmol]	H/Me
Metoda preparatyki - impregnacja - TiCl₄				
0	T _I - 420	T _{II} - 827	9,4	0,96
7,8	T _I - 425	T _{II} - 833	14,2	1,47
14,5	T _I - 440	T _{II} - 841	23,6	2,44
Metoda preparatyki - impregnacja - Ti (o-<i>ipr</i>)₄				
0	T _I - 420	T _{II} - 827	9,4	0,96
7,8	T _I - 408	T _{II} - 825	13,9	1,41
14,5	T _I - 411	T _{II} - 825	16,9	1,72
Metoda preparatyki - naparowywanie				
0	420	827	9,4	0,96
6,4	412	837	16,6	1,68
10,5	409	814	18,8	1,94

Wyniki badań wykonane przez Damyanovą i wsp. wskazują, że redukcja katalizatorów Mo/Al₂O₃-TiO₂, w preparatyce których stosowano nośniki otrzymane metodą współstrącania (z roztworów glinianu sodu, kwasu azotowego i TiCl₄) zachodzi łatwiej niż w przypadku katalizatorów Mo/Al₂O₃, przy zawartości TiO₂ powyżej 8 %mas. [165]. W tej serii doświadczeń maksimum niskotemperaturowego pików rejestrowano w zakresie temperatur 410 - 480 °C (rys. 20, tab. 17). Stosunek wodoru do metalu zwiększał się wraz ze zwiększeniem zawartości tytanu. Zużycie wodoru w przypadku katalizatora zawierającego 22 %mas.TiO₂ było prawie dwukrotnie większe w porównaniu ze zużyciem wodoru w procesie redukcji Mo/Al₂O₃. Podobnie jak w pracy [160] większą podatność na redukcję katalizatorów Mo/Al₂O₃-TiO₂ przypisuje się występowaniu słabszych oddziaływań metal - nośnik. Ponadto jony Ti⁺³, które powstają podczas procesu redukcji katalizatora mogą być promotorami redukcji Mo⁺⁶ do niższych wartościowości [160].



Rys. 20 Wpływ ilości TiO₂ na przebieg procesu redukcji katalizatorów molibdenowych i molibdenowo-niklowych (10 % mas. MoO₃, 2,5 % mas. NiO) [165].

Tabela 17 Wpływ ilości TiO₂ na położenia maksimów pików niskotemperaturowych oraz zużycie wodoru [165].

Zawartość TiO ₂ [%mas]	T _M [°C]		H/Me	
	Mo	NiMo	Mo	NiMo
0	470	406	1,14	2,02
8	480	392	1,59	2,21
17	447	373	1,97	2,48
22	409	388	2,25	2,83

Przebieg procesu redukcji katalizatorów $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, których nośniki otrzymano metodą współstrącania wskazuje, że składniki aktywne ulegają redukcji w zakresie temperatur niższych (200-240 °C) od temperatury, w której zachodzi redukcja katalizatorów molibdenowych. Według danych literaturowych redukcja niklu w układach $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ zachodzi w temperaturze około 500 °C. Porównanie przebiegu procesu redukcji układów $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ wykazało, że tylko w przypadku mechanicznej mieszaniny $\text{NiO}+\text{Al}_2\text{O}_3$ lub też dużej zawartości NiO (15 %mas.) redukcja niklu zachodzi w temperaturach niższych (około 300 °C) [323]. Na podstawie porównania wyników przytoczonych w pracach [165 i 323] można wyciągnąć wniosek, że podobnie jak w przypadku molibdenu obecność tlenku tytanowego ułatwia redukcję niklu. Wraz ze wzrostem zawartości tytanu ilość wodoru zużyta podczas redukcji katalizatorów $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ rośnie. Te wyniki znajdują potwierdzenie w pracach wcześniejszych, według których zwiększenie zawartości tytanu prowadzi do zmniejszenia ilości trudnego do zredukowania spinelu NiAl_2O_4 i zwiększenia zawartości na powierzchni katalizatorów oktaedrycznie skoordynowanych jonów niklu [324].

Dysocjacyjna chemisorpcja wodoru na atomach metalicznego niklu (lub innych metalach VIII grupy), jest źródłem aktywnych form wodoru. Migrację aktywnego wodoru zaadsorbowanego na powierzchni metalu do innych składników katalizatora określa się jako zjawisko „spill-over” wodoru. Obniżenie, w wyniku obecności niklu temperatury, przy której zachodzi redukcja molibdenu jest według autorów pracy [165] rezultatem tego zjawiska.

Stwierdzono, że proces nasiarczania katalizatorów $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, których nośniki otrzymano metodą impregnacji Al_2O_3 roztworem izopropanolanu tytanu zachodził, w porównaniu do katalizatorów $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ w temperaturze o 80 do 100 stopni niższej. Zawartość tytanu w nośnikach wynosiła od 1,2 do 25,4 %mas. TiO_2 . Reakcja podstawienia atomami siarki atomów tlenu na powierzchni katalizatora (capping layer) i atomów tlenu związanych w mostkach Mo-O-Ti zachodzi w niższych temperaturach w wyniku osłabienia oddziaływania między molibdenem a nośnikiem [102].

W przypadku katalizatorów NiMo/Al₂O₃-TiO₂ tlenki metali aktywnych przechodzą w postać siarczkową po znacznie krótszym okresie czasu, w porównaniu z katalizatorem MoNi/Al₂O₃. Jest to według autorów wynikiem modyfikacji powierzchni nośnika przez TiO₂, w wyniku której molibden występuje głównie w strukturach oktaedrycznych [170].

Wyniki badań katalizatorów, w preparatyce których stosowano metodę CVD wskazują, że podatność na nasiarczanie wyrażona stosunkiem S/Mo zależy od składu nośnika i wzrasta w kolejności: Al₂O₃ < Al₂O₃-TiO₂ < TiO₂ [158]. Tak więc w przypadku katalizatorów zawierających tlenek tytanu molibden na 6 stopniu utlenienia w MoO₃ może być znacznie łatwiej zredukowany do molibdenu na 4 stopniu utlenienia w MoS₂. Podobny wpływ obecności tytanu obserwowano w przypadku tlenku niklu. Stosunek Ni₃S₂/Ni₃S₂+NiO w katalizatorach zawierających 8,8 -13,1 %mas. TiO₂ był o 25 % większy niż w przypadku katalizatora, którego nośnikiem był Al₂O₃.

7.2.5. Aktywność katalizatorów Mo/Al₂O₃-TiO₂, CoMo/Al₂O₃-TiO₂ i NiMo/Al₂O₃-TiO₂

Porównanie aktywności katalizatorów NiMo/Al₂O₃-TiO₂ i NiMo/Al₂O₃ w reakcji hydrogenolizy tiofenu i w procesie odsiarczenia benzyny będącej wsadem na reforming wykazało, że katalizatory NiMo/Al₂O₃-TiO₂ mogą być stosowane w procesie HDS bez konieczności poddawania ich procesowi nasiarczania [170]. Konwersja tiofenu na nie poddawany aktywacji nasiarczającej katalizatorze (15,5 %mas. MoO₃ i 3,5 %mas. NiO), którego nośnik otrzymany na drodze impregnacji Al₂O₃ etanolem z roztworem TiCl₄ zawierał 14,6 %mas. TiO₂ była, w porównaniu z konwersją na nasiarczonym katalizatorem komercyjnym (4,7 %mas. NiO i 16,3 %mas. MoO₃) wyższa o 5 %. Możliwość stosowania katalizatorów NiMo/Al₂O₃-TiO₂ w procesie HDS bez konieczności poddawania ich procesowi nasiarczania jest bardzo korzystna z punktu widzenia aspektów technologicznych oraz ochrony środowiska.

W rezultacie większej podatności na redukcję katalizatorów molibdenowych dotowanych tytanem ich aktywność w reakcji hydrogenolizy tiofenu, w porównaniu z aktywnością katalizatora nie zawierającego TiO_2 jest większa [160]. Obniżenie aktywności katalizatora $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ do poziomu jaki ma katalizator, którego nośnikiem jest tlenek glinowy obserwowane po 6 h pracy przypisuje się dwóm czynnikom: osadzaniu się koksu i dezaktywacji w warunkach procesu centrów aktywnych zawierających molibden na niższych stopniach utlenienia.

Korelację między aktywnością katalizatorów molibdenowych w reakcji hydrogenolizy tiofenu, a przebiegiem procesu termoprogramowanej redukcji stwierdzono również w badaniach Damyanovej. Aktywność katalizatorów molibdenowych, podobnie jak zużycie wodoru rośnie ze wzrostem zawartości tytanu i osiąga maksimum przy zawartości TiO_2 na poziomie 24 %mas.

W przypadku katalizatorów molibdenowo-niklowych nie stwierdzono korelacji między całkowitą ilością wodoru zużytego w procesie ich redukcji a aktywnością. Zwiększanie zawartości tytanu powyżej 17 %mas. powodowało obniżenie aktywności mimo, że zużycie wodoru w procesie redukcji tych katalizatorów zwiększało się [165].

Opisane w literaturze wyniki w zakresie porównania katalizatorów otrzymanych z zastosowaniem jako nośników Al_2O_3 i $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ przedstawiają aktywność tych układów na podstawie konwersji tiofenu/dwubenzotiofenu lub wyrażają ją w molach przereagowanego związku na atom molibdenu. Tak więc wpływ zawartości tytanu w nośniku na aktywność katalizatorów zależy nie tylko od metody preparatyki nośników lecz od sposobu definiowania aktywności.

Wyniki badań w zakresie wpływu zawartości TiO_2 na aktywność katalizatorów molibdenowych, których nośniki otrzymano z roztworów izopropanolanów tytanu i glinu (stosunek molowy $x = \text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ wynosił 0,1-0,95) wyrażoną w molach przereagowanego tiofenu na atom molibdenu opisano w pracach [162, 164]. Stwierdzono, że aktywność katalizatorów molibdenowych znacznie wzrasta dopiero dla zawartości TiO_2

odpowiadającej $x = 0,8$. Autorzy postulują, że wysoka zawartość TiO_2 w nośniku glinowo-tytanowym ($x > 0,8$) jest przyczyną większej elektroujemności nośnika oraz słabszego oddziaływanie molibdenu z nośnikiem. Wynikiem tego jest lepsza dyspersja molibdenu podczas impregnacji i co za tym idzie lepsza dyspersja fazy aktywnej po nasiarczaniu katalizatora. Rezultatem tego jest wzrost aktywności w stosunku do katalizatorów o niskiej zawartości TiO_2 . Podobną korelację między elektroujemnością, a aktywnością nasiarczonych katalizatorów molibdenowych stwierdził Daly [149, 150].

Skład nośnika (Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) ma wpływ na promotujące działanie kobaltu i niklu. Stwierdzono, że katalizatory $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ i $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ charakteryzują się porównywalną aktywnością (aktywność w przeliczeniu na ilość molibdenu A_{Mo}). W przypadku nośników binarnych katalizatory molibdenowo-niklowe charakteryzują się większą aktywnością, aniżeli molibdenowo-kobaltowe. Niezależnie od stosowanego promotora obserwowano obniżenie aktywności przy zwiększeniu zawartości TiO_2 w nośniku do około 80 %mas. Dalsze zwiększanie zawartości dwutlenku tytanu prowadzi do zwiększenia aktywności katalizatorów w reakcji hydrogenolizy tiofenu. Stwierdzona mniejsza aktywność katalizatorów CoMo i NiMo zawierających mniejsze ilości TiO_2 jest według autorów skutkiem dyfuzji części jonów promotora do wewnętrznych warstw katalizatora [164].

Aktywność w reakcji hydrogenolizy tiofenu katalizatorów kobaltowo-molibdenowych (10 %mas. MoO_3 , 3 %mas. NiO), których nośniki otrzymano metodą współstrącania hydrożeli z wodnych roztworów glinianu sodowego i chlorku tytanu, określona jako stała szybkości reakcji ($\text{mol/s}\cdot\text{g}$) zmniejszała się wraz ze zwiększeniem zawartości tytanu w nośniku. Wyniki oznaczeń aktywności katalizatorów $\text{MoCo/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ wskazują, że bez względu na zawartość TiO_2 w nośniku stała szybkości reakcji konwersji dwubenzotiofenu (ciśnienie 3MPa) jest około 100-krotnie mniejsza od wartości wyliczonych na podstawie konwersji tiofenu [168]. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że w obecności tytanu reakcja hydrogenolizy dwubenzotiofenu,

zachodzi dwuetapowo: najpierw ma miejsce jego uwodornienie, a następnie hydrogenoliza produktów pośrednich [164, 168]. Natomiast dla katalizatorów molibdenowo-niklowych, w preparatyce których zastosowano Al_2O_3 zaproponowano przebieg reakcji według mechanizmu zakładającego jednoetapową przemianę dwubenzotiofenu do dwufenylu.

W rezultacie porównania aktywności katalizatorów $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [325] oraz $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ [164, 168] w reakcji hydrogenolizy dwubenzotiofenu pod zwiększonym ciśnieniem i hydrogenolizy tiofenu (ciśnienie atmosferyczne) nie stwierdzono występowania korelacji między aktywnością katalizatorów w obu tych reakcjach.

Znacznie mniejszy wpływ dwutlenku tytanu na aktywność hydroodsiarczającą jest obserwowany w badaniach prowadzony z zastosowaniem frakcji olejowych. Stopień odsiarczenia surowca rzeczywistego (1,4 %mas. S) uzyskany w zakresie temperatur procesu 340-380 °C z zastosowaniem katalizatora $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (50 %mas. TiO_2) był, w porównaniu z katalizatorem $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, niższy o około 2 % [168].

Rodzaj nośnika (Al_2O_3 , TiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) oraz metody preparatyki nośników $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (10,8 %mas. TiO_2) mają istotny wpływ na aktywność katalizatorów molibdenowych (6 %mas. MoO_3) w reakcji hydrogenolizy dwubenzotiofenu i jego metylowych pochodnych [169]. Na podstawie otrzymanych wyników (**tab. 18**) stwierdzono, że katalizatory te ze względu na malejącą aktywność w reakcji hydrogenolizy dwubenzotiofenu można uszeregować następująco: $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (nośnik otrzymany metodą CVD) > Mo/TiO_2 > $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (nośnik otrzymany metodą impregnacji wodnym roztworem TiCl_4) > $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Inne uszeregowanie katalizatorów pod względem ich malejącej aktywności otrzymano na podstawie przemiany 4-metylodwubenzotiofenu: Mo/TiO_2 > $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (nośnik otrzymany metodą CVD) > $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (nośnik otrzymany metodą impregnacji wodnym roztworem TiCl_4) > $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Tabela 18 Aktywność katalizatorów [169].

Katalizator	Metoda otrzymania nośnika	Konwersja [%]	
		DBT	4 MDBT
Mo/Al₂O₃	handlowy (JRC-ALO-4)	64,4	38,6
Mo/TiO₂	handlowy (Degussa P 25)	92	79,7
Mo/Al₂O₃-TiO₂	CVD	97,5	70,0
Mo/Al₂O₃-TiO₂	impregnacja wodnym r-rem TiCl ₄	66,8	50,5

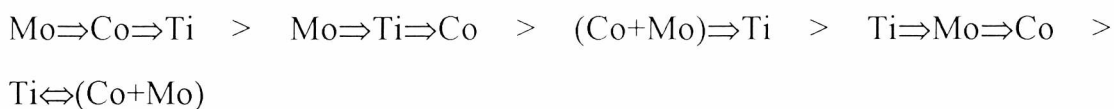
Wpływ niklu na zwiększenie aktywności katalizatorów w reakcji hydrogenolizy dwubenzotiofenu i 4-metylodwubenzotiofenu był większy w przypadku katalizatorów na nośniku glinowym niż w przypadku katalizatorów na nośniku glinowo-tytanowym otrzymanym metodą CVD [158].

Aktywność katalizatorów NiMo/Al₂O₃-TiO₂ (3,5-13,1 %mas. TiO₂), których nośniki otrzymano metodą CVD w reakcji odsiarczania mieszaniny składającej się z równomolowych ilości dwubenzotiofenu, 4-metylodwubenzotiofenu i 4,6-dwumetylodwubenzotiofenu była największa w przypadku gdy zawartość TiO₂ wynosiła 10,2 %mas. [158].

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że podobnie jak w przypadku dwubenzotiofenu, hydrogenoliza 4,6-dwumetylodwubenzotiofenu na katalizatorach NiMo/Al₂O₃-TiO₂ zachodzi według dwuetapowego mechanizmu polegającego na uwodornieniu metylowych pochodnych dwubenzotiofenu, a następnie hydrogenolizie powstałych produktów [158, 168, 169].

Porównanie katalizatorów dotowanych tytanem z katalizatorami zawierającymi inne dodatki takie jak krzemionka i fosfor wykazały, że na aktywność katalizatorów molibdenowo-kobaltowych i niklowo-molibdenowych w procesie hydroodsiarczania pozostałości destylacji atmosferycznej (3,7 %mas. S) w największym stopniu wpływała obecność tytanu [326]. W tej serii doświadczeń tytan wprowadzano stosując metodę impregnacji tlenku glinowego alkoholowym roztworem TiCl₄. Na podstawie

otrzymanych wyników stwierdzono, że aktywność katalizatorów zależy od kolejności impregnacji solami molibdenu, kobaltu i tytanu. Otrzymane katalizatory (12 %mas. MoO_3 , 3,7 %mas. CoO , 2 %mas. TiO_2) pod względem malejącej aktywności można uszeregować następująco:



gdzie: $\Rightarrow$ oznacza suszenie w 110 °C i następnie kalcynację w 550 °C

$\Leftrightarrow$ oznacza suszenie w 110 °C

(Co+Mo) oznacza koimpregnację

Na podstawie przeprowadzonych badań katalizatorów molibdenowo-kobaltowych zawierających do 12 %mas. TiO_2 stwierdzono, że największą aktywnością w procesie hydroodsiarczania charakteryzował się katalizator zawierający 4 %mas. TiO_2 . Stwierdzono ponadto większy, w porównaniu z niklem wpływ kobaltu na aktywność tych katalizatorów [326].

Wpływ na aktywność kolejności impregnacji nośnika solami molibdenu, kobaltu i tytanu został potwierdzony także w przypadku zastosowania w procesie impregnacji alkoholowego roztworu izopropanolanu tytanu [116].

Stała szybkości reakcji hydrogenolizy tiofenu na katalizatorze zawierającym 5 %mas. TiO_2 otrzymanym metodą impregnacji nośnika roztworem izopropanolanu tytanu (przed naniesieniem molibdenu i kobaltu) była znacznie większa aniżeli katalizatora, w przypadku którego impregnacja roztworem izopropanolanu tytanu stanowiła ostatni etap preparatyki (impregnacja katalizatora $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$). Katalizator, którego nośnik impregnowano solą tytanu przed wprowadzeniem molibdenu i kobaltu wykazywał również większą aktywność hydrokrakującą, w porównaniu z katalizatorem impregnowanym solą tytanu po naniesieniu molibdenu i kobaltu. Otrzymane w pracy [116] wyniki nie potwierdzają wniosków zawartych w pracy [326].

Modyfikacja katalizatorów $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ polegająca na wprowadzeniu do układu 5 %mas. TiO_2 metodą impregnacji tlenku glinowego roztworem

izopropoksydu tytanu wykazała, że dodatek tytanu w tej ilości nie powoduje zwiększenia aktywności katalizatorów (3 %mas. Co, 8 %mas. Mo), w porównaniu do CoMo/Al₂O₃ w reakcji hydrogenolizy tiofenu [116].

Na podstawie dostępnej literatury nie można wyciągnąć jednoznacznego wniosku świadczącego o pozytywnym wpływie TiO₂ na aktywność katalizatorów hydrrafinacji.

Wyniki badań na temat wpływu TiO₂ na aktywność katalizatorów opisane w cytowanych pracach dotyczą układów różniących się metodą preparatyki nośników glinowo-tytanowych, ilością tlenku tytanowego oraz rodzajem i zawartością składników aktywnych. Porównanie nośników glinowo-tytanowych bazujących na otrzymanym wcześniej tlenku glinowym, tak jak i katalizatorów, jest utrudnione ze względu na różne własności otrzymanego wcześniej tlenku glinowego. Ponadto dla oceny aktywności katalizatorów stosowane były różne indywidua, różne warunki testowania jak i też różne surowce rzeczywiste.

Stwierdzony w pracach wielu autorów korzystny wpływ TiO₂ na aktywność odsiarczającą katalizatorów był podstawą podjęcia dalszych badań mających na celu określenie przydatności nośników binarnych Al₂O₃-TiO₂ zarówno w procesach hydroodsiarczania jak i hydroodazotowania frakcji olejowych różniących się składem frakcyjnym.

W celu bardziej jednoznacznej charakterystyki wpływu TiO₂ zastosowano porównywalne metody preparatyki tlenku glinowego oraz nośników glinowo-tytanowych.

II. CEL PRACY

Z inicjatywy najbardziej uprzemysłowionych krajów świata powszechne jest dążenie do obniżenia emisji tlenków siarki i azotu, węglowodorów aromatycznych oraz cząstek stałych, których źródłem są spaliny pojazdów silnikowych. Poprawę jakości paliwa można osiągnąć między innymi na drodze zmiany jego składu chemicznego i frakcyjnego. Jednym z kierunków badań jest zmiana aktywności i selektywności już opracowanych i wdrożonych katalizatorów na drodze stosowania różnych promotorów lub też modyfikacji nośników tych katalizatorów.

Celem pracy było określenie przydatności binarnych układów tlenkowych typu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ i $\text{Al}_2\text{O}_3\text{+TiO}_2$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ w preparatyce katalizatorów molibdenowo-niklowych dla procesu hydrrafinacji destylatów olejowych stosowanych w produkcji olejów napędowych. Dokonano oceny aktywności hydroodsiarczającej i hydroodazotowującej otrzymanych katalizatorów w procesie hydrrafinacji surowców o różnym składzie frakcyjnym oraz różnej zawartości siarki.

W badaniach uwzględniono wpływ ilości tytanu oraz metod preparatyki na własności fizykochemiczne, strukturę porowatą, kwasowość oraz zasadowość, a także temperaturowy zakres przemian fazowych i skład fazowy nośników i katalizatorów molibdenowo-niklowych otrzymanych z zastosowaniem tych nośników. Przeprowadzono cykl doświadczeń mających na celu określenie wpływu tlenku tytanu na podatność katalizatorów molibdenowych oraz molibdenowo-niklowych na redukcję oraz nasiarczanie, a także reutlenienie.

Na podstawie statystycznego planu doświadczeń opisano zmiany zawartości siarki w produktach w zależności od parametrów procesu oraz

określono wpływ dwutlenku tytanu na przebieg izolinii zawartości siarki w produktach reakcji w układzie dwóch zmiennych parametrów procesu.

III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Opis stosowanej aparatury i metod badawczych

1.1 Badania aktywności katalizatorów

1.1.1. Własności surowców

W badaniach technologicznych stosowano mieszaninę lekkich destylatów olejowych: destylatów atmosferycznych (A-16, A-44) i próżniowych (P-11, P-40) o składzie przedstawionym w tabeli 19.

Tabela 19 Skład surowców stosowanych w badaniach.

Frakcja	Zawartość frakcji w surowcu [%obj.]		
	surowiec 1	surowiec 2	surowiec 3
A - 16	21	10	-
A - 44	35	25	-
P - 40	16	25	-
P - 11	28	40	100

Skład surowca 1 odpowiadał składowi surowca stosowanego w produkcji oleju napędowego w „Petrochemii Płock S.A.”. Własności fizykochemiczne surowców przedstawiono w tabelach 20 i 21.

Tabela 20 Własności fizykochemiczne surowców rzeczywistych.

Własności fizykochemiczne:	Surowiec 1	Surowiec 2	Surowiec 3
Gęstość 20 °C [g/cm ³]	0,8560	0,8671	0,8834
Lepkość 20 °C [cSt]	10,33	12,69	17,62
Temperatura zapłonu [°C]	147,5	159,8	198,0
n _D	1,4827	1,4897	1,4942
Zawartość siarki [%mas.]	0,85	1,05	1,44
Zawartość węgla w strukturach aromatycznych [%]	20,0	20,9	23,0
Zawartość azotu [ppm]	321	-	433

Tabela 21 Skład frakcyjny surowców.

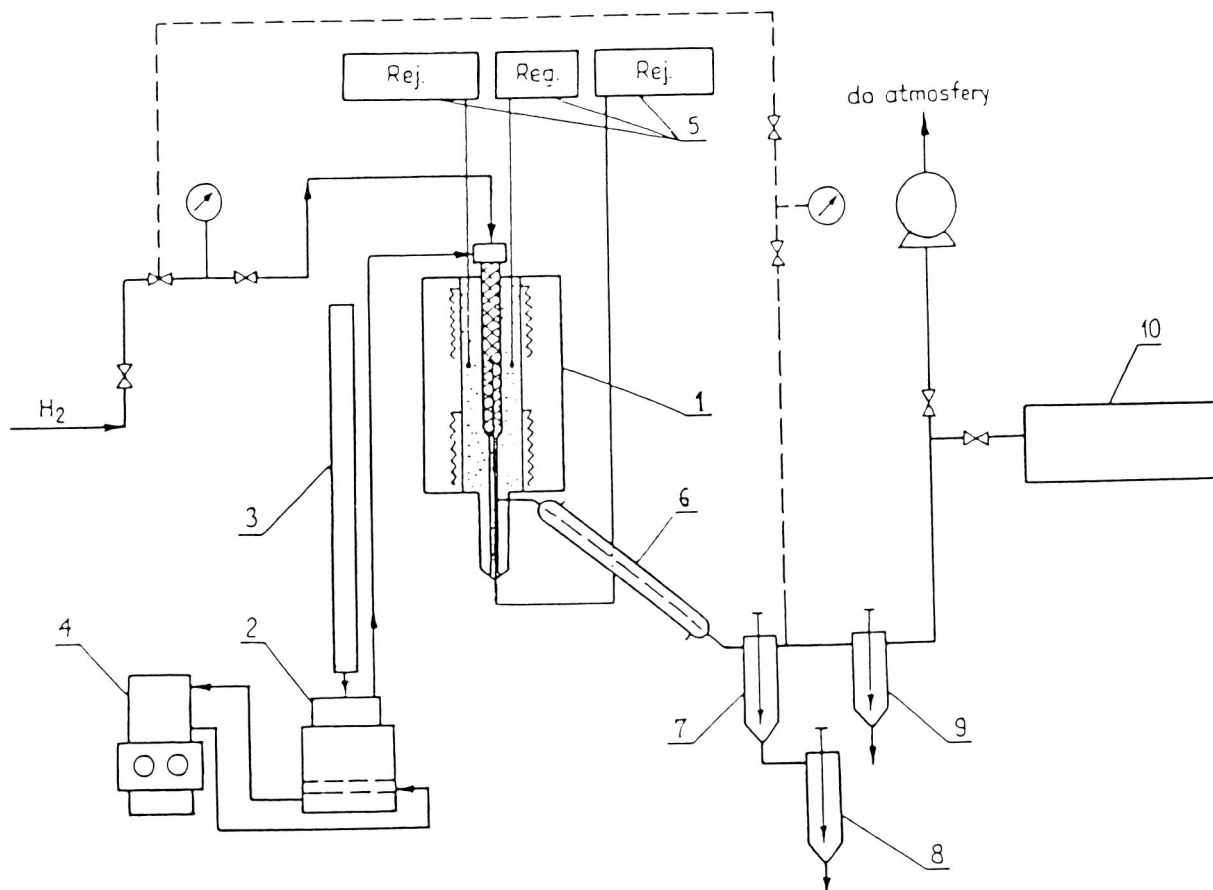
	Surowiec 1	Surowiec 2	Surowiec 3
	Temperatura [°C]		
T_p	236,0	240,0	270,5
10%obj.	268,0	271,5	294,0
20%obj.	291,0	295,0	307,5
30%obj.	309,0	313,5	317,0
40%obj.	314,0	318,5	322,0
50%obj.	322,0	326,0	336,0
60%obj.	333,0	336,5	343,5
70%obj.	338,0	341,5	357,0
80%obj.	346,0	349,5	-
90%obj.	360,0	-	-
do 360°C	90%	88,5	71,5%
pozostałość	9,3%	10,9%	28%
straty	0,7%	0,6%	0,5%

1.1.2. Ocena aktywności katalizatorów w procesie hydrorafinacji destylatów olejowych

Badania mające na celu ocenę aktywności katalizatorów w procesie hydroodsiarczania surowca rzeczywistego wykonano w ciśnieniowej aparaturze przepływowej typu OL 105/0; wsad katalizatora - 4 cm³.

Aparatura wyposażona jest w automatyczny układ ciągłego dozowania surowca, reaktor, układ odbioru produktu (chłodnica i separatory atmosferyczny i ciśnieniowy) oraz układ regulacji przepływu wodoru zawierający adsorbery i reaktor dla katalitycznego oczyszczenia wodoru z domieszek tlenu. Schemat aparatury przedstawiono na rysunku 21.

Badania technologiczne prowadzono w następującym zakresie parametrów: $T = 280 - 400$ °C, $p = 3,5 - 6$ MPa, $LHSV = 2,5 - 3,5$ h⁻¹, H_2 : CH = 350:1 Nm³/m³



Rys. 21 Ciśnieniowy mikroreaktor przepływowy systemu NAKI typ OL 105/0.

1 - mikroreaktor wykonany ze stali kwasoodpornej o pojemności 8 cm³, 2 - pompa podawania surowca, 3 - biureta surowcowa, 4 - pompa olejowa, 5 - układ regulacji i rejestracji temperatury bloku i reaktora, 6 - chłodnica, 7 - separator ciśnieniowy, 8 - separator atmosferyczny, 9- łapacz kropel, 10 - płuczka z CdCl₂.

1.1.2.1. Aktywacja katalizatorów

Badane katalizatory poddawano redukcji wodorem w temperaturze 300 °C- 1 h, 320 °C- 1 h, 340 °C- 1/2 h. Następnie katalizatory poddawano procesowi nasiarczania, używając do tego celu surowca w następujących parametrach: temperatura- 340 °C, ciśnienie- 5 MPa, szybkość objętościowa podawania surowca LHSV-3 h⁻¹, stosunek wodoru do surowca-350:1 Nm³/m³. Nasiarczenie prowadzono do momentu pojawienia się H₂S w gazie wylotowym. Wstępny okres stabilizacji pracy katalizatorów wynosił 4 h.

1.1.2.2. Ocena przydatności aparatury laboratoryjnej do badań aktywności katalizatorów

Badania z użyciem 4 cm³ katalizatora zostały poprzedzone cyklem doświadczeń mających na celu porównanie wyników oznaczeń aktywności katalizatora standardowego otrzymanych w tej skali z wynikami uzyskanymi na aparaturze laboratoryjnej tego samego typu o objętości złoża katalizatora 100 cm³. W tym cyklu doświadczeń stosowano katalizator molibdenowo-niklowy (TK-554) firmy Tøpsoe. Wyniki oznaczeń zawartości siarki w produktach hydrowy rafinacji przedstawiono w tabeli 22.

Tabela 22 Wyniki oznaczeń aktywności katalizatora standardowego.

Wsad katalizatora [cm ³]	Temperatura [°C]	Ciśnienie [MPa]	LHSV [h ⁻¹]	Zawartość siarki [%mas.]
100cm ³	335	37,5	2	0,06
4cm ³	335	30,0	2,0	0,07
100cm ³	335	37,5	3,0	0,07
4cm ³	335	30,0	2,5	0,08
100cm ³	335	52,5	3,0	0,08
4cm ³	340	50,0	3,0	0,07
100cm ³	350	45,0	2,5	0,03
4cm ³	350	45,0	2,5	0,03
100cm ³	365	52,5	3,0	0,01
4cm ³	370	50,0	3,0	0,02
100cm ³	365	52,5	2,0	0,01
4cm ³	370	50,0	2,0	0,01

Na podstawie otrzymanych rezultatów (tab. 22) można stwierdzić, że przyjęta w niniejszej pracy skala daje możliwość poprawnej oceny aktywności badanych katalizatorów.

1.1.3. Ocena aktywności katalizatorów w reakcji hydrogenolizy tiofenu

Oznaczenia aktywności katalizatorów w reakcji hydrogenolizy tiofenu prowadzono w temperaturze 400 °C w przepływowym mikroreaktorze pod ciśnieniem atmosferycznym. Strumień wodoru przepływał przez nasycalniki z tiofenem. Następnie mieszaninę gazów zawierającą 4,5 %obj. tiofenu kierowano do reaktora o pojemności 0,5 dm³ wypełnionego katalizatorem w ilości 0,2 g o uziarnieniu 0,25 - 0,43 mm. Produkty hydrogenolizy tiofenu podawane były impulsowo na kolumnę chromatograficzną (temperatura kolumny wynosiła 90 °C, wypełnienie - Reoplex 10 % PNAW). Miarą aktywności katalizatorów była konwersję tiofenu.

1.1.4. Ocena aktywności katalizatorów w reakcji krakingu kumenu

Przed pomiarem kwasowości próbki kalcynowano 2 godziny w temperaturze 400 °C. Oznaczenia aktywności (naważka - 0,1 g) wykonano w temperaturze 370 °C; stosowano dodatkową 1-godziną stabilizację powierzchni katalizatorów w temperaturze reakcji. Ilość nastrzykiwanego kumenu wynosiła 0,2 µl. Rozdział produktów: detektor FID, kolumna Emulfor 0 na cegle termollitowej, temperatura kolumny - 85 °C.

1.2. Metody oznaczeń własności fizykochemicznych nośników i katalizatorów

1.2.1. Ciężar nasypowy

Ciężar nasypowy nośników proszkowych oznaczano dla frakcji o uziarnieniu 0,2 - 0,75 mm, zaś katalizatorów dla próbek o uziarnieniu 0,75 - 1,05 mm. Podstawą obliczeń była waga próbek oznaczona dla objętości

25 cm³. Ciężar nasypowy nośników formowanych i katalizatorów wykonywano analogicznie stosując próbki o uziarnieniu 0,75 - 1,05 mm.

1.2.2. Porowatość całkowita

Porowatość nośników nie formowanych oznaczano metodą wodnego miareczkowania. Porowatość (V) obliczano ze wzoru:

$$V = v/m$$

gdzie : v - objętość wody dodawanej do próby, aż do osiągnięcia punktu, w którym próbka pokrywa dno naczynia przez 2 sekundy przy nachyleniu naczynia pod kątem 45 ° [dm³].

m - naważka [kg]

Porowatość nośników formowanych i katalizatorów wykonano dla 1-gramowych próbek o uziarnieniu 0,75 - 1,05 mm. Próbki zanurzano w wodzie na okres 0,5 h po czym przesypywano na zwilżoną bibułę i usuwano nadmiar wody. Porowatość (P) obliczano ze wzoru :

$$P = \Delta m / m$$

gdzie : Δm - przyrost masy (g)

m - naważka (g)

1.2.3. Powierzchnia właściwa

Powierzchnię właściwą prób proszkowych i dominujący promień porów wyznaczano na aparacie Sorptomatic 1900 na podstawie niskotemperaturowej (78 K) adsorpcji - desorpcji azotu w zakresie ciśnień względnych $p/p_0 = 0,05 - 0,3$. Powierzchnię właściwą obliczano, przyjmując, że efektywna powierzchnia cząsteczki adsorbentu wynosi 16,2 Å². W przypadku kiedy oznaczano teksturę badanego nośnika stosowano cały zakres ciśnień względnych.

Układ pomiarowy składa się z bloku pomiarowego, bloku próżni i układu chłodzącego względnie ogrzewającego. W etapie wstępnym naważkę próbki umieszczono w ampule pomiarowej, odgazowywano w temperaturze

37 °C, w czasie 4 h. Po przeniesieniu ampuly pomiarowej na stanowisko pomiarowe uruchamiano program sterujący pracą aparatu.

Dominujący promień kapilar obliczano z równania Keelwina na podstawie krzywej desorpcji, w zakresie ciśnień względnych, w których występuje pętla histerezy kondensacji kapilarnej.

Na podstawie szerokości pętli histerezy badane nośniki zostały scharakteryzowane pod względem niejednorodności ich struktury porowatej. W rozważaniach przyjęto następujące kryterium [327]:

a) jeżeli

$$(p/p_o)_{ads} - (p/p_o)_{des} > (p/p_o)_{ads} - (p/p_o)_{ads}^2$$

to w strukturze występują pory butelkowe dla których

$$r_k > 2 r'_k - \text{ (niejednorodność typu I-go) gdzie:}$$

r_k - promień szerszej części poru

r'_k - promień węższej części poru

b) jeżeli

$$(p/p_o)_{ads} - (p/p_o)_{des} < (p/p_o)_{ads} - (p/p_o)_{ads}^2$$

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

$$r_k < 2 r'_k - \text{ (niejednorodność typu II-go)}$$

c) jeżeli

$$(p/p_o)_{ads} - (p/p_o)_{des} = (p/p_o)_{ads} - (p/p_o)_{ads}^2$$

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

$$r_k = 2 r'_k - \text{ (niejednorodność typu III-go)}$$

1.2.4. Sorpcja benzenu, pary wodnej i dwutlenku węgla

W celu oznaczenia struktury kapilarnej badanych prób i charakteru powierzchni przeprowadzono badania sorpcyjne w wysokopróżniowej aparaturze grawimetrycznej.

Jako adsorbaty stosowano benzen - standardowy adsorbat w badaniach powierzchni i struktury porowatej, parę wodną - standardowy adsorbat w badaniach polarności powierzchni i dwutlenek węgla - adsorbat stosowany przy badaniach zasadowości powierzchni oraz struktury kapilarnej próbek ultramikroporowatych (zawierających pory $< 0,4$ nm).

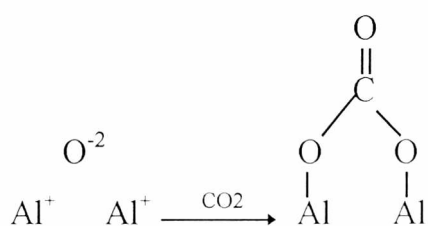
Zasadniczym elementem pomiarowym aparatury grawimetrycznej są cztery sprężyny kwarcowe (wagi MCBaina-Backra) o czułości około 300 nm/g, na których w koszyczkach zawieszano próby do badań. Sprężyny umieszczone są w szklanych rurach. Rury te połączone są systemem kranów z naczynkiem zawierającym odpowiedni adsorbat oraz z różnicowym manometrem rtęciowym o zakresie pomiarowym od 0 do 1000 hPa. Próżnię wytwarzano przy użyciu pompy olejowej rotacyjnej, a następnie pompy olejowej dyfuzyjnej. Uzyskiwano próżnię około 10^{-3} hPa. W skład aparatury wchodzi dodatkowo sonda pomiarowa służąca do pomiaru głębokości próżni oraz wymrażarka.

Po odgazowaniu i uzyskaniu w aparaturze wysokiej próżni przestrzeń termostatowano do temperatury 25 °C. Poszczególne punkty izoterm wyznaczano po ustaleniu się stanu równowagi przy danym ciśnieniu adsorbatu. Wydłużenie spiral odczytywano przy pomocy katetometru. Przy pomiarze punktów desorpcji, odpomowywano porcję adsorbatu i po ustaleniu się stanu równowagi odczytywano ciśnienie i wydłużenie spiral. Na podstawie krzywych cechowania spiral obliczono ilość zaadsorbowanego lub zdesorbowanego adsorbatu w milimolach na gram adsorbatu, przy odpowiednim ciśnieniu adsorbatu. Odczyt rozkładu porów określony jest ze stosunku ciśnienia par benzenu do ilości benzenu zaadsorbowanego na powierzchni próbki według modelu matamatycznego określającego ułożenie i sposób zaadsorbowania cząsteczki. Na podstawie izoterm adsorpcji dwutlenku węgla obliczono powierzchnię mikroporów badanych próbek.

Dwutlenek węgla jako adsorbat posiada specyficzne własności. Dzięki małym wymiarom cząsteczki oraz jej podłużnemu kształtowi może ona wnikać

do bardzo wąskich porów. Dwutlenek węgla wykazuje zerowy moment dipolowy. Można zatem przyjąć, że na jednostkę powierzchni sorbuje się ta sama liczba cząsteczek, niezależnie od chemicznego charakteru powierzchni. Trwały moment kwadropulowy oraz wysoka zdolność polaryzacji powodują tylko nieznaczne odchylenia sorpcji CO_2 powodowane oddziaływaniem jego cząsteczek z niejednorodną chemicznie strukturą badanych próbek [328, 329].

Adsorpcja CO_2 na powierzchni tlenku glinu oraz układów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ i $\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2$ może być wykorzystana do zróżnicowania powierzchni nośników pod względem zawartości centrów α przypisywanych ugrupowaniom typu: $\text{Al}^+ \text{O}^{2-} \text{Al}^+$ lub $\text{Al}^+ \text{O}^- \text{Si}$ i $\text{Al}^+ \text{O}^- \text{Ti}$ [330]. Proponowany przez autora sposób związania dwutlenku węgla na tych centrach jest następujący:



Kształt izoterm adsorpcji pary wodnej ocenia się według klasyfikacji Brunauera [331]. Natomiast kształt histerezy ocenia się według klasyfikacji De Boera [332]. Na podstawie charakteru pętli histerezy określa się kształt porów badanych próbek [333].

1.2.5. Analiza termiczna

Termiczną analizę nośników przeprowadzono stosując metodę termogravimetrii (TGA) i termiczną analizę różniczkową (DTA).

W metodzie TDA określa się zmiany masy próbki zachodzące podczas jej ogrzewania (ze stałą prędkością) do temperatury 1000 °C. Zmiany masy próbki świadczą o zachodzących przemianach fizycznych lub chemicznych. W konwencjonalnej termogravimetrii masa próbki (W) była zapisywana w sposób ciągły jako funkcja temperatury (T).

$$W = f(T)$$

W różniczkowej termograwimetrii pochodna zmiany masy względem czasu dW/dt była zapisywana jako funkcja temperatury:

$$dW/dt = f(T)$$

Otrzymano serię pików, których powierzchnia jest proporcjonalna do całkowitej zmiany masy próbki.

Badaną próbkę i substancję wzorcową, w której nie zachodzą żadne przemiany termiczne, ogrzewa się w piecu jednocześnie i w jednakowych warunkach. Dopóki w próbce nie zachodzą reakcje, którym towarzyszy pochłonięcie lub wydzielenie ciepła, temperatura próbki i substancji wzorcowej są sobie równe, przyrząd pomiarowy nie wykazuje różnicy potencjałów. Jeżeli w próbce zachodzi reakcja endotermiczna lub egzotermiczna, to przyrząd pomiarowy wykazuje napięcie odpowiadające różnicy temperatur między próbką, a wzorcem.

Zgodnie z powszechnie przyjętym systemem przedstawiania krzywych DTA, efekty egzotermiczne są skierowane w górę, a efekty endotermiczne w dół. Położenie, nachylenie, wysokość oraz powierzchnia każdego pików na krzywej DTA charakteryzują przejście fazowe lub świadczą o przebiegu reakcji chemicznej. Parametrami charakteryzującymi daną próbkę są temperatura początku efektu, temperatura punktu ekstremalnego, amplituda efektu w punkcie ekstremalnym oraz powierzchnia pików. Procesy odpowiedzialne za rejestrowane na krzywej termicznej efekty można podzielić na przemiany fazowe i reakcje chemiczne. Do przemian fazowych należą topnienie, krystalizacja, wrzenie, sublimacja. Do reakcji chemicznych należą najczęściej: dysocjacja termiczna połączona z wydzielaniem fazy gazowej, rozpad struktury, utlenianie i reakcja syntezy nowych połączeń [334, 335]

Analizę termiczną przeprowadzono przy użyciu derywatografu J.G. Perkin-Elmer moduł DTA 7 i moduł TGA 7. Badania prowadzono w zakresie temperatur od 50 °C do 1000 °C. Analizę DTA prowadzono w atmosferze argonu ogrzewając próbkę z szybkością 10 °C/min. Analizę TGA

prowadzono stosując szybkość ogrzewania 40 °C/min. Jako substancję wzorcową stosowano tlenek glinu.

1.2.6. Badania mikroskopowe

W pracy przedstawiono wyniki badań z zastosowaniem mikroskopu Jeol JSM 5888LV wyposażonego w układ do mikroanalizy Oxford Isis. Wybrane obszary powierzchni próbek katalizatorów o promieniu 0,001 mm były omiatane wiązką elektronów. Intensywność emitowanego promieniowania rentgenowskiego zależała od składu próbki w miejscu bombardowania wiązką elektronów. Uzyskano obrazy, na których plamki jaśniejsze odpowiadają miejscom w próbce bogatszym w analizowany pierwiastek. Ustawiając kolejno spektrometr na promieniowanie charakterystyczne różnych pierwiastków, uzyskano obszary ich powierzchniowego rozmieszczenia w analizowanym obszarze próbki.

Ponieważ badane próbki charakteryzują się złym przewodnictwem elektrycznym przed przeprowadzeniem analizy zapylone zostały warstwą węgla o grubości około 100 nm.

Otrzymano zdjęcia przedstawiające topografię powierzchni próbek oraz mapy rozmieszczenia glinu, molibdenu i niklu otrzymane dla linii $AlK\alpha$, $MoK\alpha$, $NiK\alpha$ i $TiK\alpha$ obrazujące rozkład tych pierwiastków na powierzchni badanych próbek.

1.2.7. Badania rentgenograficzne

Analizę rentgenograficzną wykonywano za pomocą dyfraktometru D produkcji firmy Siemens z licznikiem scyntylacyjnym. Dane rejestrowano za pomocą komputera. Stosowano promieniowanie lampy miedziowej $CuK\alpha_1$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). Skokowy ruch goniometru wynosił $0,03^\circ$ (kąta 2θ) co 10 s.

1.2.8. Kwasowość nośników i katalizatorów

W badaniach kwasowości stosowano następujące metody:

- miareczkowanie w środowisku niewodnym; tę metodę stosowano także w oznaczeniu zasadowości nośników,
- programowana termodesorpcja amoniaku,
- adsorpcja pirydyny.

Metoda miareczkowania w środowisku niewodnym:

Metoda miareczkowania w środowisku niewodnym opisana w pracach [112, 336] polega na umieszczeniu wysuszonej w 200 °C, 0,5 g badanej próbki o uziarnieniu poniżej 0,25 mm w kolbie o pojemności 50 cm³ i zadaniu jej 15 cm³ 0,1 m benzenowego roztworu n-butyloaminy (pomiar kwasowości) lub 0,1 m benzenowego roztworu kwasu benzoowego (pomiar zasadowości). Tak przygotowane zawiesiny przetrzymywano przez okres jednej doby okresowo mieszając. Po upływie doby pobierano z nad osadu 10 cm³ roztworu i określano metodą miareczkową ilość n-butyloaminy lub kwasu benzoowego niezobojętnionych przez centra kwasowe lub zasadowe. Miareczkowanie prowadzono 0,05 m roztworami wodnymi HCl lub KOH w obecności wskaźników: oranżu metylowego lub fenoloftaleiny. Kwasowość / zasadowość określano ze wzoru:

$$K(Z) = c \cdot (V_o - V) / m \cdot 1,5 \quad [\text{mmol/g}]$$

gdzie: c - stężenie molowe czynnika miareczkującego [mmol/cm³]

V_o - objętość czynnika miareczkującego dla „ślepej próby” tj. na zmiareczkowanie 10 cm³ benzenowego roztworu n-butyloaminy lub kwasu benzoowego [cm³]

V - objętość czynnika miareczkującego użytego dla zmiareczkowania 10 cm³ roztworu [cm³]

1,5 - współczynnik przeliczeniowy związany z pobraniem 2/3 objętości roztworu z nad osadu

m - masa próbki [g]

Metoda programowanej termodesorpcji amoniaku:

Do oznaczeń kwasowości metodą programowanej termodesorpcji amoniaku stosowano naważki 3 gramowe. Analizowaną próbkę poddawano obróbce termicznej w zakresie temperatur 50 - 550 °C w czasie 2 h w strumieniu argonu. Adsorpcję amoniaku prowadzono po schłodzeniu próbki do 180 °C. Następnie w temperaturze 180 °C prowadzono desorpcję fizycznie zaadsorbowanego amoniaku argonem aż do ustalenia się stanu równowagi po czym próbkę ogrzewano z szybkością 10 °/min. Strumień argonu przepływający przez próbkę był kierowany na chromatograf. Desorpcję amoniaku prowadzono z szybkością ogrzewania 10 °/min.

Na podstawie uzyskanych chromatogramów określano udział centrów kwasowych o danej mocy i kwasowość całkowitą. Ilość amoniaku zaadsorbowanego przez katalizator obliczano ze wzoru :

$$K_{(\text{NH}_3)} = (k \cdot w / m \cdot n) \cdot S \quad [\text{mmol/g}]$$

gdzie : k - stała detektora $[\text{mmol/cm}^4]$

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

m - naważka katalizatora $[\text{g}]$

n - szybkość przesuwu taśmy rejstratora $[\text{cm/s}]$

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

Słabe, średnie oraz mocne centra kwasowe oznaczono na podstawie ilości zdesorbowanego amoniaku w zakresach temperatur odpowiednio do $T_{\text{DES}} < 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $300 < T_{\text{DES}} < 450 \text{ }^\circ\text{C}$ i $450 < T_{\text{DES}} < 550 \text{ }^\circ\text{C}$.

Adsorpcja pirydyny:

Chemisorpcję pirydyny wykonano w kuwetach próżniowych umieszczonych w kuwetach pomiarowych aparatu UR-20, (tabletki o wadze około 5 - 10 mg/cm²). Kuwety połączone były z aparaturą próżniową (11 Tr).

Próbki były aktywowane w temperaturze 360 °C przez 5 godzin przy ciśnieniu 10⁻⁴ - 10⁻⁵ Tr. Chemisorpcję pirydyny prowadzono w temperaturze 45 °C, a następnie odpompowano pirydynę gazową. Kwasowość próbek

oznaczano na podstawie absorpcji promieniowania w zakresie $1445 - 1454 \text{ cm}^{-1}$ (centra Lewisa) oraz $1545 - 1595 \text{ cm}^{-1}$ (centra Brønsteda).

1.2.9. Sulfidacja katalizatorów

W badaniach oznaczano ilość siarkowodoru zużytego w procesie sulfidacji katalizatorów. Stosowano naważkę $0,200 \text{ g}$ katalizatora o granulacji $0,5 < d < 1 \text{ mm}$. Katalizator aktywowano przez 2 h w temperaturze 450°C w atmosferze azotu. Prędkość przepływu azotu wynosiła $60 \text{ cm}^3/\text{min}$. Sulfidację prowadzono stosując mieszaninę siarkowodoru w wodorze ($2,5 \text{ ml/min H}_2\text{S}$ i 35 ml/min H_2). Temperatura procesu wynosiła 340°C . Gazy analizowano za pomocą chromatografu gazowego SRI 8610, stosowano kolumnę kapilarną 30 m Porapak Q ($T_K = 65^\circ\text{C}$).

1.2.10. Termoprogramowana redukcja i termoprogramowane reutlenienie

Oznaczenia TPR i TPO prowadzono w układzie pomiarowym AMI-1 (Altamira Instruments Inc.) stosując mieszaniny argonowo-wodorową (TPR) i helowo-tlenową (TPO) o zawartości gazów odpowiednio $90 \text{ \%obj.}$ argonu lub helu i $10 \text{ \%obj.}$ wodoru lub tlenu. Szybkość przepływu gazu wynosiła $50 \text{ cm}^3/\text{min}$, szybkość ogrzewania do temperatury 900°C wynosiła $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Eksperymenty miały na celu:

- określenie podatności na redukcję katalizatorów kalcynowanych w 450°C ,
- określenie wpływu wstępnej redukcji katalizatorów w temperaturze do 300°C na podatność na redukcję
- określenie podatności na redukcję w wyższych temperaturach oraz zmian podatności na redukcję po reutlenieniu próbki

Doświadczenia prowadzono według następujących cykli:

cykl I: $\text{TPR do } 900^\circ\text{C} \rightarrow \text{TPO}_{700^\circ\text{C}} \rightarrow \text{TPR do } 900^\circ\text{C} \rightarrow \text{TPO}_{900^\circ\text{C}} \rightarrow \text{TPR do } 900^\circ\text{C}$

cykl II: $\text{TPR do } 300^\circ\text{C} \rightarrow \text{TPO}_{700^\circ\text{C}} \rightarrow \text{TPR do } 900^\circ\text{C}$

1.3. Metody oznaczeń własności fizykochemicznych surowców oraz produktów hydrrafinacji

Oznaczenia wykonano zgodnie z normami [337].

- destylacja normalna - wg PN-67/C-04010;
- gęstość w temperaturze 20 °C - wg PN-66/C-04004 (aerometrem)
- lepkość kinematyczną w 20 °C - wg PN/C-04013 (metodą Ubbelohdego)
- temperatura zapłonu - wg PN-65/C-04008 (metodą Marcussona)
- współczynnik załamania światła za pomocą refraktometru Abbego
- zawartość siarki - oznaczenie zawartości siarki wykonano metodą polegającą na spalaniu próbki badanego produktu, zaadsorbowaniu powstałego dwutlenku siarki i oznaczenia go metodą miareczkowania potencjometrycznego w roztworze zawierającym jony J⁻. Oznaczenie zawartości siarki wykonano dla prób ługowanych i odwodnionych. Próby ługowano stężonym roztworem wodorotlenku sodu w stosunku objętościowym 1:1, odwadniano stałym, wysuszonym w temperaturze 110 °C bezwodnym siarczanem sodowym.
- zawartość azotu - oznaczenie zawartości azotu wykonano w analizatorze azotu firmy „Antek Instruments” model 707C produkcji USA, wykorzystującego detekcję chemiluminescencyjną. Próbkę poddawano pirolizie w atmosferze tlenu. Powstałe wraz z innymi produktami spalania tlenki azotu mieszano z ozonem powodując powstanie dwutlenku azotu w stanie wzbudzonym. Przejście tego tlenku w stan podstawowy związane jest z emisją kwantów energii, które rejestrowane są przez fotopowielacz. Obserwowany efekt jest proporcjonalny do zawartości azotu w próbce. Stopień odazotowania (sN) i odsiarczenia (sS) obliczono na podstawie wzorów:

$$sN = (N_{sur} - N_{pr})/N_{sur} \times 100\%$$

gdzie: N_{sur} - zawartość azotu w surowcu

N_{pr} - zawartość azotu w produkcie

$$sS = (S_{sur} - S_{pr})/S_{sur} \times 100\%$$

gdzie: S_{sur} - zawartość siarki w surowcu

S_{pr} - zawartość siarki w produkcie

- zawartość węgla w strukturach aromatycznych oznaczano metodą absorpcji promieniowania w obszarze IR. Położenie maksimum pasma absorpcji promieniowania charakterystycznego dla poszczególnych grup funkcyjnych jest podstawą analizy jakościowej i ilościowej badanych próbek. Obecność pierścienia aromatycznego może być stwierdzona na podstawie pasma absorpcji przy 1600 cm^{-1} pochodzącego od drgań walencyjnych wiązań $C=C$. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, z wyjątkiem dwufenylu (700 cm^{-1}), nie wykazują charakterystycznych dla siebie pasm absorpcji. W celu scharakteryzowania liczby i rodzaju podstawników pierścienia aromatycznego stosuje się silne pasmo absorpcji w obszarze $900 - 670\text{ cm}^{-1}$.

1.4. Preparatyka nośników i katalizatorów

1.4.1. Preparatyka nośników

Wodorotlenek glinowy, który był nośnikiem katalizatorów $MoNi/Al_2O_3$, a także był stosowany w preparatyce katalizatorów dotowanych tlenkiem tytanu otrzymano według metody preparatyki opracowanej w Instytucie Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej. Otrzymywany według tej metody wodorotlenek glinowy był stosowany w preparatyce katalizatorów typu G.

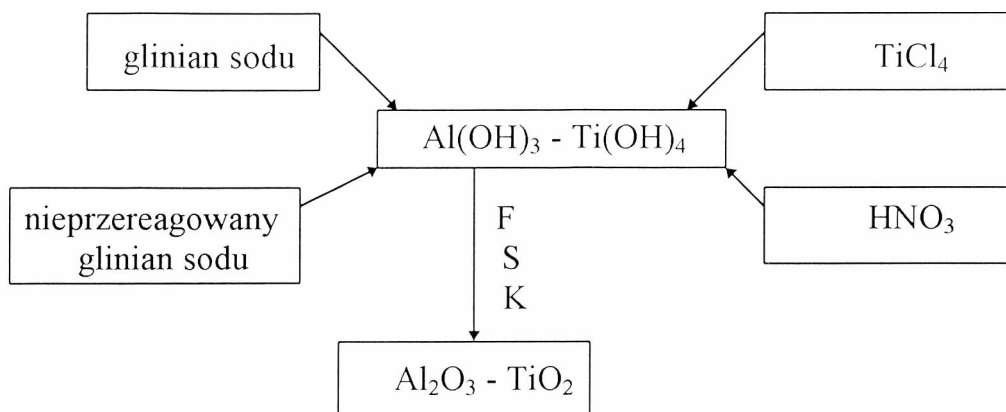
Do wytrącania wodorotlenku glinowego stosowano 3 dm^3 roztworu glinianu sodowego otrzymanego przez rozpuszczenie w 3 dm^3 demineralizowanej wody 200 g wodorotlenku sodowego i 300 g wodorotlenku glinu z cementowni w Groszowicach oraz 25 procentowy kwas azotowy. Reagenty (glinian sodowy oraz kwas azotowy) dozowano ze stałą szybkością utrzymując pH mieszaniny reakcyjnej na poziomie 9. Reakcję wytrącania

prowadzono w temperaturze 70 °C w obecności jonów amonowych (naczynie reakcyjne zawierało 130 g NH_4NO_3 rozpuszczonych w 300 ml H_2O). Czas wytrącania wynosił 2 h. Po zakończeniu wytrącania pH roztworu obniżano do 7. Uzyskany osad filtrowano, przemywano demineralizowaną wodą, suszono w 110 °C przez 12 h, a następnie formowano na wylączarce ręcznej o średnicy dyszy 1,2 mm i suszono w temperaturze pokojowej przez 12 h. Dalszą obróbkę termiczną prowadzono w następującym reżimie temperaturowym: 30 °C - 2 h, 50 °C - 2 h, 80 °C - 2 h, 110 °C - 8 h. Kalcynację nośników prowadzono w zakresie temperatur 200 - 450 °C: 200 °C - 1 h, 300 °C - 1 h, 400 °C - 1 h, 450 °C - 3 h.

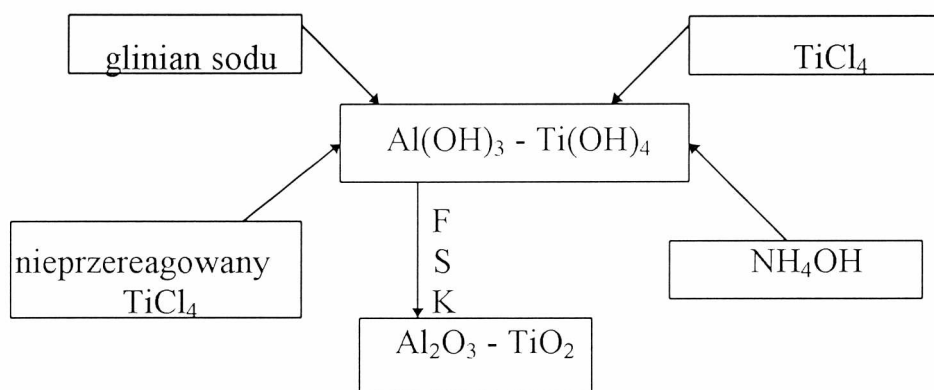
Stosowane w niniejszej pracy nośniki katalizatorów zawierające w swym składzie tlenek tytanowy można podzielić na dwie grupy:

- nośniki binarne otrzymane na drodze współstrącania odpowiednich hydrożeli lub poprzez zmieszanie wodorotlenku glinowego z tlenkiem tytanowym oznaczono odpowiednio symbolami $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ i $\text{Al}_2\text{O}_3\text{+TiO}_2$
- nośniki dotowane otrzymane metodą impregnacji wykalcynowanego i uformowanego tlenku glinowego lub metodą impregnacji wodorotlenku glinowego roztworem TiCl_4 na etapie formowania oznaczone symbolem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

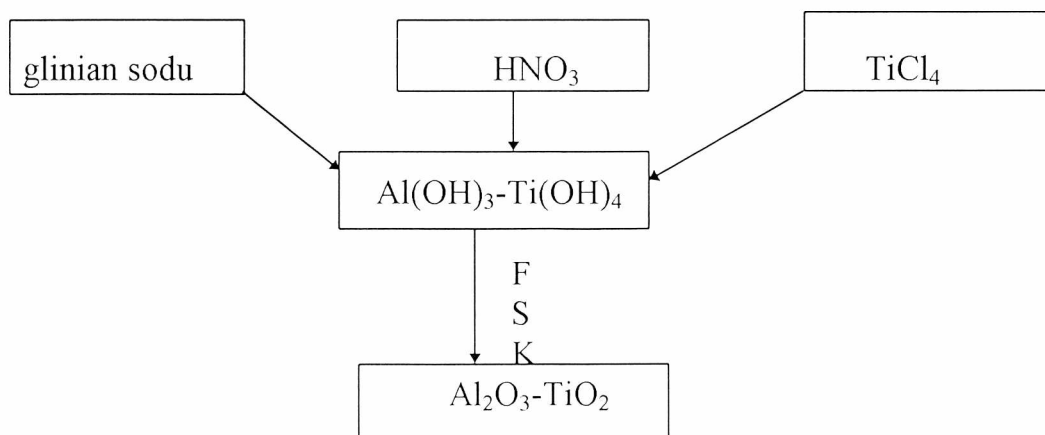
W preparatyce nośników otrzymanych metodą współstrącania hydrożeli stosowano trzy różne metody: metoda 1A i metoda 1B oraz metoda 2:

A. współstrącanie metodą 1

Nośniki te zostały użyte w preparatyce następujących katalizatorów: 5K, 10K, 20K.

B. współstrącanie metodą 1

Nośnik otrzymany tą metodą został użyty w preparatyce katalizatora 50K.

współstrącanie metodą 2

F - formowanie; S - suszenie (110 °C); K - kalcynacja 450 °C);
Otrzymany nośnik binarny zastosowano w preparatyce katalizatora oznaczonego symbolem 25.

Nośnik typu $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ zastosowano w preparatyce katalizatora 28, zaś nośniki typu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ w preparatyce katalizatorów 20 i 21 i 23.

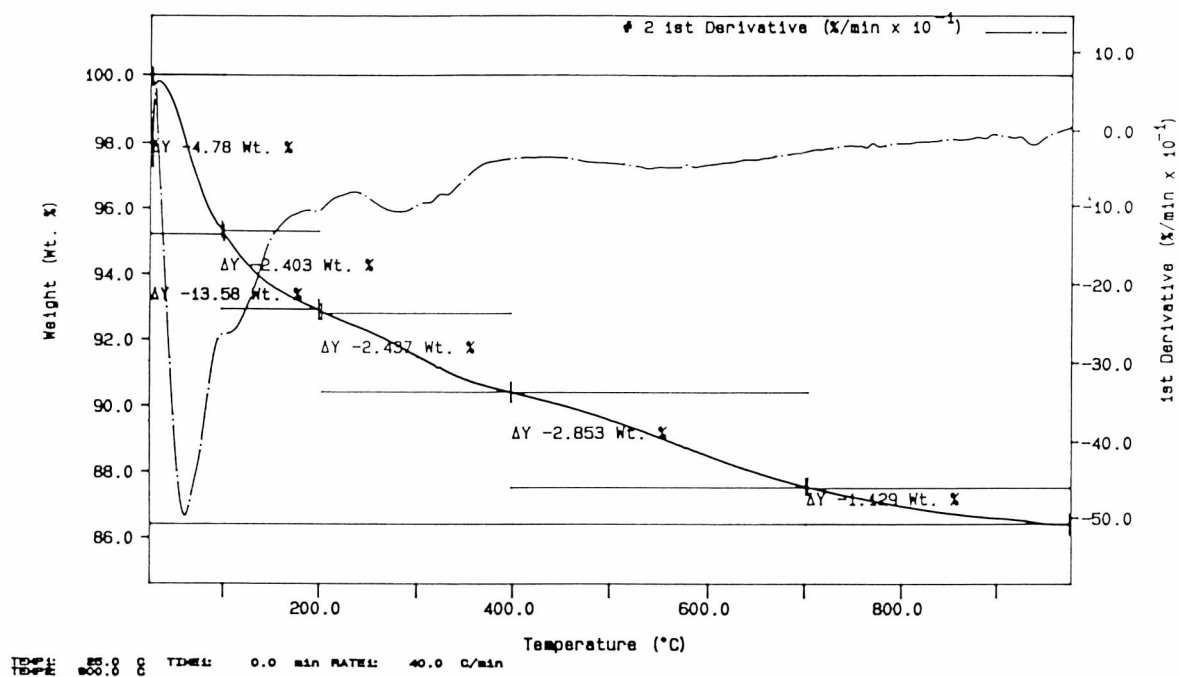
1.4.2. Preparatyka katalizatorów

Katalizatory otrzymywano stosując metodę suchej impregnacji wodnymi roztworami siedmiomolibdenianu molibdenu i azotanu niklawego uformowanych i wykalcynowanych nośników. Impregnacja aktywnymi składnikami miała przebieg dwuetapowy; w pierwszym etapie otrzymywano katalizator molibdenowy, w drugim etapie otrzymywano katalizator molibdenowo-nikłowy. W przypadku katalizatora oznaczonego symbolem 19 stosowano dodatkową impregnację wodnym roztworem TiCl_4 . Po każdym z etapów katalizator był suszony i kalcynowany w warunkach analogicznych do stosowanych w przypadku otrzymywania tlenku glinowego.

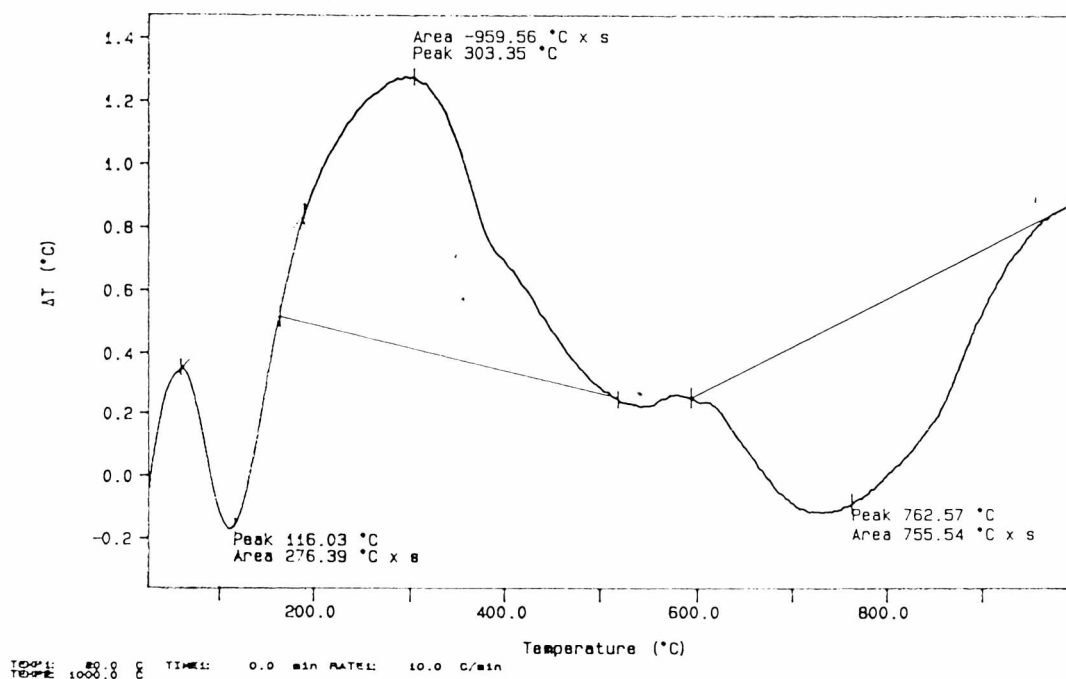
1.5. Określenie wpływu wybranych związków chemicznych na aktywność katalizatorów molibdenowo-nikłowych - badania wstępne

W badaniach porównywano aktywność katalizatorów modyfikowanych dodatkiem tlenków cyrkonu i tytanu oraz polimeru. Wybór tych związków był wynikiem przeglądu aktualnej literatury dotyczącej badań nad nowymi katalizatorami procesu hydroodsiarczania [130, 147, 158-172].

Na podstawie wyników analizy termograwimetrycznej proces hydroodsiarczania z zastosowaniem katalizatora modyfikowanego polimerem (sulfonowany polisulfon) prowadzono w zakresie temperatur 260 - 300 °C. W wyższych temperaturach stwierdzono ubytek masy tego katalizatora, który przypisano rozkładowi polimeru (**rys. 22, 23**).



Rys. 22 Wykres TGA katalizatora 24-polimer.



Rys. 23 Wykres DTA katalizatora 24-polimer.

Wyniki oznaczeń aktywności katalizatora modyfikowanego polimerem w procesie hydroodsiarczania surowca zawierającego 0,85 %mas. siarki przedstawiono w tabeli 23. Rezultaty wstępnych badań wskazują, że zastosowany czynnik modyfikujący nie daje w badanym zakresie parametrów możliwości uzyskania zadowalających wyników odsiarczenia oleju napędowego. W maksymalnej temperaturze procesu możliwej do zastosowania ze względu na stabilność katalizatora (temperatura 300 °C, szybkość objętościowa LHSV 3 h⁻¹, ciśnienie 4 MPa) stopień odsiarczenia surowca wynosił około 38 %. W tych warunkach procesu stosując katalizator MoNi/Al₂O₃ uzyskano odsiarczenie rzędu 50 %.

Tabela 23 Wpływ polimeru na aktywność katalizatora (16 %mas. MoO₃, 3 %mas. NiO).

Parametry procesu				
Temperatura [°C]	LHSV [h ⁻¹]	Ciśnienie [MPa]	Zawartość siarki [%mas.]	Stopień odsiarczenia [%]
260	3,0	35	0,65	13
280	3,0	35	0,74	24
300	3,0	35	0,53	38
260	1,5	35	0,57	33
280	1,5	35	0,45	47
300	1,5	35	0,26	69

Katalizatory modyfikowane tytanem i cyrkonem otrzymano na etapie formowania katalizatora przez równoczesne naniesienie na nieformowany wodorotlenek glinowy wodnych roztworów siedmiomolibdenianu amonu, azotanu niklawego oraz chlorku tytanu lub chlorku cyrkonu. Skład katalizatorów oraz wyniki oznaczeń ich aktywności odsiarczającej przedstawia tabela 24. Jako surowiec zastosowano destylat P-11. Temperatura procesu wynosiła 380 °C, ciśnienie 5 MPa, prędkość objętościowa podawania surowca 3 h⁻¹, stosunek wodoru do surowca wynosił 350:1 Nm³/m³. Na podstawie

otrzymanych wyników stwierdzono, że spośród badanych układów katalitycznych największą aktywnością charakteryzował się katalizator modyfikowany chlorkiem tytanu (kat. 17). Stopień odsiarczenia w obecności katalizatora zawierającego porównywalną ilość ZrO_2 (kat. 10) jest o około 12 % mniejszy co odpowiada zwiększeniu zawartości siarki w produkcie od 0,09 %mas. do 0,26 %mas. W rezultacie zastosowania w preparatyce katalizatorów TiO_2 w ilości 3 % mas. i ZrO_2 w ilości 2 % mas. uzyskano wynik porównywalny do otrzymanego na katalizatorze zawierającym 5 % mas. ZrO_2 .

Tabela 24 Wpływ modyfikacji katalizatora molibdenowo-niklowego tytanem i cyrkonem (T - 380 °C, p - 5 MPa, LHSV - 3 h⁻¹, surowiec P-11) .

Katalizator	Zawartość tlenków metali [%mas.]				Zawartość siarki [%mas.]	Stopień odsiarczenia [%]
	MoO_3	NiO	TiO_2	ZrO_2		
4	12	3	-	1	0,48	67
10	12	3	-	5	0,26	82
5	12	3	1	-	0,23	84
17	12	3	5	-	0,09	94
9	12	3	3	2	0,28	81
14	12	3	-	-	0,17	88

Otrzymane wyniki uzasadniały wybór tytanu jako czynnika modyfikującego aktywność katalizatorów molibdenowo-niklowych stosowanych w procesie hydroodsiarczania destylatów olejowych.

2. Binarne układy typu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Nośniki i katalizatory - wpływ ilości tlenku tytanowego

Przedmiotem badań były nośniki tytanowo-glinowe zawierające 5 - 50 %mas. TiO_2 , katalizatory molibdenowe oraz molibdenowo-niklowe zawierające 16 %mas. MoO_3 i 3 %mas. NiO oraz 5 %mas. MoO_3 i 3 %mas. NiO . Skład chemiczny i symbole otrzymanych nośników i katalizatorów przedstawiono w tabelach 25 i 26.

Tabela 25 Skład nośników.

Zawartość TiO_2 [%mas.]	0	5	10	20	30	50
Symbol	0N	5N	10N	20N	30N	50N

Tabela 26 Skład chemiczny nośników i katalizatorów.

Nośnik	Katalizator	Zawartość [%mas.]		
		TiO_2	MoO_3	NiO
0N	0K	-	16	3
5N	5K	5	16	3
10N	10K	10	16	3
20N	20K	20	16	3
50N	50K	50	16	3
0N	0K-1	-	5	3
5N	5K-1	5	5	3
10N	10K-1	10	5	3
20N	20K-1	20	5	3
0N	0K-2	-	16	0
5N	5K-2	5	16	0
10N	10K-2	10	16	0
20N	20K-2	20	16	0
50N	50K-2	50	16	0

2.1. Preparatyka nośników binarnych typu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ metodą współstrącania (metoda 1)

Nośniki otrzymano metodą współstrącania opisaną w rozdziale 1.4. polegającą na wytrącaniu wodorotlenków z równocześnie dozowanych wodnych roztworów glinianu sodowego i chlorku tytanu.

Podczas otrzymywania wszystkich nośników binarnych stężenie roztworu chlorku tytanu wynosiło 24,4 %. W przypadku nośników zawierających 5 - 30 %mas. TiO_2 dalsze strącanie wodorotlenku glinowego z nieprzereagowanego roztworu glinianu sodowego prowadzono przy użyciu 25 % roztworu HNO_3 .

W przypadku nośnika zawierającego 50 %mas. TiO_2 (nośnik 50N) po zużyciu założonej ilości roztworu glinianu sodowego pozostał nieprzereagowany roztwór TiCl_4 . Reakcję strącania wodorotlenku tytanowego prowadzono przy użyciu 25 % roztworu NH_4OH . Ilość substratów użytych w preparatyce nośników przedstawiono w tabeli 27. Ilość glinianu sodowego była stała i wynosiła 1500 cm^3 .

Tabela 27 Warunki preparatyki nośników binarnych.

Nośnik	Zawartość TiO_2 [%mas.]	Ilość r-u TiCl_4 [ml]	Ilość r-u NH_4OH [ml]	Ilość r-u HNO_3 [ml]	pH	Temperatura [°C]
5N	5	43,9	-	455	9	70
10N	10	92,3	-	380	9	70
20N	20	207,3	-	280	9	70
30N	30	356	-	16	9	70
50N	50	831	120	-	9	70

2.2. Wpływ ilości tlenku tytanowego na własności binarnych nośników proszkowych

2.2.1. Wpływ obróbki termicznej na własności nośników

Wyniki badań w zakresie wpływu temperatury kalcynacji na podstawowe własności nośników: gęstość nasypową i porowatość przedstawiono w tabeli 28. Stwierdzono, że zarówno w przypadku nośników suszonych jak i

kalcynowanych zwiększenie zawartości TiO_2 w przedziale 5 - 30 %mas. prowadzi do zwiększenia gęstości nasypowej oraz zmniejszenia porowatości. Nie zaobserwowano istotnych różnic we właściwościach nośników kalcynowanych, spowodowanych zwiększeniem zawartości tlenku tytanowego z 30 do 50 %mas. TiO_2 . Porównanie nośników zawierających TiO_2 z wodorotlenkiem glinowym/tlenkiem glinowym wskazuje na różnice wpływu temperatury kalcynacji na charakter zmian gęstości nasypowej i porowatości nośników. W wyniku kalcynacji nośników w temperaturze 450 °C porowatość nośników zawierających tlenek tytanowy wzrosła w stopniu większym niż miało to miejsce w przypadku wodorotlenku glinu. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że nośniki zawierające 5 i 10 %mas. TiO_2 wykazują największą porowatość. W przypadku tych nośników zmiany porowatości spowodowane ich kalcynacją w temperaturze 450 °C są największe.

Tabela 28 Wpływ temperatury kalcynacji na własności nośników nieformowanych.

Nośnik	Warunki obróbki termicznej					
	suszenie		kalcynacja			
	110 °C		450 °C		650 °C	
	gęstość nasypowa [kg/dm ³]	porowatość [dm ³ /kg]	gęstość nasypowa [kg/dm ³]	porowatość [dm ³ /kg]	gęstość nasypowa [kg/dm ³]	porowatość [dm ³ /kg]
0N	0,39	1,7	0,29	1,9	0,28	1,9
5N	0,28	1,8	0,22	2,6	0,26	2,1
10N	0,31	1,7	0,24	2,5	0,31	2,0
20N	0,35	1,3	0,28	1,9	0,29	1,5
30N	0,45	1,2	0,34	1,7	0,36	1,3
50N	0,40	1,3	0,34	1,8	0,35	1,5

Zwiększenie temperatury kalcynacji tlenku glinowego o 200 stopni nie ma wpływu na porowatość nośnika 0N, podczas gdy w przypadku nośników binarnych następuje zmniejszenie ich porowatości. Zmiany zawartości TiO_2 w przedziale 20 - 50 %mas. TiO_2 , podobnie jak w przedziale 5 - 10 %mas. w

badanym zakresie temperatur kalcynacji nie mają istotnego wpływu na porowatość otrzymanych nośników.

Wyniki oznaczeń powierzchni właściwej i objętości porów oraz całkowitej pojemności sorpcyjnej nośników kalcynowanych w temperaturach 450 °C i 650 °C metodą sorpcji azotu przedstawiono w tabeli 29 i na rysunkach 24 i 25.

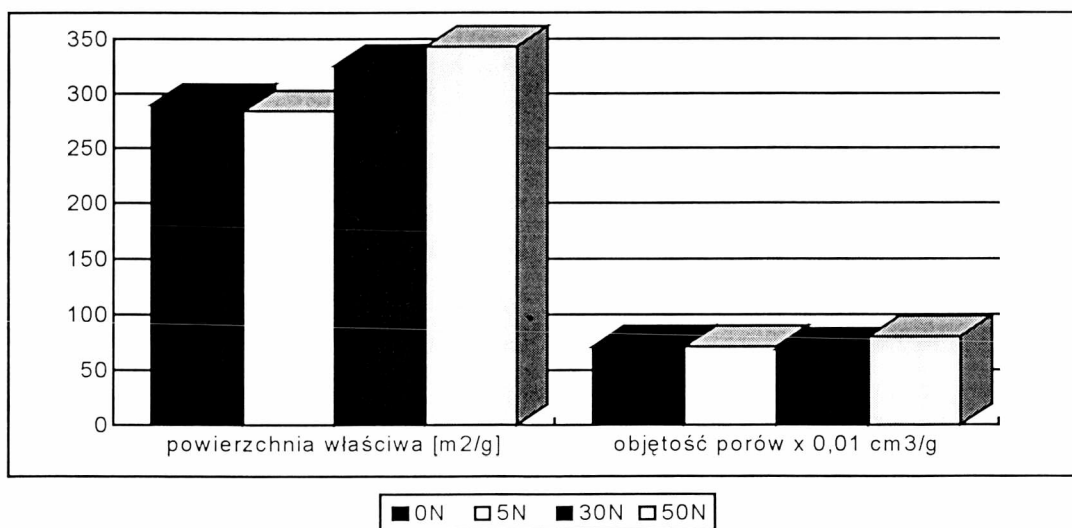
Otrzymane wyniki wskazują, że zmniejszenie powierzchni właściwej spowodowane zwiększeniem temperatury kalcynacji z 450 °C do 650 °C zależy od chemicznego składu nośników i wynosi 18 - 71 m²/g. Porównanie zmian powierzchni właściwej nośników zawierających 5 i 30 %mas. TiO₂ wskazuje, że w tym przedziale zawartości tlenku tytanowego wpływ temperatury kalcynacji jest porównywalny. Porównanie zmian powierzchni tych nośników w stosunku do tlenku glinowego świadczy o stabilizującym wpływie tlenku tytanowego. Największe zmiany powierzchni właściwej spowodowane zwiększeniem temperatury kalcynacji mają miejsce w przypadku nośnika zawierającego 50 %mas. TiO₂ (71 m²/g). Temperatura kalcynacji nie ma wpływu na objętość porów w badanym zakresie.

Na podstawie izoterm adsorpcji-desorpcji azotu stwierdzono, że charakter pętli histerezy (rys. 26 - 31) pozwala zaliczyć je do typu II według klasyfikacji Brunauera [331], który odzwierciedla adsorpcję fizyczną i wiąże się z powstaniem wielomolekularnej warstwy adsorpcyjnej. Pętle histerezy izoterm adsorpcji-desorpcji azotu mają kształt odpowiadający kombinacji typów B i D według klasyfikacji De Boera [332]. Świadczy to o niejednorodności struktury kapilarnej i występowaniu częściowo zniekształconych porów szczelinowych, porów obustronnie otwartych o kształcie regularnych i nieregularnych walców i graniastosłupów oraz porów o kształcie kałamarza, dla których promień szerszej części poru jest mniejszy od dwukrotnego promienia węższej części poru (niejednorodność typu II-go). Obserwuje się niewielkie zwężenie pętli histerezy ze wzrostem zawartości TiO₂. Niejednorodność tekstury typu II została stwierdzona także w przypadku

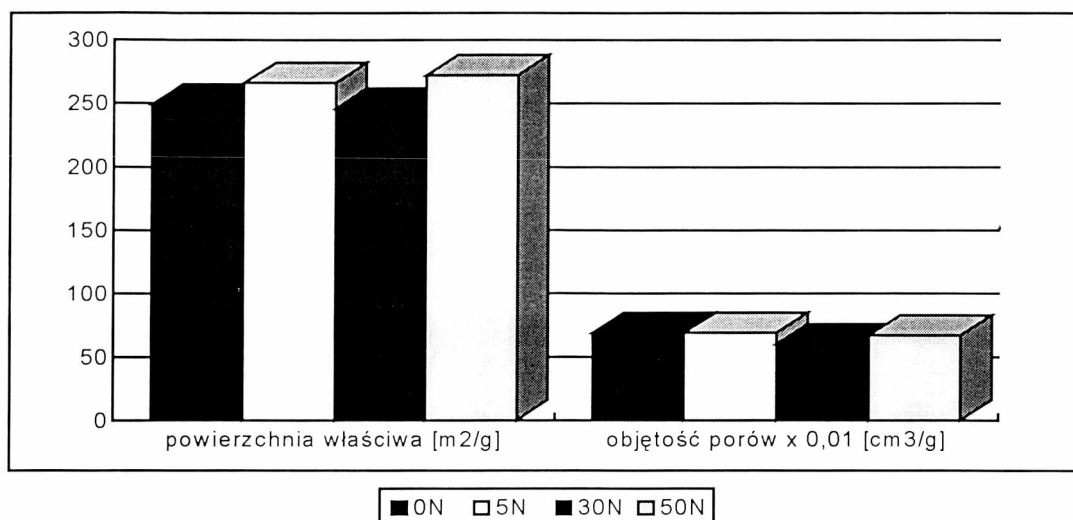
prób kalcynowanych w temperaturze 650 °C. Dla prób kalcynowanych w tej temperaturze obserwuje się, w porównaniu do prób kalcynowanych w temperaturze 450 °C zwężenie pętli histerezy.

Tabela 29 Wpływ zawartości TiO₂ na teksturę nośników kalcynowanych w temperaturze 450 °C i 650 °C.

Nośnik	Powierzchnia właściwa [m ² /g]		Objętość porów [cm ³ /g]		Całkowita pojemność sorpcyjna [cm ³ /g]	
	Temperatura kalcynacji [°C]					
	450	650	450	650	450	650
0N	290	249	0,71	0,69	496	491
5N	284	266	0,71	0,69	-	470
10N	292	-	0,74	-	448	-
20N	317	-	0,70	-	470	
30N	326	246	0,69	0,60	407	424
50N	343	272	0,80	0,67	529	452



Rys. 24 Wpływ zawartości TiO₂ na powierzchnię całkowitą oraz na objętość porów nośników kalcynowanych w temperaturze 450 °C.



Rys. 25 Wpływ zawartości TiO_2 na powierzchnię właściwą oraz na objętość porów nośników kalcynowanych w 650 °C.

2.2.2. Własności kwasowe i zasadowe nośników

Wyniki oznaczeń kwasowości oraz zasadowości wykonane metodą miareczkowania w środowisku niewodnym nośników kalcynowanych w temperaturze 450 °C przedstawiono w tabeli 30.

Otrzymane wyniki wskazują, że nośniki binarne $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ charakteryzują się, w porównaniu do tlenku glinowego, większą kwasowością. Stwierdzono, że zmiany zawartości tlenku tytanowego w przedziałach 5 - 20 %mas. i 30 - 50 %mas. nie mają istotnego wpływu na charakter kwasowy otrzymanych prób.

Tabela 30 Kwasowość i zasadowość nośników.

Nośnik	0N	5N	10N	20N	30N	50N
Zawartość TiO_2 [%mas.]	0	5	10	20	30	50
Kwasowość [mmol/g]	0,6	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7
Zasadowość [mmol/g]	1,5	1,5	1,4	1,4	1,2	1,5

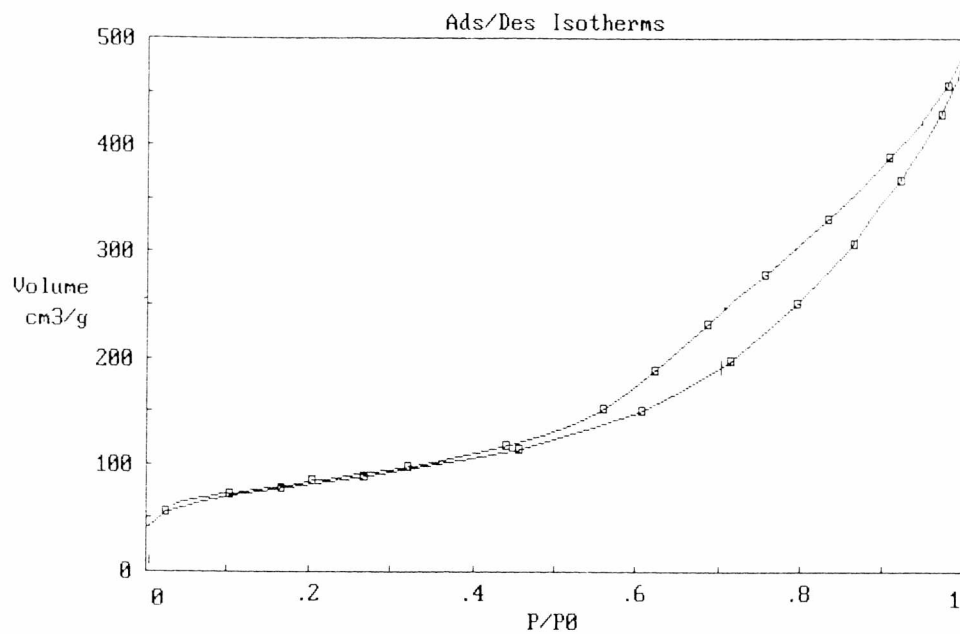
Obserwuje się również nieznaczny wpływ zawartości TiO_2 na zasadowość nośników. Wraz ze zwiększaniem zawartości tytanu w przedziale 5 - 30 %mas. TiO_2 zasadowość nośników maleje. Nośnik zawierający 50 %mas. TiO_2 (nośnik 50N) charakteryzuje się zasadowością porównywalną z nośnikiem zawierającym 5 %mas. TiO_2 (nośnik 5N) i Al_2O_3 .

2.2.3. Skład fazowy nośników

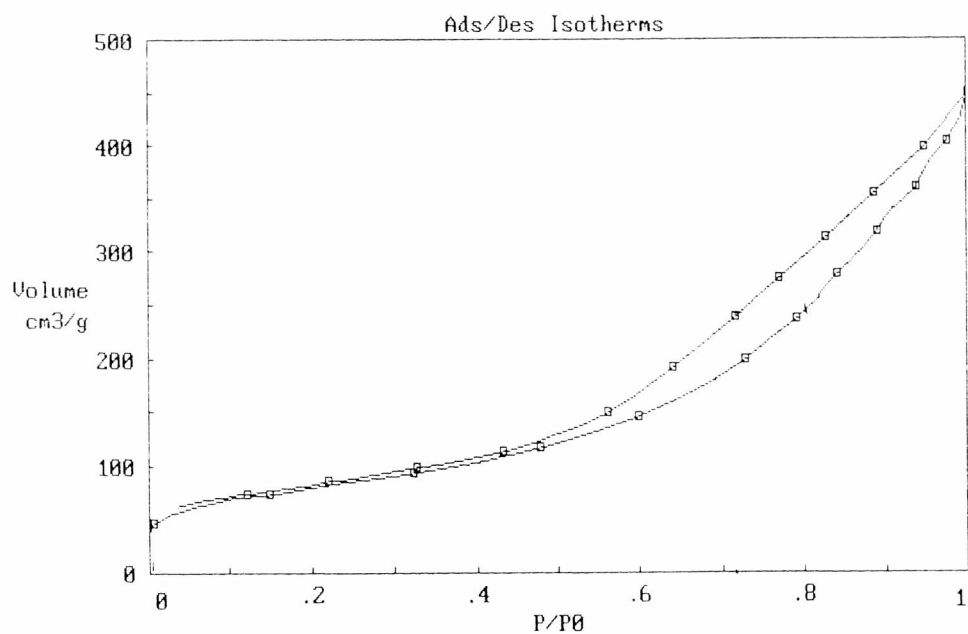
Wyniki badań rentgenograficznych nośników zawierających 5 %mas. TiO_2 (nośnik 5N), 20 %mas. TiO_2 (nośnik 20N) i tlenku glinowego (nośnik 0N) (rys. 32) kalcynowanych w 450 °C wskazują na występowanie linii charakterystycznych dla $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Brak linii odpowiadających krystalicznym formom TiO_2 , zarówno w przypadku nośnika zawierającego 5 % mas. TiO_2 (nośnik 5N), jak również zawierającego 20 % mas. TiO_2 (nośnik 20N) dowodzi, że w badanych próbkach TiO_2 występuje w formie amorficznej lub drobnokrystalicznej. Porównanie dyfraktogramów prób 0N i 5N świadczy o tym, że w obecności niewielkich ilości TiO_2 mniejsza ilość tlenku glinowego wykrywalizowuje w postaci $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Według danych literaturowych [338] w przypadku jednoczesnego wytrącania dwóch różnych wodorotlenków, do określonego stężenia roztworów wyjściowych otrzymuje się binarne układy tlenkowe o charakterze amorficznym.

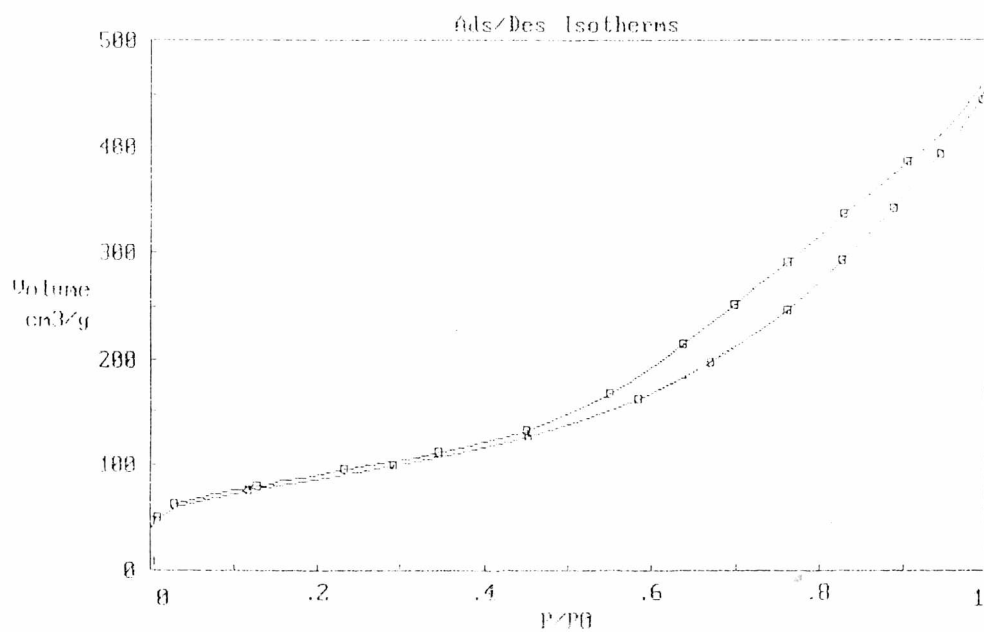
Dyfraktogramy nośnika zawierającego 20 %mas. TiO_2 przed oraz po oznaczeniu tekstury w układzie próżniowym wskazują, że kalcynacja nośnika w próżni w temperaturze 400 °C nie wpływa na jego skład fazowy.



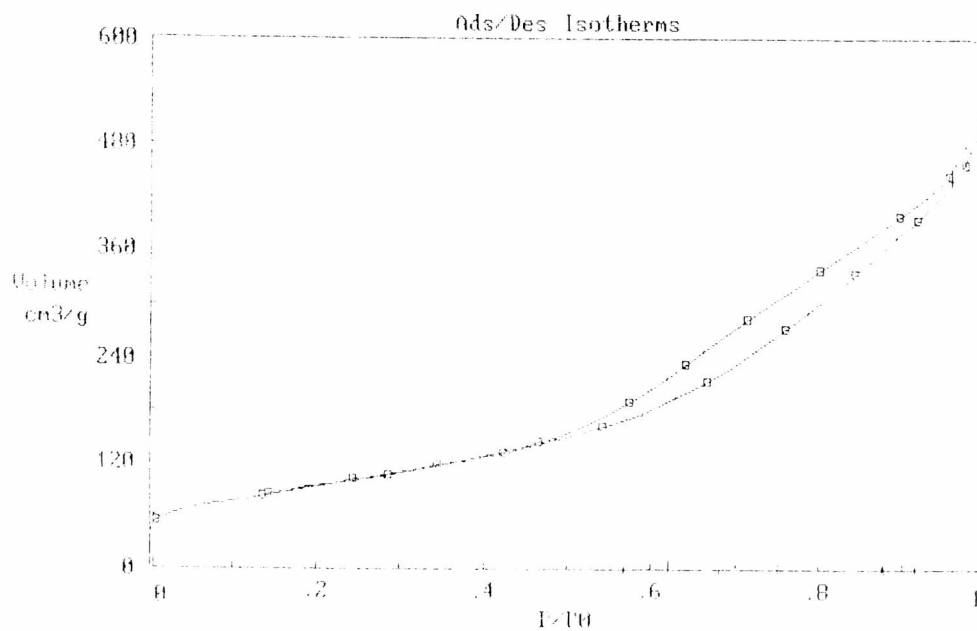
Rys. 26 Izoterma adsorpcji/desorpcji azotu na nośniku 0N kalcynowanym w temperaturze 450 °C.



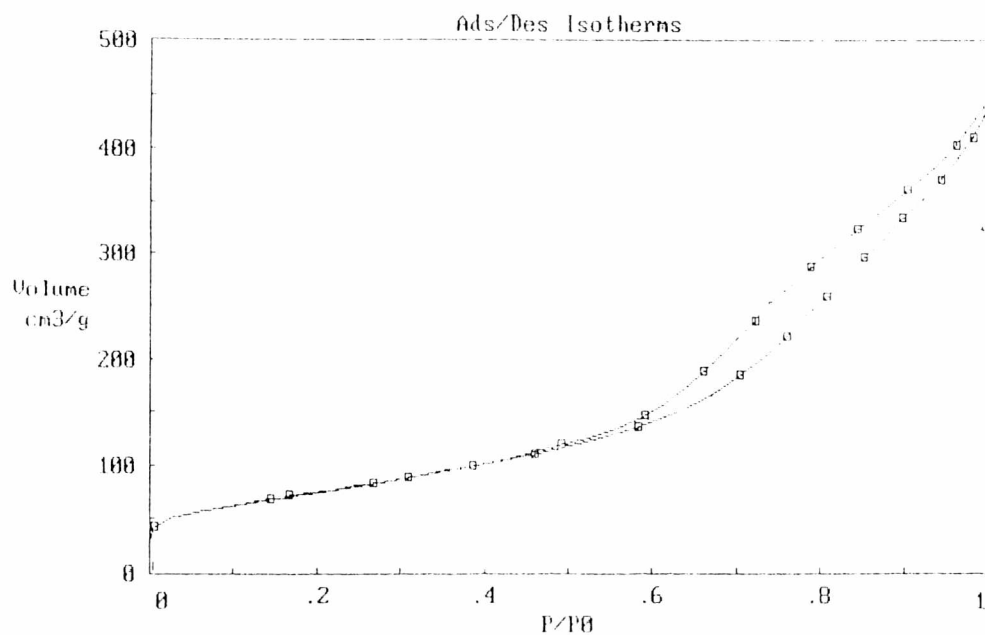
Rys. 27 Izoterma adsorpcji/desorpcji azotu na nośniku 10N kalcynowanym w temperaturze 450 °C.



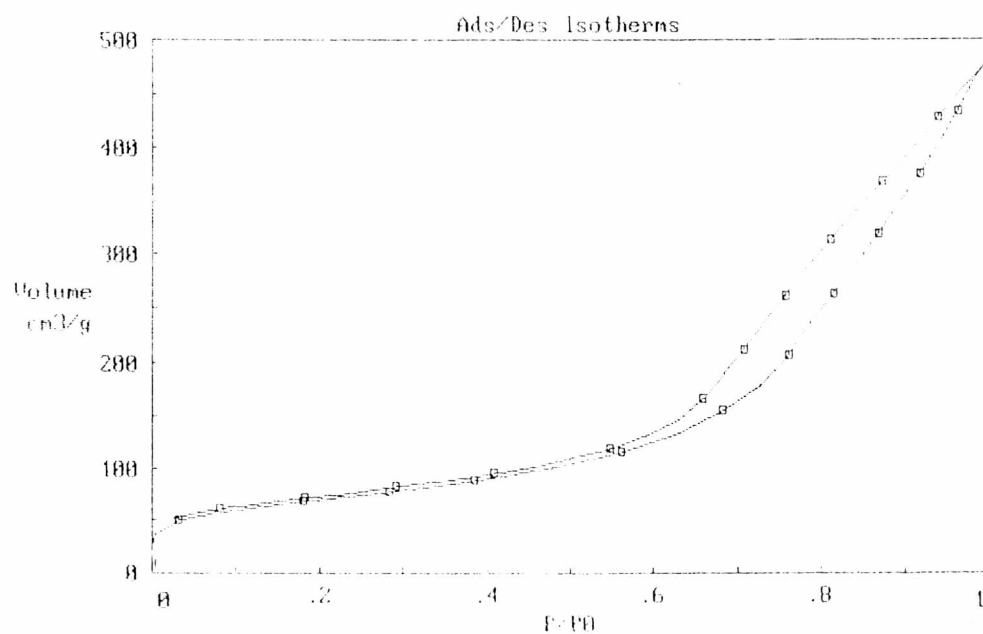
Rys. 28 Izoterma adsorpcji/desorpcji azotu na nośniku 20N kalcynowanym w temperaturze 450 °C.



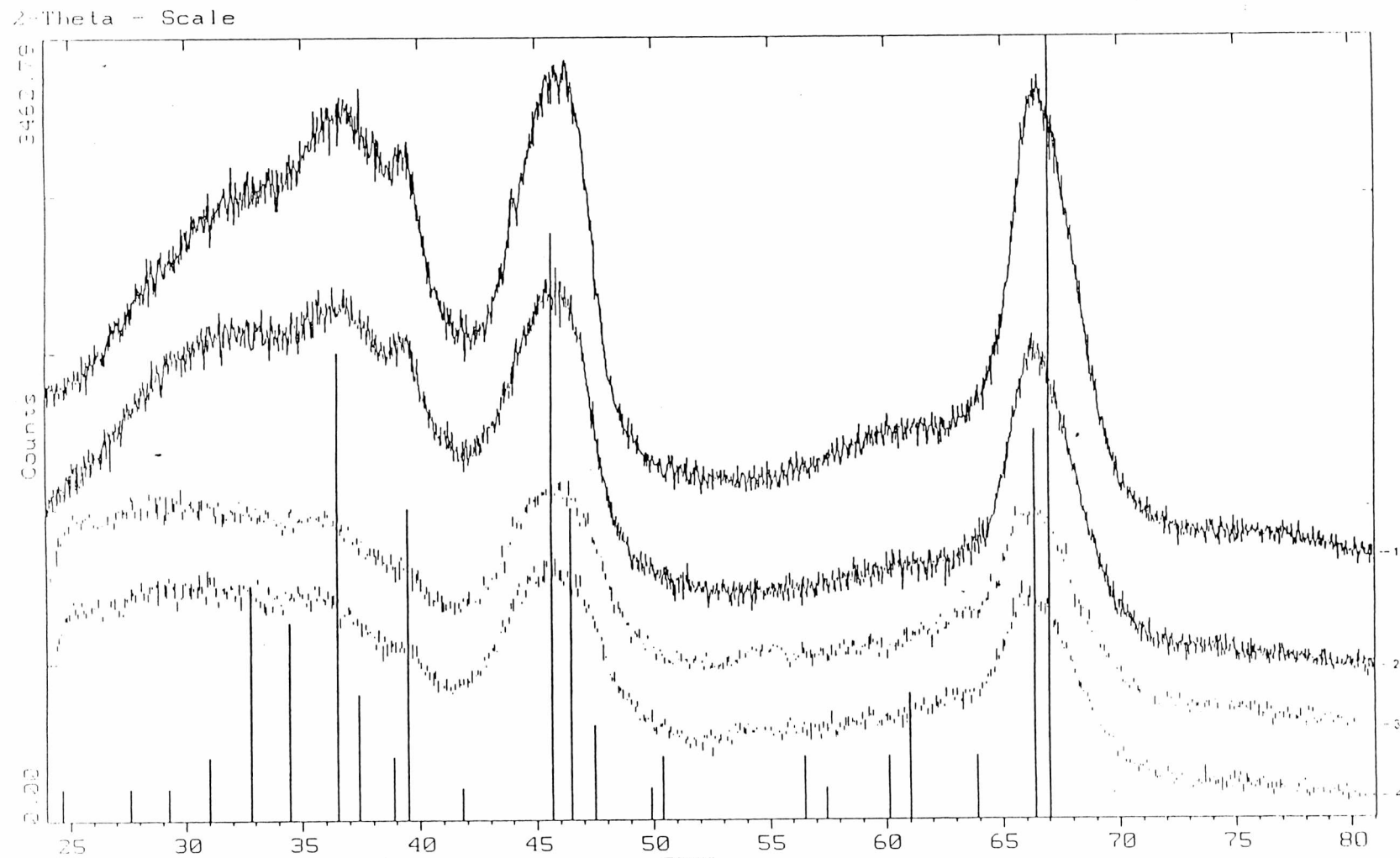
Rys. 29 Izoterma adsorpcji/desorpcji azotu na nośniku 50N kalcynowanym w temperaturze 450 °C.



Rys. 30 Izoterma adsorpcji/desorpcji azotu na nośniku 0N kalcynowanym w temperaturze 650 °C.



Rys. 31 Izoterma adsorpcji/desorpcji azotu na nośniku 50N kalcynowanym w temperaturze 650 °C.



Rys. 32 Dyfraktogram nośników kalcynowanych w temperaturze 450 °C; 1 - 0N, 2 - 5N, 3 - 20N; 4 - 20N po kalcynacji w próżni w temperaturze 400 °C.

2.2.4. Analiza termiczna nośników

Na podstawie wyników zmian struktury porowatej analizie termicznej poddano nośniki zawierające 5 i 50 %mas. TiO_2 (nośnik 5N i 50N). Otrzymane wyniki porównano z wynikami DTA i TGA wodorotlenku glinowego. Wyniki termicznej analizy różnicowej (DTA) i termogravimetrycznej analizy różnicowej (TGA) oraz rentgenogramy próbek kalcynowanych w temperaturach położenia pików na krzywej DTA przedstawiono na **rysunkach 33 - 41**.

Na krzywej DTA nośnika 0N występują są trzy piki endotermiczne. Pierwszy z pików, którego minimum przypada w temperaturze 100 °C i któremu towarzyszy ubytek masy około 6 % związany jest z usunięciem wilgoci przemijającej (**rys. 33, 34**). Następny rozległy pik endotermiczny, którego minimum przypada w temperaturze 388 °C i któremu towarzyszy ubytek masy 4,6 % odpowiada eliminacji grup hydroksylowych oraz procesowi krystalizacji fazy $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Na krzywej DTA nośnika 0N wyróżnić można również trzeci endotermiczny pik z minimum w temperaturze 656 °C. Jest on związany z bardzo nieznacznym ubytkiem masy i wynika z porządkowania struktury $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (**rys. 39**).

Według danych literaturowych produkty dehydroksylacji pokrywając powierzchnię ziaren warstewką nie przepuszczającą wody hamując proces dehydroksylacji z wnętrza ziaren; dalsza dehydroksylacja zachodzi dopiero w wyższej temperaturze [335]. Egzotermiczny pik powyżej temperatury 850 °C, któremu nie towarzyszy ubytek masy wskazuje na dalszą przemianę fazową tlenku glinowego.

Na krzywej DTA nośnika zawierającego 5 %mas. TiO_2 (nośnik 5N) (**rys. 35**) obecne są także trzy piki endotermiczne. Oprócz pików z minimum w temperaturze 104 °C, któremu towarzyszy ubytek masy w ilości 10,2 %, związanego z usunięciem wilgoci przemijającej występuje również niewielki pik z minimum w temperaturze 264 °C (**rys. 36**). Temu pikowi towarzyszy niewielki ubytek masy, około 1,6 %. Pik ten na krzywej DTA tlenku

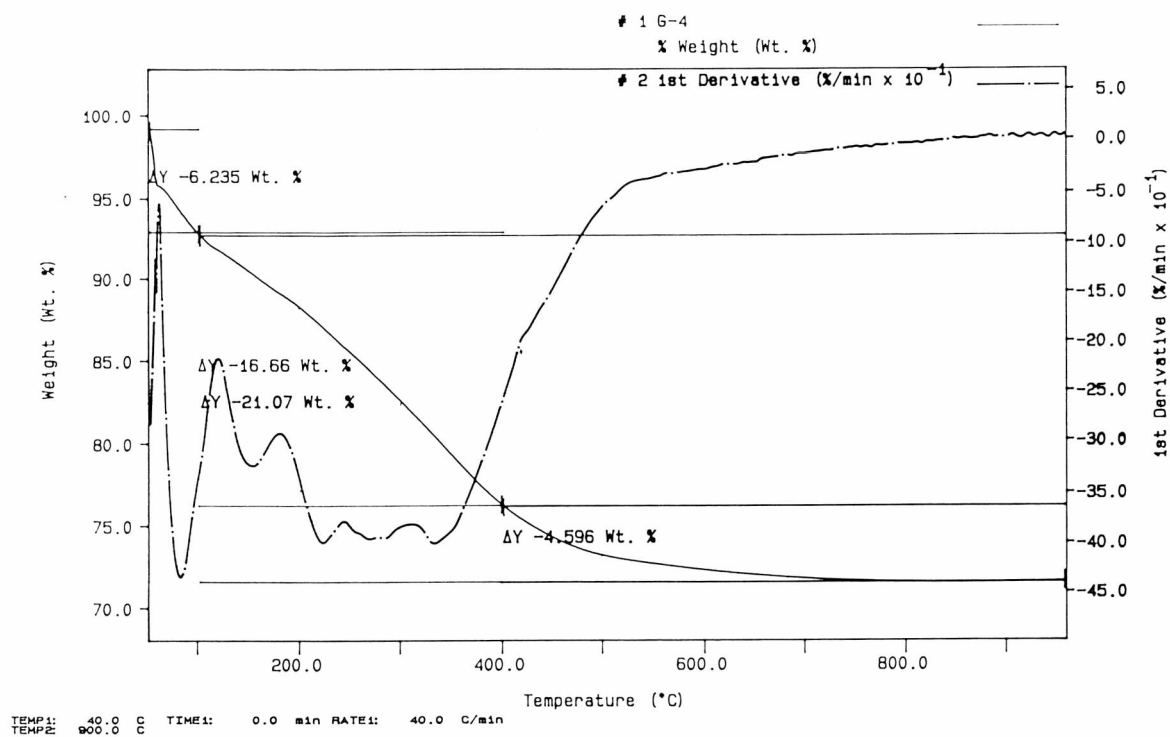
glinowego (nośnik 0N) jest tylko nieznacznie zaznaczony. Następny, średniej wielkości efekt endotermiczny w temperaturze około 20 stopni niższej aniżeli w przypadku nośnika 0N (minimum w temperaturze 368 °C) związany jest także z dehydroksylacją powierzchni oraz zapoczątkowaniem procesu krystalizacji fazy γ -Al₂O₃ z bemitu (rys. 40). W przypadku nośnika zawierającego 5 %mas. TiO₂ w temperaturach przekraczających 500 °C nie występują, w przeciwieństwie do tlenku glinowego, efekty termiczne związane z utratą masy. Rozległy endotermiczny pik w zakresie wyższych temperatur wskazuje na dalsze porządkowanie struktury.

W przypadku nośnika zawierającego 50 %mas. TiO₂ (nośnik 50N) (rys. 37 i 38) stwierdzono występowanie podobnych efektów termicznych jak w przypadku nośnika 5N. Zwiększeniu zawartości TiO₂ w nośniku towarzyszy występowanie piku endotermicznego (minimum w temperaturze 405 °C) związanego z krystalizacją anatazu oraz fazy γ -Al₂O₃ (rys. 41). Powierzchnie tego piku oraz piku z minimum w temperaturze 261 °C są mniejsze aniżeli w przypadku nośnika zawierającego 5 %mas. TiO₂ (nośnik 5N) co można tłumaczyć mniejszą zawartością tlenku glinowego w nośniku. Również w przypadku tego nośnika w temperaturze powyżej 500 °C stwierdza się efekt termiczny związany z porządkowaniem struktury.

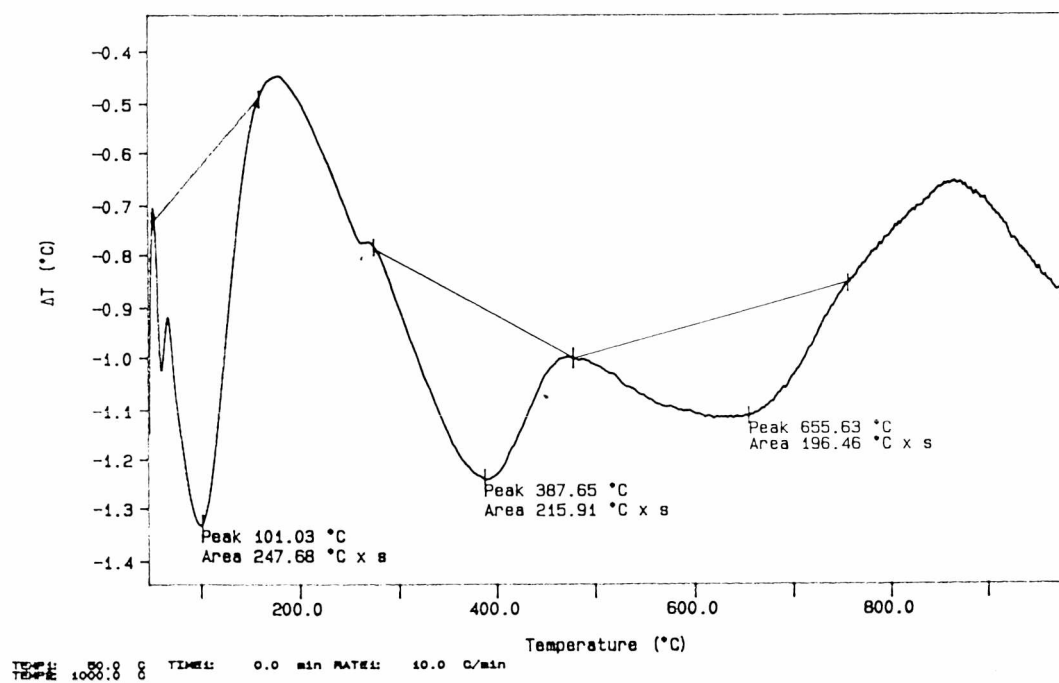
Zwiększenie zawartości tlenku tytanowego wpływa na zmniejszenie ubytku masy związanego z utratą grup hydroksylowych w zakresie temperatur 200 - 500 °C (tab. 31).

Tabela 31 Ubytek masy nośników określony na podstawie przebiegu termogravimetrycznej analizy różnicowej.

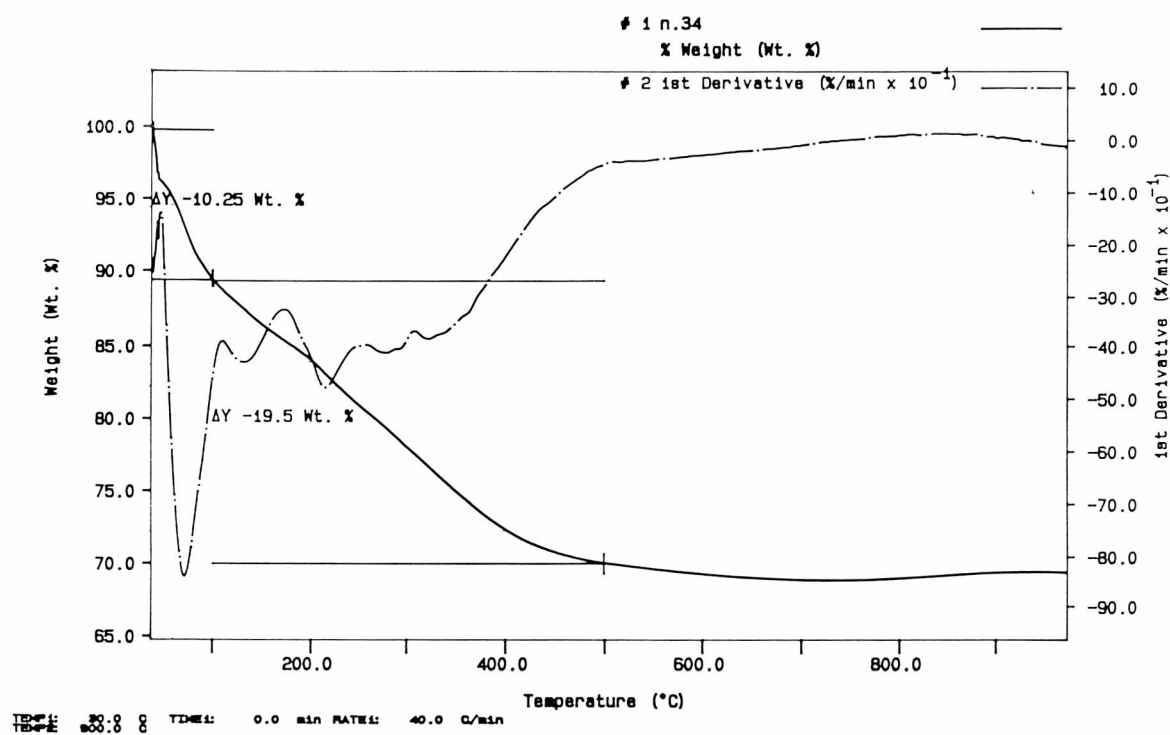
Nośnik	Ubytek masy w zakresie temperatur [%]		
	do 200[°C]	200 - 500[°C]	500 - 800[°C]
0N (Al ₂ O ₃)	11,9	14,8	1,6
5N (5 %mas. TiO ₂)	16,2	13,8	0
50N (50 %mas. TiO ₂)	16,9	9,5	0,7



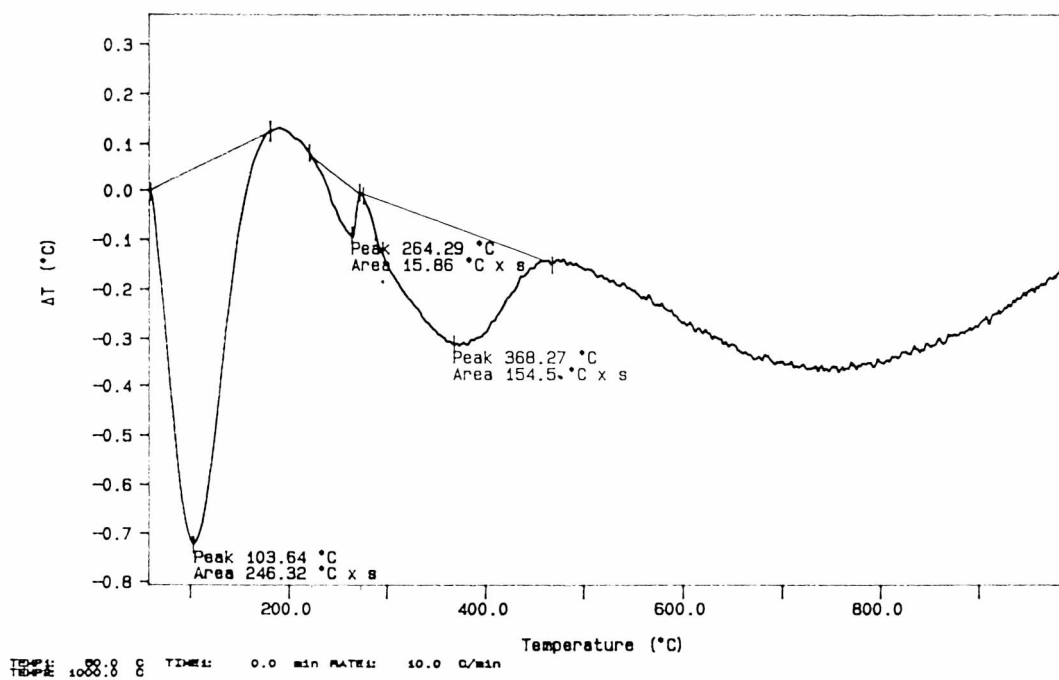
Rys. 33 Wykres TGA nośnika 0N.



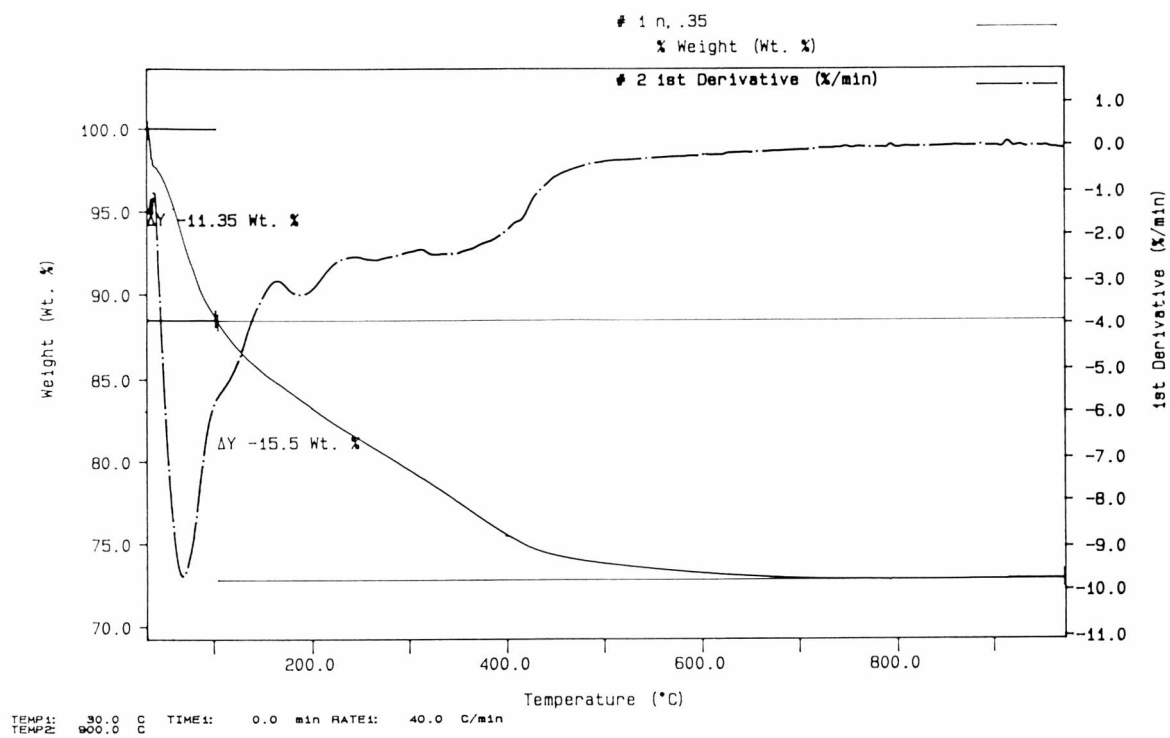
Rys. 34 Wykres DTA nośnika 0N.



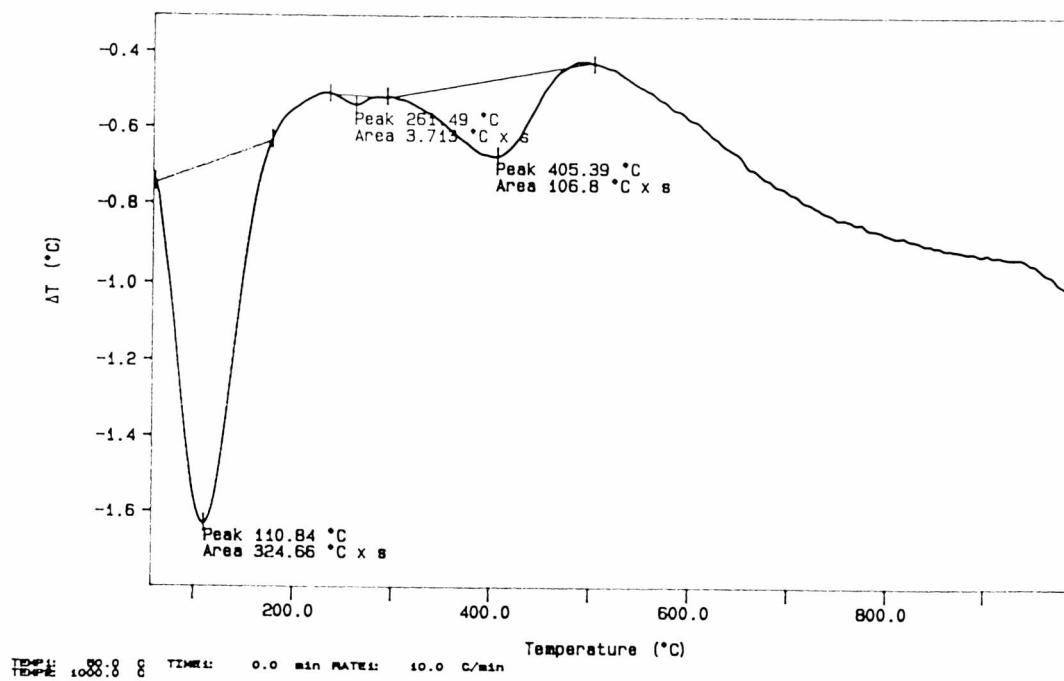
Rys. 35 Wykres TGA nośnika 5N.



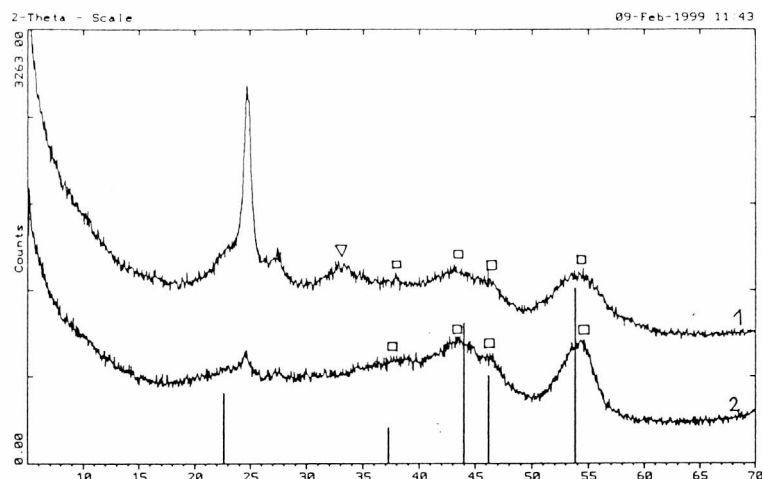
Rys. 36 Wykres DTA nośnika 5N.



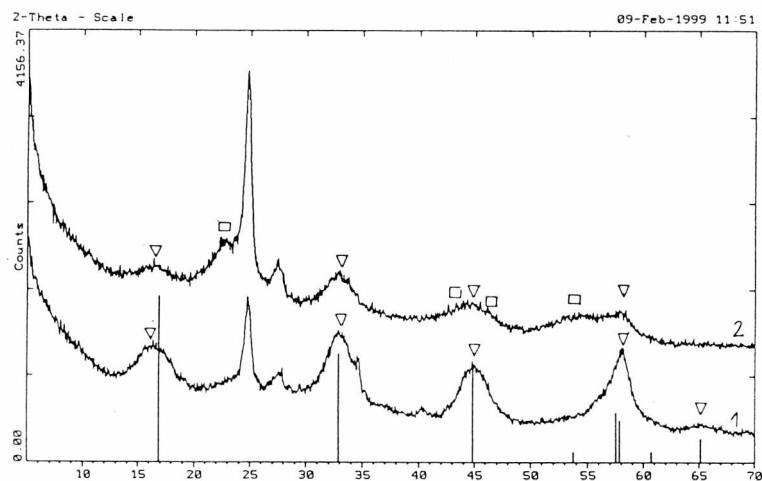
Rys. 37 Wykres TGA nośnika 50N.



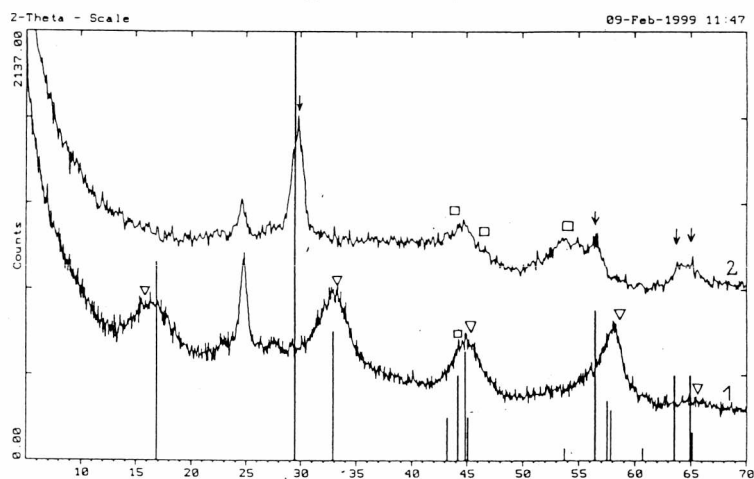
Rys. 38 Wykres DTA nośnika 50N.



Rys. 39 Rentgenogram nośnika 0N kalcynowanego w temperaturze 1 - 390 °C, 2 - 650 °C, gdzie: □ - γ - Al_2O_3 , ▽ - bemit.



Rys. 40 Rentgenogram nośnika 5N kalcynowanego w temperaturze 1 - 260 °C, 2 - 370 °C, gdzie: □ - γ - Al_2O_3 , ▽ - bemit.



Rys. 41 Rentgenogram nośnika 50N kalcynowanego w temperaturze 1 - 260 °C, 2 - 400 °C, gdzie: □ - γ - Al_2O_3 , ▽ - bemit, ↓ - anataz.

W przypadku obu nośników zawierających tlenek tytanowy nie obserwuje się piku egzotermicznego w temperaturze powyżej 850 °C co może świadczyć o tym, że w obecności TiO_2 przemiana fazowa tlenku glinu do wysokotemperaturowych jego odmian zachodzi w wyższych temperaturach.

2.3. Wpływ ilości tlenku tytanu na własności i teksturę nośników formowanych

Wyniki oznaczeń podstawowych własności nośników formowanych, kalcynowanych w temperaturze 450 °C przedstawiono w **tabeli 32**.

Tabela 32 Własności nośników formowanych.

Nośnik	Zawartość TiO_2 [%mas.]	Gęstość nasypowa [kg/dm^3]	Porowatość [dm^3/kg]
0N	0	0,58	0,67
5N	5	0,48	0,85
10N	10	0,48	0,75
20N	20	0,49	0,72
50N	50	0,48	0,70

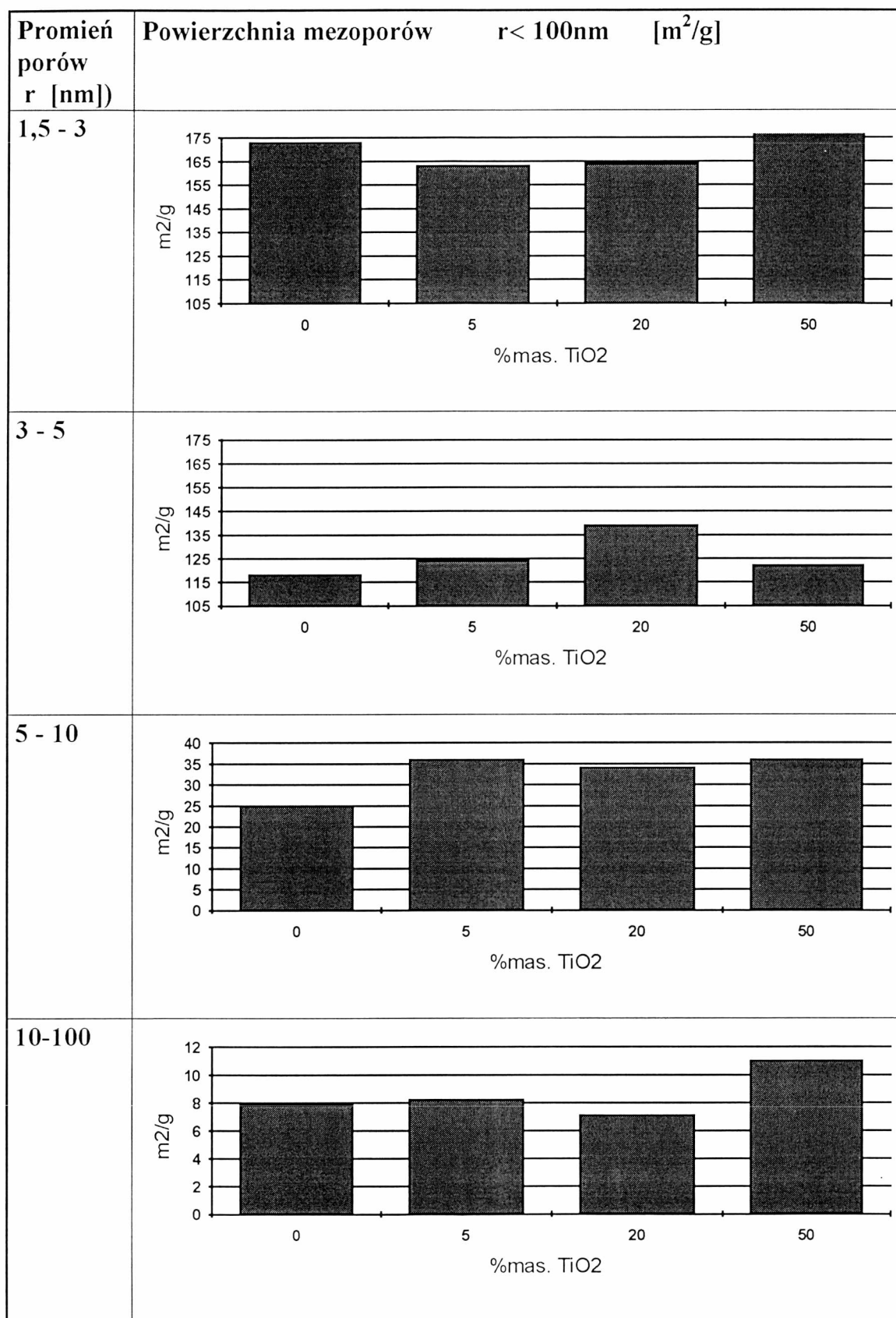
Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że podobnie jak w przypadku nośników w formie proszkowej (**tab. 28**) otrzymane układy binarne Al_2O_3 - TiO_2 charakteryzują się, w porównaniu do Al_2O_3 mniejszą gęstością nasypową oraz większą porowatością. Największą porowatością oraz najmniejszą gęstością nasypową charakteryzuje się nośnik zawierający 5 %mas. TiO_2 . Wraz ze zwiększeniem zawartości tlenku tytanowego do 20 %mas. porowatość nośników podobnie jak miało to miejsce w przypadku prób proszkowych zmniejsza się. Gęstość nasypowa i porowatość nośnika zawierającego 50 %mas. TiO_2 (nośnik 50N) są porównywalne z gęstością nasypową i porowatością nośnika zawierającego 20 %mas. TiO_2 (nośnik 20N). Teksturę badanych nośników określoną metodą sorpcji par benzenu przedstawiono w **tabeli 33** oraz na **rysunkach 42 i 43**. Nośniki binarne

zawierające od 5 do 50 %mas. TiO_2 charakteryzują się, w porównaniu z tlenkiem glinowym, nieco większą powierzchnią właściwą oraz objętością porów. Powierzchnia właściwa oraz objętość porów nośników binarnych zwiększa się nieznacznie ze zwiększeniem zawartości TiO_2 . Zwiększenie zawartości tlenku tytanowego w zakresie 5 - 50 %mas. nie ma wpływu na wielkość średniego i dominującego promienia porów. Średni promień porów nośników zawierających tlenek tytanowy oraz tlenku glinowego jest zbliżony i wynosi 3,7 - 4,0 nm.

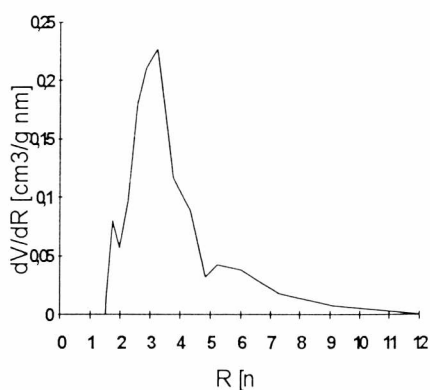
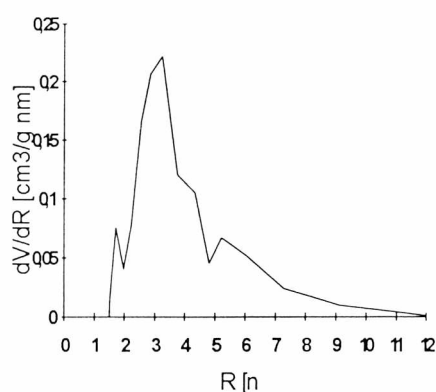
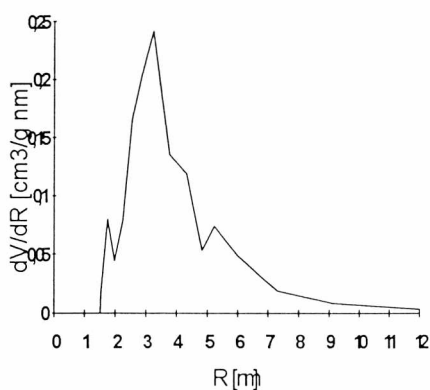
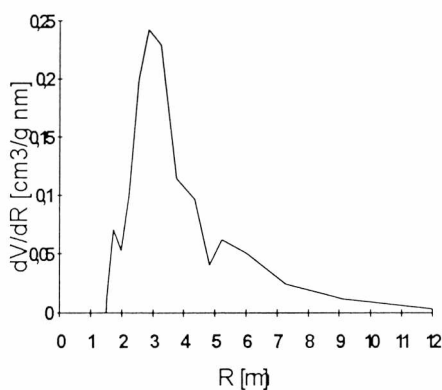
Tabela 33 Wyniki oznaczeń tekstury nośników w zakresie porów o promieniu 1,5 - 100 nm.

Własności	Zawartość TiO_2 [%mas.]			
	0	5	20	50
	Nośnik			
	0N	5N	20N	50N
Powierzchnia właściwa [m^2/g]	323	331	345	348
Objętość mezoporów: [dm^3/kg]	0,60	0,65	0,65	0,70
Objętość mezoporów o promieniu: [dm^3/kg]				
1,5 - 3 nm	0,20	0,18	0,18	0,21
3 - 5 nm	0,22	0,23	0,26	0,22
5 - 10 nm	0,08	0,12	0,11	0,12
10 - 100 nm	0,10	0,12	0,10	0,15
Średni promień mezoporów [nm]	3,7	3,8	3,8	4,0
Dominujący promień mezoporów [nm]	3,1	3,5	3,2	3,5

W przypadku otrzymanych nośników dominujący udział powierzchni właściwej przypada na pory o promieniu 1,5 - 3 nm ($165 - 175 \text{ m}^2/\text{g}$). W zakresie porów o promieniu 3 - 5 nm największą powierzchnią charakteryzuje się nośnik zawierający 20 %mas. TiO_2 (nośnik 20N). Pozostałe nośniki binarne charakteryzują się, w porównaniu z nośnikiem 20N nieco mniejszą powierzchnią porów o promieniach 3 - 5 nm, zbliżoną do tlenku glinowego. Wyniki oznaczeń sorpcyjnych wskazują, że skład chemiczny nośników nie ma wpływu na udział porów o promieniu 5 - 100 nm.

Rys. 42 Wpływ zawartości TiO₂ na strukturę porowatą nośników.

Wyniki rozkładu objętości porów badanych nośników w funkcji promienia porów wskazują, że obecność tlenku tytanowego ma niewielki wpływ na rozkład objętości porów badanych nośników (rys. 43).

nośnik 0N (Al_2O_3)nośnik 5N (5 %mas. TiO_2)nośnik 20N (20 %mas. TiO_2)nośnik 50N (50 %mas. TiO_2)

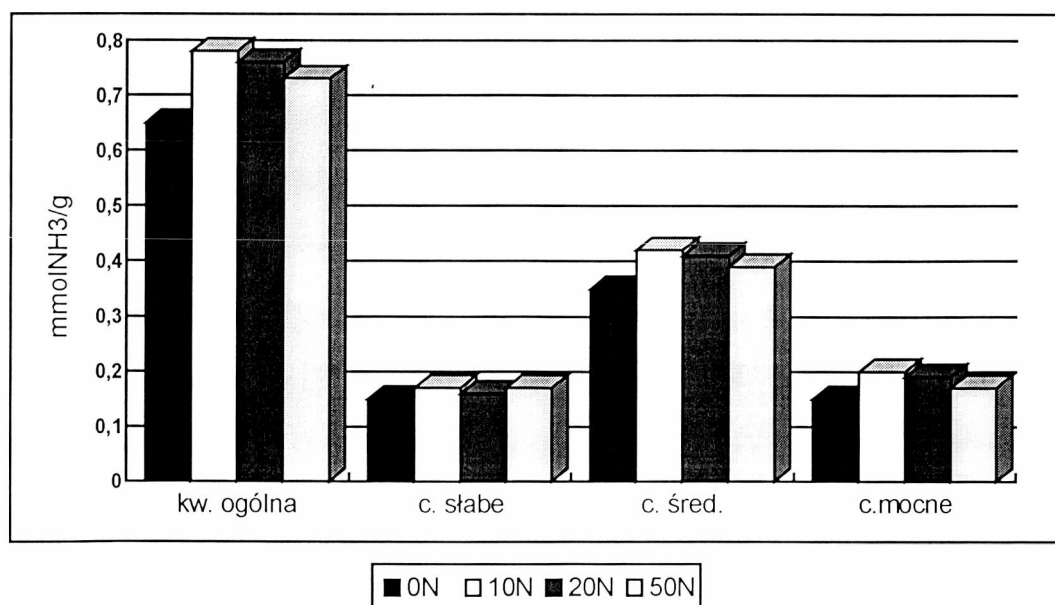
Rys. 43 Rozkład objętości porów badanych nośników.

Na wykresach rozkładu objętości porów nośników, bez względu na ich skład chemiczny obecne są trzy maksima przypadające na pory o promieniu 1,8, 3,2 i 5,2 nm (największe przy promieniu 3,2 nm). Obserwuje się, że wraz ze zwiększeniem zawartości TiO_2 powyżej 5 %mas. wzrasta udział porów o promieniu 3,2 nm. Dla wszystkich nośników zawierających tlenek tytanowy zwiększa się w porównaniu z nośnikiem 0N udział porów o promieniu 5,2 nm.

W celu określenia wpływu zawartości tytanu na właściwości kwasowe przeprowadzono oznaczenie kwasowości całkowitej nośników metodą programowanej termodesorpcji amoniaku (TPD_{NH_3}) oraz dla wybranych prób metodą chemisorpcji pirydyny.

Wyniki pomiarów kwasowości całkowitej nośników przedstawiono na **rysunku 44**, rozkład mocy kwasowej w **tabeli 34** oraz na **rysunku 45**. Zmiany charakteru kwasowego wynikające ze zmian składu chemicznego nośników formowanych (**tab. 34**) są analogiczne do opisanych dla nośników proszkowych (**tab. 30**). Porównanie kwasowości całkowitej nośnika Al_2O_3 i układów binarnych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ pozwala stwierdzić, że w rezultacie wprowadzenia tlenku tytanowego uzyskuje się nośniki o wyższej kwasowości całkowitej. Wyższa kwasowość nośników zawierających TiO_2 jest wynikiem zwiększenia kwasowości w zakresie centrów kwasowych średniej mocy i w niewielkim stopniu w zakresie mocnych centrów kwasowych. Nie stwierdzono wpływu ilości tytanu na kwasowość w zakresie słabych centrów kwasowych.

Na podstawie otrzymanych wyników można przyjąć, że zmiana zawartości tlenku tytanowego w nośnikach otrzymanych metodą współstrącania w zakresie 10 - 50 %mas. TiO_2 nie ma istotnego wpływu na ich kwasowość.



Rys. 44 Wpływ zawartości tlenku tytanu na kwasowość całkowitą oraz rozkład centrów kwasowych o różnej mocy.

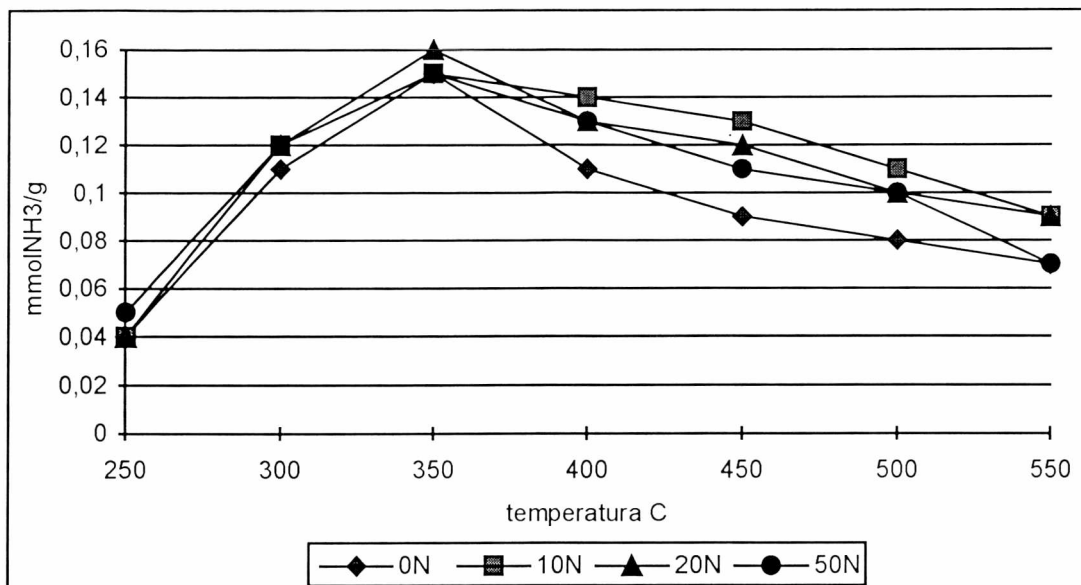
Tabela 34 Rozkład centrów kwasowych o różnej mocy wyznaczony na podstawie TPD_{NH₃}.

Nośnik	Zawartość TiO ₂ [%mas.]	Temperatura desorpcji amoniaku [°C]						
		250	300	350	400	450	500	550
		Zawartość centrów [mmol/g]						
0N	0	0,04	0,11	0,15	0,11	0,09	0,08	0,07
10N	10	0,04	0,12	0,15	0,14	0,13	0,11	0,09
20N	20	0,04	0,12	0,16	0,13	0,12	0,10	0,09
50N	50	0,05	0,12	0,15	0,13	0,11	0,10	0,07

Na podstawie przebiegu krzywych programowanej termoprogramowanej desorpcji amoniaku (**rys. 45**) można stwierdzić, że do temperatury 300 °C ilość amoniaku desorbowanego z powierzchni wszystkich nośników binarnych jest porównywalna.

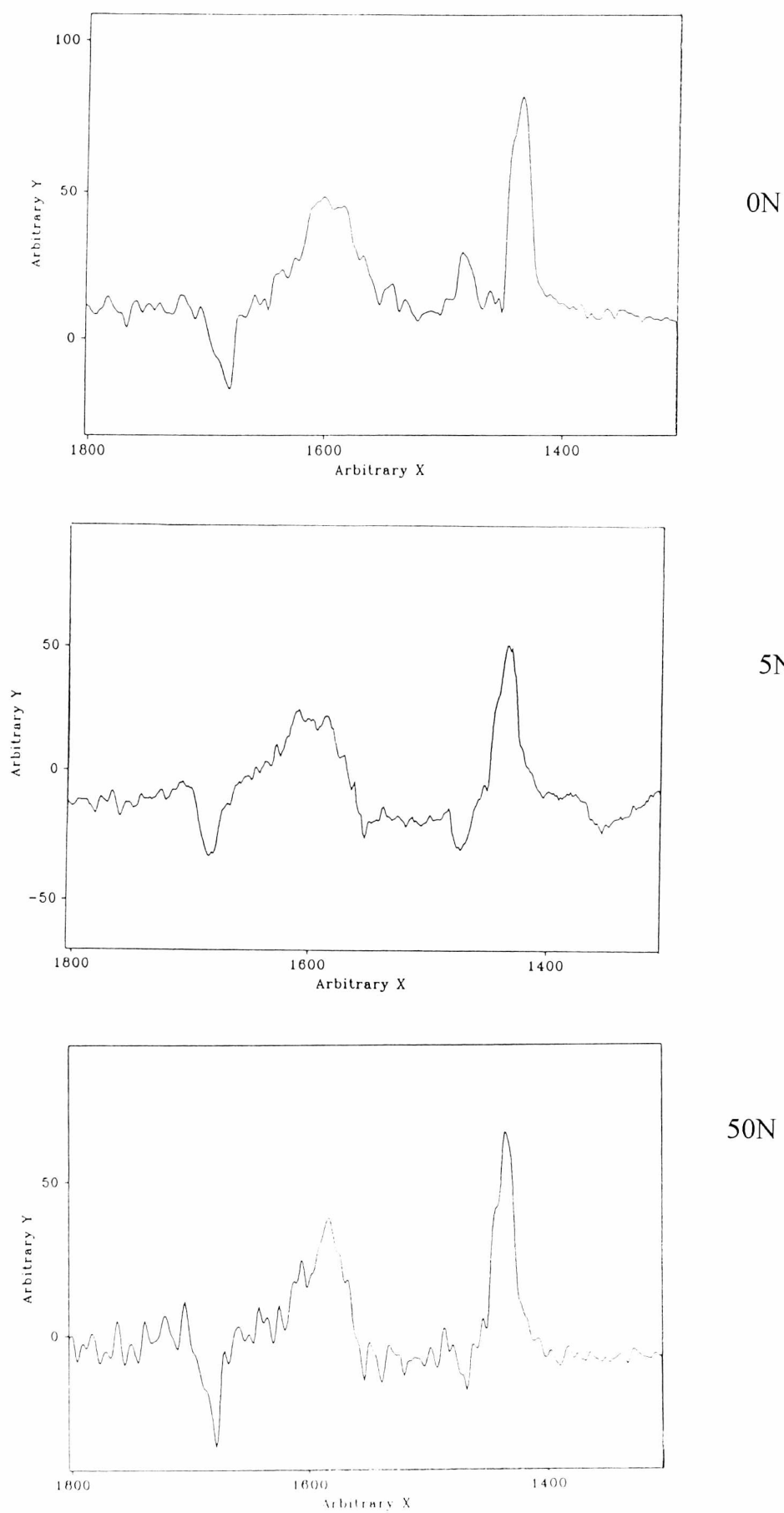
W przypadku wszystkich nośników największa ilość amoniaku jest desorbowana w temperaturze 350 °C. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że kwasowość w zakresie centrów desorbujących amoniak w temperaturze powyżej 350 °C jest najmniejsza dla tlenku glinowego (nośnik 0N). Ilość amoniaku desorbowanego w temperaturze 550 °C z powierzchni tego nośnika jest porównywalna do ilości desorbowanej z powierzchni nośnika zawierającego 50 %mas. TiO₂ (nośnik 50N).

Największą kwasowością w zakresie centrów kwasowych desorbujących amoniak w przedziale temperatur 350 - 500 °C charakteryzuje się nośnik zawierający 10 %mas. TiO₂ (nośnik 10N). Zmiany zawartości TiO₂ w przedziale 20 - 50 %mas. nie mają istotnego wpływu.



Rys. 45 Wpływ zawartości TiO_2 na krzywą rozkładu centrów kwasowych.

Na podstawie wyników oznaczeń chemisorpcji pirydyny dla tlenku glinowego oraz dla nośników binarnych (5N i 50N) stwierdzono, że nośniki te charakteryzują się nieznaczną kwasowością typu Brønsteda (rys. 46). Kwasowość Lewisa otrzymanych nośników jest zbliżona.



Rys. 46 Widmo IR pirydyny zaadsorbowanej na nośnikach 0N, 5N i 50N.

2.4. Wpływ zawartości tlenku tytanowego na własności fizykochemiczne katalizatorów molibdenowo-niklowych

Przedmiotem badań były katalizatory zawierające 16 % mas. MoO_3 i 3% mas. NiO . Sposób preparatyki katalizatorów przedstawiono w punkcie 1.4.2.

2.4.1. Tekstura katalizatorów molibdenowo-niklowych

Porównanie własności fizykochemicznych (tab. 35) wskazuje, że podobnie jak miało to miejsce w przypadku nośników, katalizatory zawierające tlenek tytanowy charakteryzują się w porównaniu do katalizatora $\text{MoNi/Al}_2\text{O}_3$ niższymi wartościami gęstości nasypowej i nieco większą porowatością.

Tabela 35 Własności fizykochemiczne katalizatorów niklowo-molibdenowych.

Katalizator	Zawartość TiO_2 [%mas.]	Gęstość nasypowa [kg/dm^3]	Porowatość [dm^3/kg]
0K	0	0,68	0,47
5K	5	0,48	0,52
10K	10	0,58	0,58
20K	20	0,57	0,51
50K	50	0,58	0,61

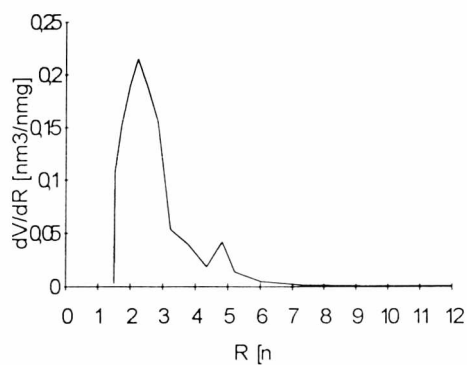
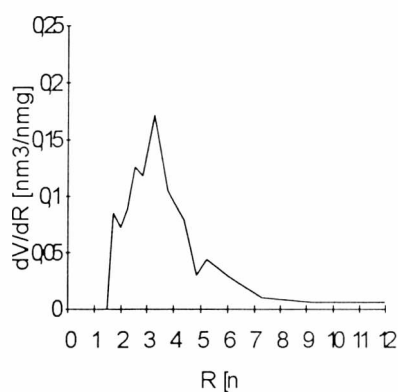
Wyniki oznaczeń tekstury (tab. 36) wskazują, że powierzchnia właściwa badanych katalizatorów, bez względu na ich skład chemiczny, jest zbliżona. Objętość, dominujący i średni promień mezoporów katalizatorów otrzymanych z zastosowaniem binarnych nośników są większe aniżeli w przypadku katalizatora $\text{MoNi/Al}_2\text{O}_3$ (kat. 0K). Największe różnice występują między katalizatorem $\text{MoNi/Al}_2\text{O}_3$, a katalizatorem $\text{MoNi/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ przy zawartości 5 i 50 %mas. TiO_2 . Zmiany zawartości tlenku tytanowego w zakresie

10 - 20 %mas. TiO_2 nie mają istotnego wpływu na wartość omawianych parametrów strukturalnych.

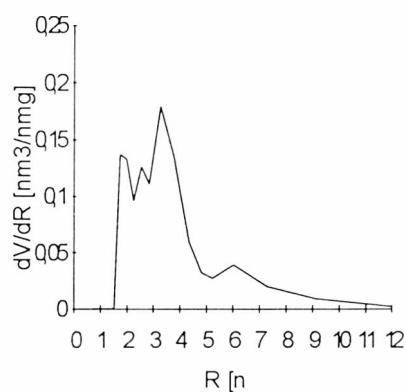
Tabela 36 Wyniki oznaczeń tekstury katalizatorów w zakresie porów o promieniach 1,5 - 100 nm (sorpccja benzenu).

Własności	Katalizator				
	0K	5K	10K	20K	50K
Powierzchnia właściwa [m ² /g]	289	286	291	290	293
Objętość mezoporów [dm ³ /kg]	0,46	0,58	0,54	0,57	0,63
Objętość mezoporów o promieniu [dm ³ /kg]					
1,5 - 3 nm	0,24	0,15	0,17	0,18	0,18
3 - 5 nm	0,14	0,23	0,21	0,18	0,16
5 - 10 nm	0,04	0,08	0,08	0,09	0,11
10 - 100nm	0,04	0,12	0,08	0,12	0,18
Średni promień mezoporów [nm]	3,3	4,0	3,7	3,9	4,3
Dominujący promień porów [nm]	2,0	3,8	2,9	3,4	4,3

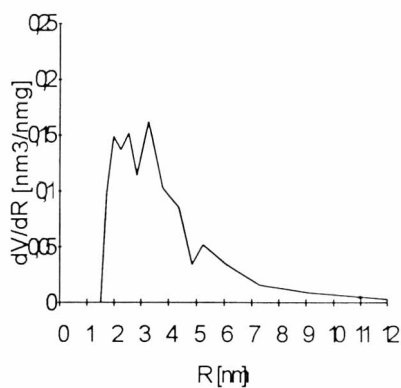
Dla katalizatora nie zawierającego TiO_2 charakterystyczne jest występowanie dwóch maksimów na krzywej rozkładu objętości porów jako funkcji promienia; pierwszego dla porów o promieniu 2,1 nm, drugiego dla porów o promieniu 4,8 nm (rys. 47). Wprowadzenie tlenku tytanowego prowadzi do uzyskania katalizatorów charakteryzujących się nieznacznym udziałem porów o promieniu powyżej 6 nm. Wyniki rozkładu objętości porów wskazują, że zmiany zawartości tlenku tytanowego mają wpływ na rozkład objętości porów o promieniu poniżej 4,8 nm. Rezultatem zastosowania binarnych nośników jest zanik monomodalnego rozkładu objętości porów o promieniu do 4,8 nm. Wraz ze zwiększeniem zawartości tytanu obserwuje się zwiększenie udziału porów o promieniu poniżej 2,2 nm. Dla katalizatorów zawierających 5 - 10 %mas. TiO_2 maksimum objętości przypada na pory o promieniu 3,2 nm. Wraz ze zwiększeniem zawartości TiO_2 do 20 %mas. udział porów w tym zakresie zmniejsza się i nie ulega dalszym zmianom wraz ze zwiększeniem zawartości TiO_2 do 50 %mas. (kat. 50K).

katalizator 0K (nośnik Al_2O_3)

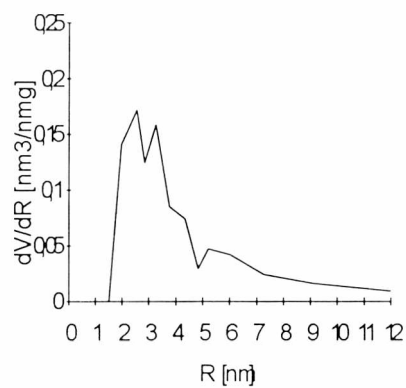
katalizator 5K



katalizator 10K



katalizator 20K

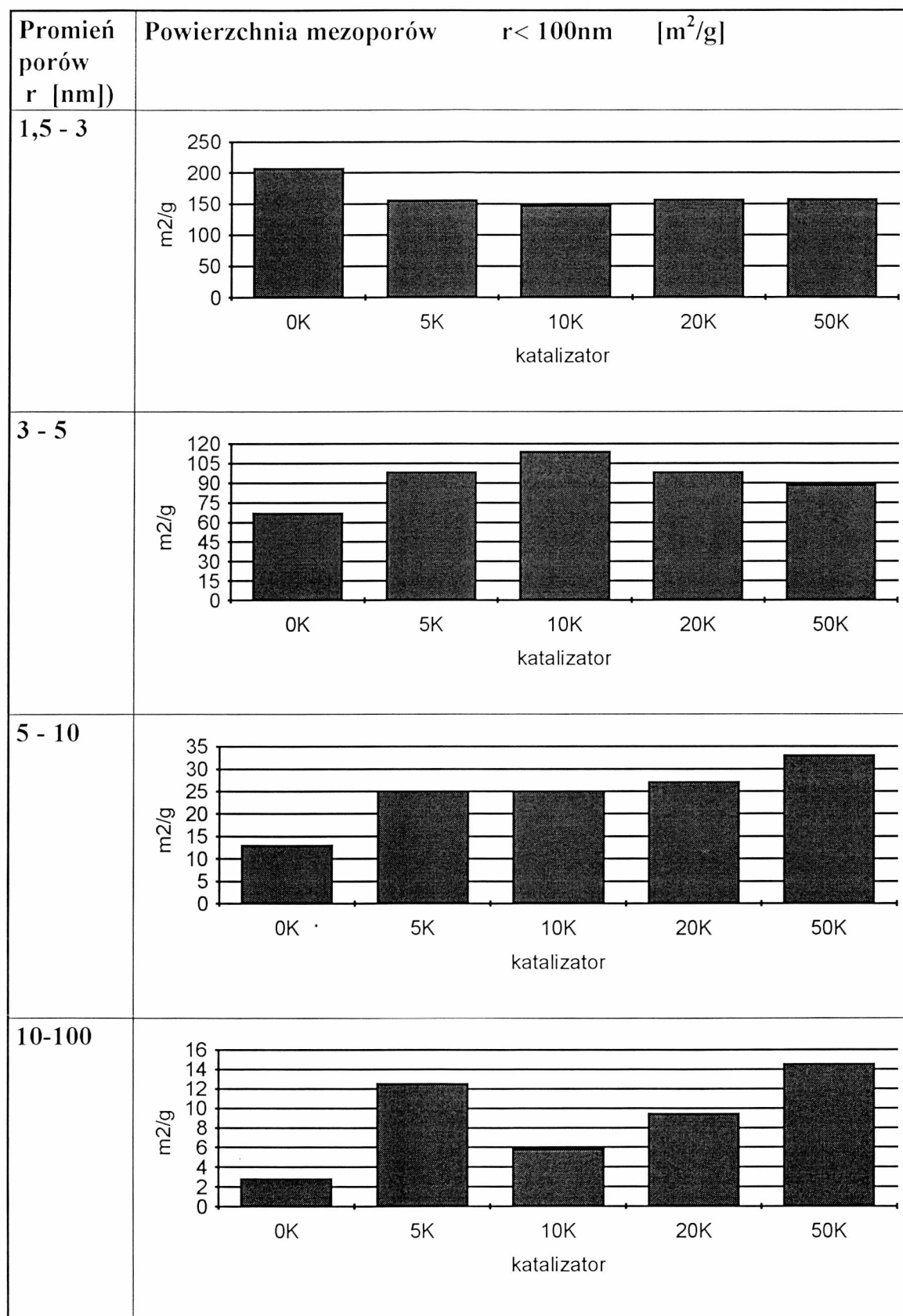


katalizator 50K

Rys. 47 Rozkład objętości porów badanych katalizatorów.

Wyniki rozkładu powierzchni właściwej (rys. 48) wskazują, że katalizatory zawierające tytan charakteryzują się, w porównaniu z katalizatorem $\text{MoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (kat. 0K) większą powierzchnią porów o

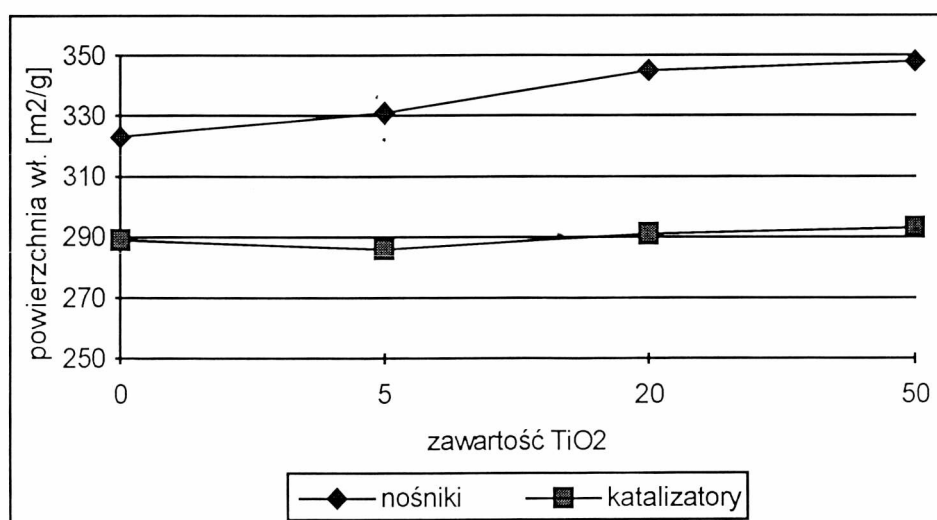
promieniach 3 - 100 nm oraz znacznie mniejszą powierzchnią w zakresie porów o promieniu 1,5 - 3 nm.



Rys. 48 Wpływ zawartości TiO_2 na strukturę porowatą katalizatorów.

Wyniki oznaczeń sorpcyjnych wskazują, że wpływ zawartości tlenku tytanowego na udział powierzchni porów o promieniu 3 - 5 nm jest większy aniżeli udział powierzchni w zakresie porów o promieniu 1,5 - 3 nm. Inny jest też charakter zmian powierzchni w zakresie porów o promieniu 1,5 - 3 nm i 3 - 5 nm w zależności od zawartości TiO_2 . Powierzchnia porów w zakresie 3 - 5 nm maleje wraz ze zwiększeniem zawartości TiO_2 w nośniku. Podczas gdy w przypadku porów o promieniu 1,5 - 3 nm zwiększenie powierzchni obserwuje się tylko w zakresie zmian zawartości TiO_2 w przedziale 5 do 10 %mas. Katalizatory zawierające TiO_2 charakteryzują się także zwiększoną powierzchnią w zakresie porów o promieniu 5 - 10 nm oraz 10 - 100 nm.

Porównanie wpływu tytanu na powierzchnię właściwą nośników i katalizatorów przedstawiono na **rysunku 49**. Otrzymane zależności wskazują, że wpływ tlenku tytanowego na zmiany wielkości powierzchni właściwej katalizatorów jest większy aniżeli nośników. Przy zawartości 5 %mas. TiO_2 różnica między powierzchnią właściwą nośnika i katalizatora jest mniejsza aniżeli przy zawartości 20 i 50 %mas. TiO_2 . Najmniejsze różnice ($35 \text{ m}^2/\text{g}$) stwierdzono w przypadku próbek 0N i 0K.



Rys. 49 Wpływ zawartości TiO_2 na powierzchnię nośników i katalizatorów w zakresie mezoporów.

2.4.2. Sorpcja pary wodnej i dwutlenku węgla na katalizatorach molibdenowo - niklowych

Kształt izoterm adsorpcji-desorpcji pary wodnej badanych katalizatorów jest zbliżony. Przykładowy ich przebieg dla katalizatorów 0K, 20K i 50K przedstawiono na **rysunku 50**.

Kształt izoterm adsorpcji pozwala zaliczyć je do typu II według klasyfikacji Brunauera [331], który odzwierciedla adsorpcję fizyczną i wiąże się z powstaniem wielomolekularnej warstwy adsorpcyjnej. Maksimum adsorpcji osiągnięte zostało przy ciśnieniu mniejszym od ciśnienia pary nasyconej. Uważa się, że taki kształt izoterm odzwierciedla zjawiska kondensacji kapilarnej. Izotermy adsorpcji-desorpcji pary wodnej mają pętle histerezy będące kombinacją typu A i E według klasyfikacji De Boera [332]. Świadczy to o niejednorodności struktury kapilarnej i występowaniu porów obustronnie otwartych o kształcie regularnych i nieregularnych walców i graniastosłupów oraz porów o kształcie kałamarza.

Wszystkie izotermy pary wodnej mają nieodwracalne pętle histerezy aż do małych ciśnień względnych, co można wytłumaczyć chemisorpcją pary wodnej, która z badanymi układami może tworzyć związki kompleksowe [338].

Ilość centrów aktywnych na gram katalizatora obliczono z równania BET przy założeniu, że na jednym centrum sorbuje się jedna cząsteczka H_2O . Dla badanych katalizatorów udział centrów aktywnych sorbujących wodę był porównywalny i wynosił $17,5 \cdot 10^{20} /g$ - $18,3 \cdot 10^{20} /g$ (**tab. 37**).

Ilość zaadsorbowanej pary wodnej pozostaje w związku z ilością grup polarnych będących centrami sorpcji dla cząsteczek wody na powierzchni katalizatora. Przy założeniu, że powierzchnia całkowita jest sumą powierzchni mezoporów wyznaczoną metodą sorpcji benzenu i mikroporów wyznaczoną metodą sorpcji CO_2 możemy stwierdzić, że katalizatory otrzymane na

nośnikach binarnych charakteryzują się większą polarnością aniżeli katalizator na tlenku glinowym (tab. 37).

Sorpcja dwutlenku węgla na jednostkę powierzchni katalizatorów odzwierciedla udział centrów typu α i jest miarą ich zasadowości. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że wprowadzenie tlenku tytanowego prowadzi do zmniejszenia liczby centrów na powierzchni katalizatorów. W przypadku nośników proszkowych, na podstawie miareczkowania w środowisku niewodnym również stwierdzono niewielkie zmniejszenie zasadowości (tab. 30). Przykładowy przebieg izoterm adsorpcji CO₂ przedstawiono na rysunku 51.

Ilość centrów dla katalizatora 0K wynosi $7,4 \cdot 10^{20}$ centrów/g podczas gdy dla katalizatorów 20K i 50K odpowiednio $4,3 \cdot 10^{20}$ i $5,3 \cdot 10^{20}$ centrów/g (tab. 38).

Tabela 37 Sorpcja pary wodnej na katalizatorach.

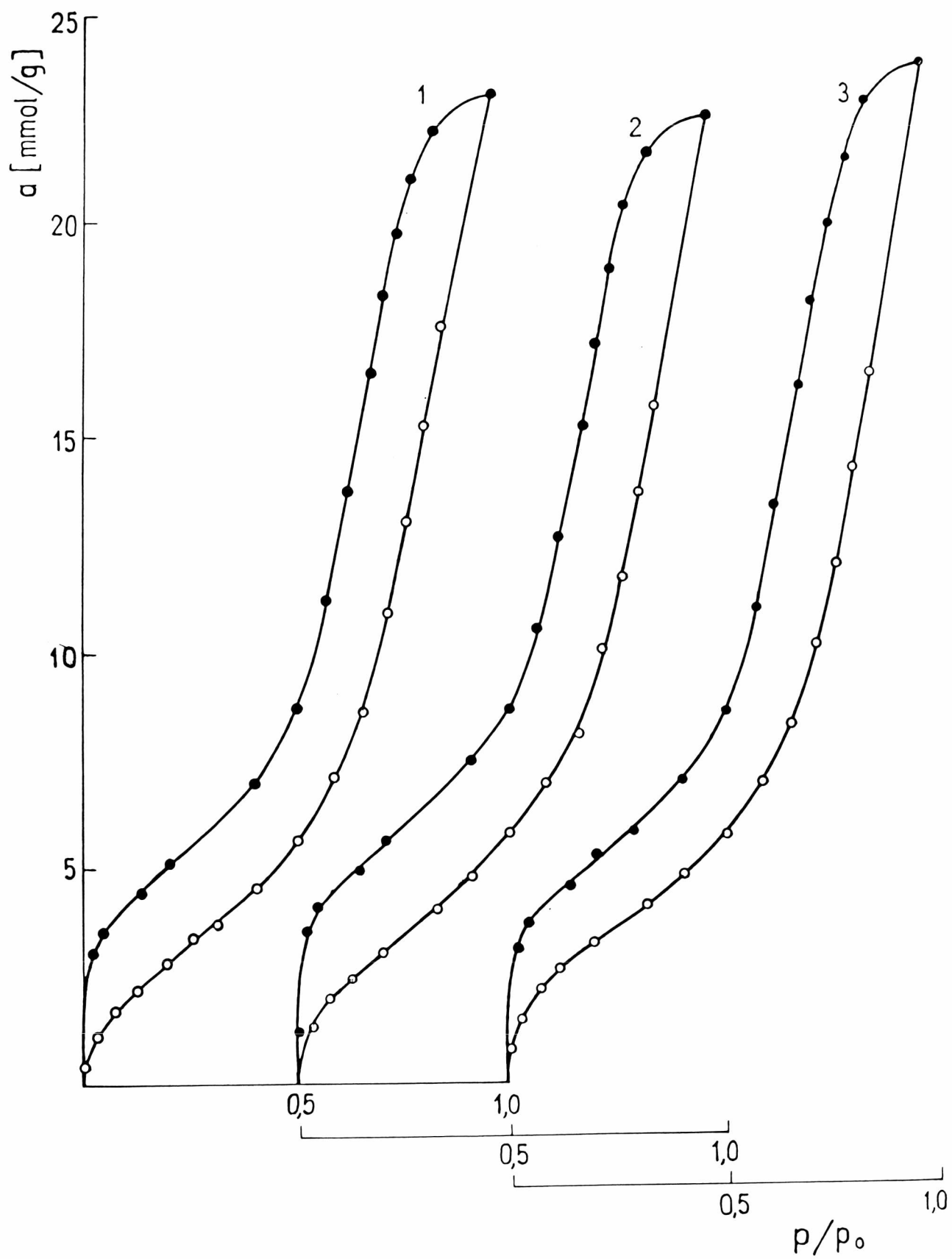
Katalizator	Zawartość TiO ₂ [%mas.]	Powierzchnia porów* [m ² /g]	Liczba centrów aktywnych	
			N _{H2O} /g	N _{H2O} /m ² *
0K	0	424	$18,1 \cdot 10^{20}$	$4,2 \cdot 10^{18}$
20K	20	370	$17,5 \cdot 10^{20}$	$4,7 \cdot 10^{18}$
50K	50	391	$18,3 \cdot 10^{20}$	$4,7 \cdot 10^{18}$

* powierzchnia mezo- i mikroporów oznaczona metodą sorpcji benzenu i CO₂

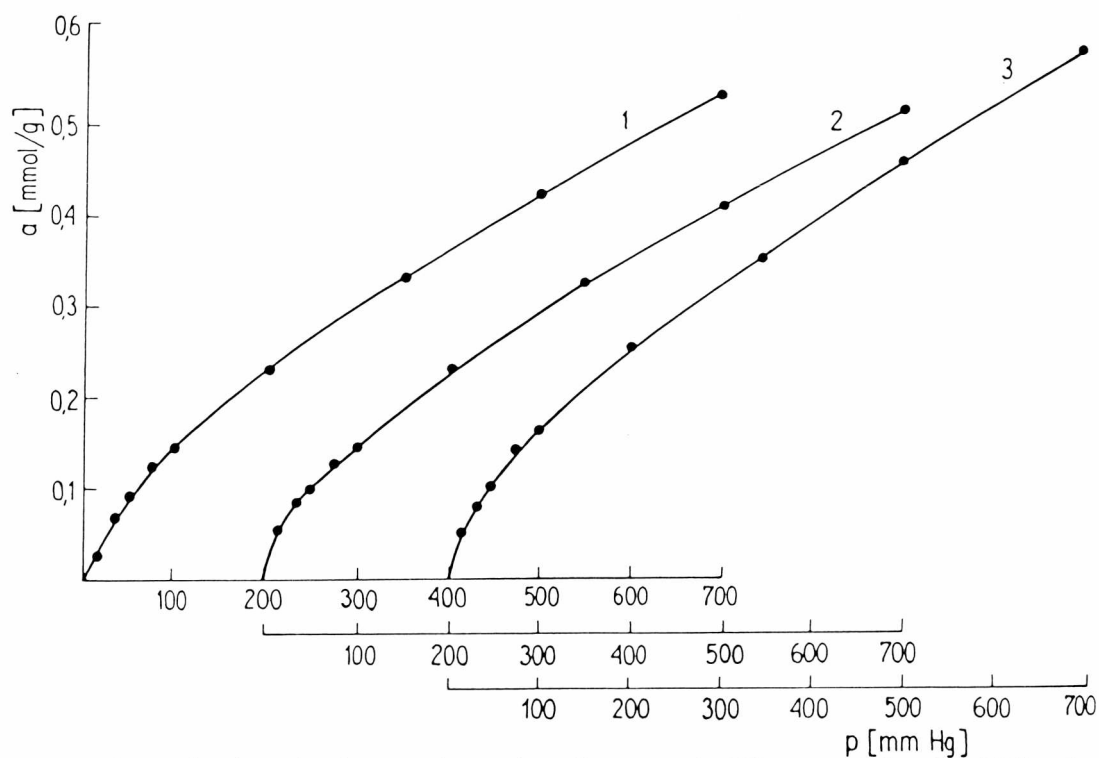
Tabela 38 Sorpcja dwutlenku węgla na katalizatorach.

Katalizator	Zawartość TiO ₂ [%mas.]	Powierzchnia porów* [m ² /g]	Liczba centrów aktywnych	
			N _{CO2} /g	N _{CO2} /m ² *
0K	0	424	$7,4 \cdot 10^{20}$	$2,6 \cdot 10^{18}$
20K	20	370	$4,3 \cdot 10^{20}$	$1,5 \cdot 10^{18}$
50K	50	391	$5,3 \cdot 10^{20}$	$1,8 \cdot 10^{18}$

* powierzchnia mezo- i mikroporów oznaczona metodą sorpcji benzenu i CO₂



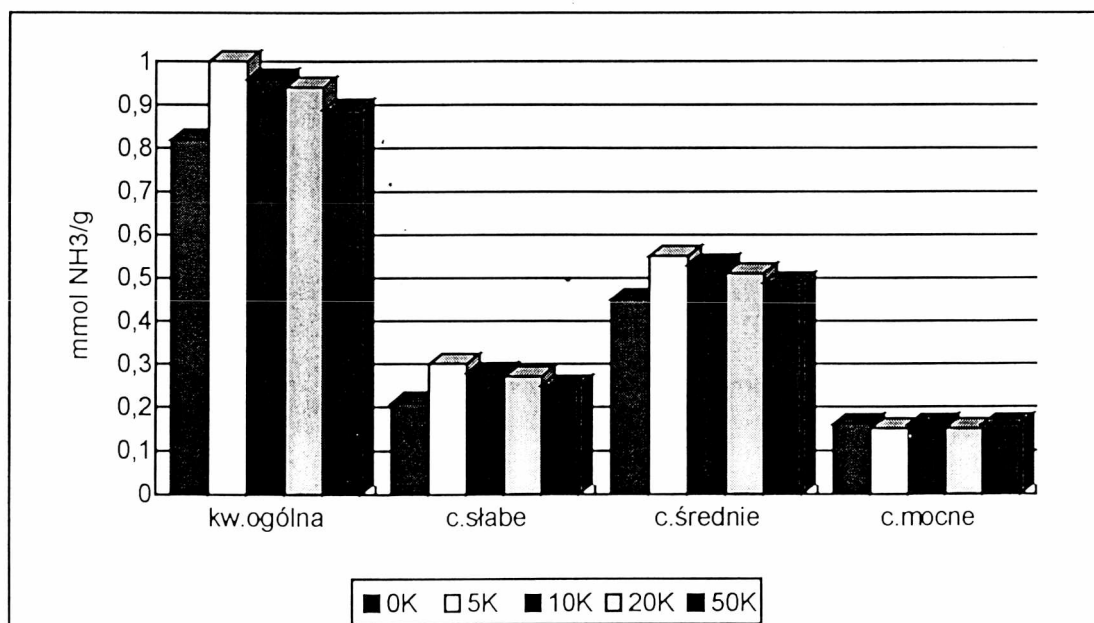
Rys. 50 Sorpcja pary wodnej na katalizatorach 0K - 1, 20K - 2 i 50K - 3.



Rys. 51 Sorpcja dwutlenku węgla na katalizatorach 0K - 1, 20K - 2, 50K - 3.

2.4.3. Kwasowość katalizatorów

Wyniki kwasowości całkowitej oraz zawartość słabych, średnich i mocnych centrów kwasowych otrzymane na podstawie krzywej desorpcji amoniaku przedstawiono na rysunku 52.



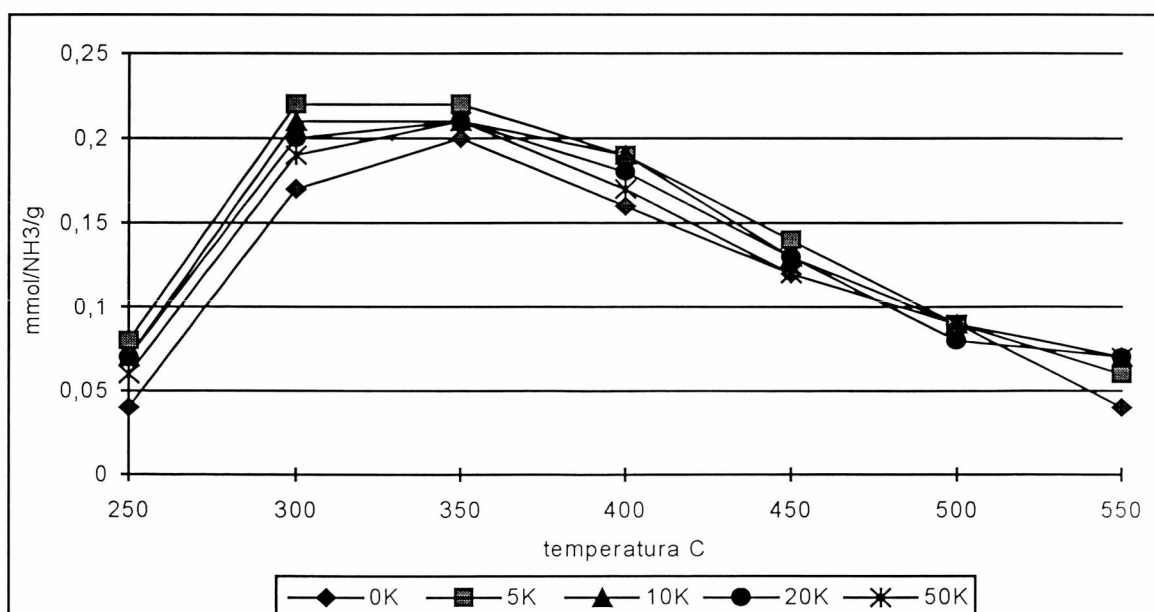
Rys. 52 Wpływ zawartości tlenku tytanu w nośnikach na kwasowość katalizatorów.

Katalizatory zawierające tytan charakteryzują się, w porównaniu z katalizatorem $\text{MoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$, większą kwasowością całkowitą. Różnice w kwasowości katalizatorów $\text{MoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{MoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ są rezultatem większej kwasowości w zakresie słabych i średnich centrów kwasowych.

Rozkład centrów kwasowych o różnej mocy przedstawiono w tabeli 39 oraz na rysunku 53. Kształt krzywych obrazujących desorpcję amoniaku w zależności od temperatury jest dla badanych katalizatorów podobny. Uzyskane wyniki wskazują, że w przypadku katalizatorów zawierających tlenek tytanowy obserwuje się zanik charakterystycznego dla katalizatora $\text{MoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ maksimum kwasowości występującego w temperaturze 350 °C.

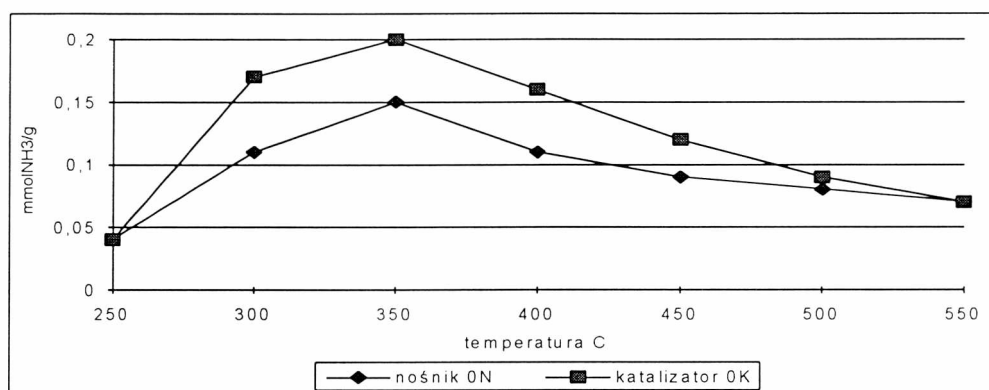
Tabela 39 Rozkład centrów kwasowych o różnej mocy wyznaczony na podstawie TPD_{NH_3} .

Katalizator	Temperatura desorpcji amoniaku [°C]						
	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C
	Zawartość centrów [mmol/g]						
0K	0,04	0,17	0,20	0,16	0,12	0,09	0,04
5K	0,08	0,22	0,22	0,19	0,14	0,09	0,06
10K	0,07	0,21	0,21	0,19	0,13	0,09	0,07
20K	0,07	0,20	0,21	0,18	0,13	0,08	0,07
50K	0,06	0,19	0,21	0,17	0,12	0,09	0,07

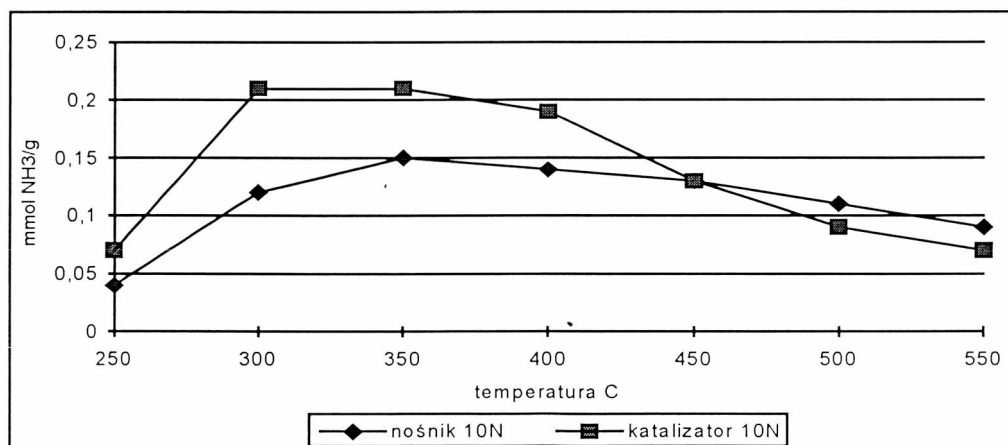


Rys. 53 Wpływ zawartości tytanu na rozkład centrów kwasowych katalizatorów.

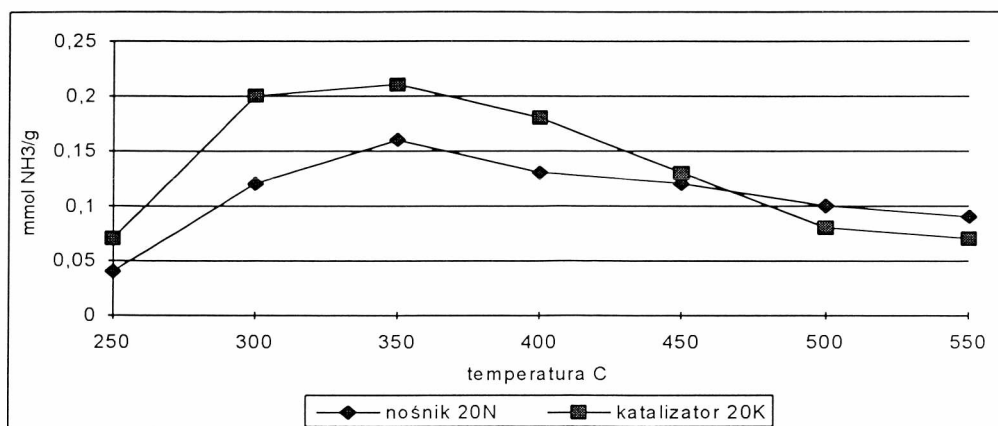
Porównanie rozkładu mocy kwasowej nośników i katalizatorów otrzymanych na tych nośnikach przedstawiono na rys. 54-57. Analiza otrzymanych wyników pozwala na stwierdzenie, że bez względu na skład chemiczny nośników wprowadzenie molibdenu i niklu powoduje zwiększenie kwasowości. Różnice w kwasowości katalizatorów i nośników zanikają w zakresie centrów kwasowych desorbujących amoniak w temperaturze 450 °C, to jest w zakresie silnych centrów kwasowych.



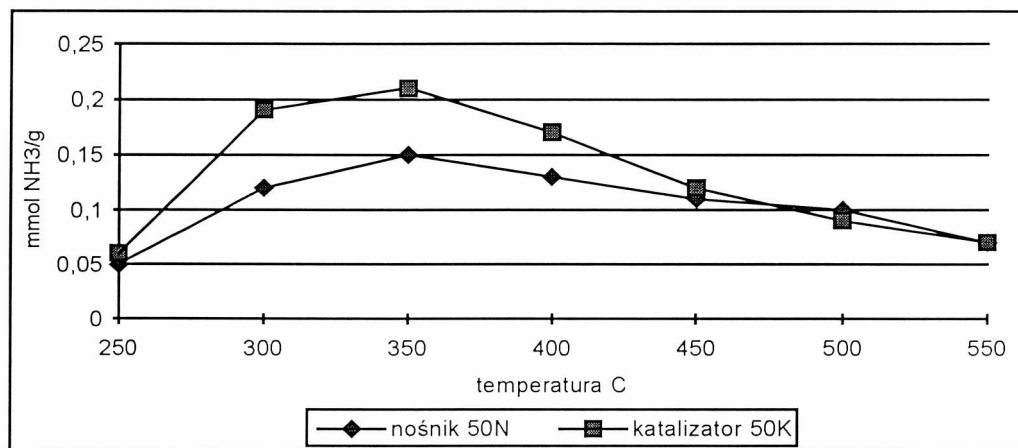
Rys. 54 Rozkład centrów kwasowych nośnika 0N (Al_2O_3) i katalizatora 0K.



Rys. 55 Rozkład centrów kwasowych nośnika 10N (10 %mas. TiO_2) i katalizatora 10K.



Rys. 56 Rozkład centrów kwasowych nośnika 20N (20 %mas. TiO₂) i katalizatora 20K.



Rys. 57 Rozkład centrów kwasowych nośnika 50N (50 %mas. TiO₂) i katalizatora 50K.

2.5. Wpływ zawartości tlenku tytanowego na aktywność katalizatorów molibdenowo-niklowych

2.5.1. Ocena aktywności katalizatorów w reakcji hydrogenolizy tiofenu

Wyniki przeprowadzonych badań (tab. 40) wskazują, że wpływ tlenku tytanowego na aktywność katalizatorów w reakcji hydrogenolizy tiofenu zależy od jego zawartości w nośniku. Stwierdzono, że w przypadku zastosowania w preparacie katalizatora nośnika zawierającego 5 %mas. TiO₂ nie uzyskuje się poprawy aktywności.

Tabela 40 Wpływ zawartości TiO_2 na aktywność katalizatorów w reakcji hydrogenolizy tiofenu.

Katalizator	0K	5K	10K	20K	50K
Zawartość TiO_2 w nośniku [%mas.]	0	5	10	20	50
Konwersja tiofenu [%]	65	63	76	81	38

Katalizatory 5K i 0K charakteryzują się porównywalną konwersją tiofenu (około 65 %). Zwiększenie zawartości tlenku tytanowego w nośniku do 10 %mas. powoduje, w porównaniu z katalizatorem nie zawierającym TiO_2 , zwiększenie konwersji tiofenu o ponad 10 %. Największą konwersję tiofenu uzyskano dla katalizatora, którego nośnik zawierał 20 %mas. tlenku tytanowego. Dalszy wzrost zawartości tlenku tytanowego w nośniku do 50 %mas. (kat. 50K) powoduje znaczny spadek aktywności w omawianej reakcji; stopień konwersji tiofenu na tym katalizatorze wynosi 38 % i jest o około 50 % niższy w porównaniu z najbardziej aktywnym katalizatorem 20K.

Z analizy wyników oznaczeń aktywności w reakcji hydrogenolizy tiofenu wynika, że wysoką aktywność odsiarczającą uzyskuje się przy zawartości w 10 - 20 %mas. TiO_2 .

2.5.2. Ocena aktywności katalizatorów w procesie hydroodsiarczania destylatu olejowego

W tabelach 41, 42, 43 przedstawiono wyniki hydroodsiarczania surowca rzeczywistego (surowiec 1) w temperaturach 300 - 360 °C, przy ciśnieniu 4 MPa, szybkości objętościowej podawania surowca 3 h^{-1} i stosunku wodoru do surowca 350:1 Nm^3/m^3 . Badany surowiec zawierał 0,85 %mas. siarki.

W rezultacie zastosowania w preparatyce katalizatorów nośników $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ otrzymanych metodą współstrącania (metoda 1A i 1B) nie uzyskano poprawy aktywności odsiarczającej.

Katalizatory pod względem ich malejącej aktywności odsiarczającej można uszeregować następująco:

kat. 0K $\cong$ kat. 10K > kat. 5K > kat. 20 > kat. 50K.

Natomiast uszeregowanie katalizatorów pod względem malejącej ich aktywności w reakcji hydrogenolizy tiofenu było następujące:

kat. 20K > kat. 10K > kat. 0K > kat. 5K > kat. 50K.

Wyniki oznaczeń aktywności w procesie hydroodsiarczania katalizatorów zawierających do 50 %mas. TiO_2 nie znajdują potwierdzenia w wynikach testu tiofenowego.

Najwyższą aktywnością odsiarczającą spośród katalizatorów otrzymanych na nośnikach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ charakteryzuje się katalizator 10K. Stopień odsiarczenia surowca na tym katalizatorze w badanym zakresie temperatur wynosi odpowiednio 53, 62, 79 i 87 % (**rys. 58**). Aktywność katalizatora 10K jest porównywalna z aktywnością katalizatora 0K otrzymanego z zastosowaniem tlenku glinowego. Zastosowanie tych katalizatorów w procesie hydroodsiarczania surowca zawierającego 0,85 %mas. siarki w temperaturze 340 °C pozwala na obniżenie zawartości siarki do poziomu poniżej 0,2 %mas. Produkty otrzymane w temperaturze 360 °C z zawierają około 0,1 %mas. siarki.

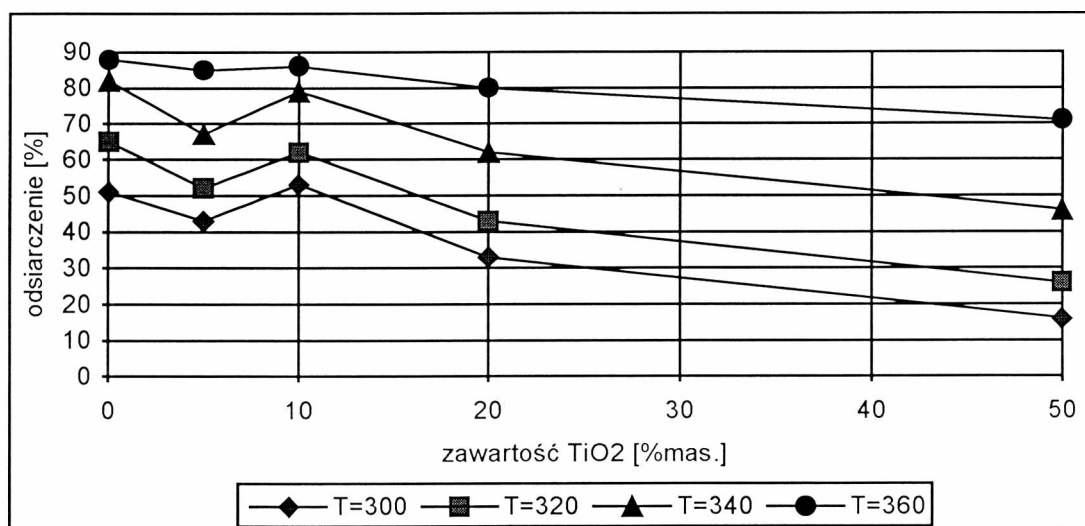
Największą zawartością siarki charakteryzują się produkty otrzymane na katalizatorze 50K. Stopień odsiarczenia surowca na tym katalizatorze w badanym zakresie temperatur wynosi odpowiednio 16, 26, 46 i 71 %.

Na podstawie otrzymanych wyników można przyjąć, że optymalna zawartość TiO_2 dla katalizatorów na nośnikach otrzymanych metodą współstrącania (metoda 1A) wynosi 10 %mas.

Wyniki oznaczeń aktywności w przemianie surowca rzeczywistego oraz w konwersji tiofenu potwierdziły, że wprowadzenie do nośnika 5 %mas. TiO_2 nie ma wpływu na aktywność katalizatorów. Zachodzi również zgodność otrzymanych wyników hydrogenolizy tiofenu i hydroodsiarczania surowca rzeczywistego w przypadku katalizatora 50K.

Tabela 41 Wpływ zawartości TiO_2 w nośniku na aktywność katalizatorów molibdenowo-niklowych (p - 4 MPa, LHSV - 3 h^{-1}).

Katalizator	Zawartość TiO ₂ w nośniku [%mas.]	Temperatura [°C]			
		300	320	340	360
		Zawartość siarki [%mas.]			
0K	0	0,43	0,30	0,15	0,10
5K	5	0,48	0,41	0,29	0,16
10K	10	0,40	0,34	0,18	0,12
20K	20	0,57	0,48	0,32	0,16
50K	50	0,71	0,55	0,46	0,25



Rys. 58 Wpływ zawartości TiO_2 w nośniku na stopień odsiarczenia surowca 1 (0,85 %mas. S) (p - 4 MPa, LHSV - 3 h^{-1}).

Tabela 42 Wpływ temperatury procesu na stopień odsiarczenia surowca 1 (p - 4 MPa, LHSV - 3 h^{-1}).

Katalizator	Zaw. TiO ₂ w nośniku [%mas.]	Temperatura [°C]			
		300	320	340	360
		Stopień odsiarczenia [%]			
0K	0	50	65	82	88
5K	5	44	52	67	85
10K	10	53	62	79	86
20K	20	33	44	62	80
50K	50	16	26	46	71

Zawartość TiO_2 w katalizatorze ma wpływ także na zmiany stopnia odsiarczenia surowca w zależności temperatury procesu (**tab. 43**). Wpływ temperatury na stopień odsiarczenia surowca jest najmniejszy dla katalizatora 10K. Całkowity wzrost stopnia odsiarczenia na katalizatorze 10K jest nieznacznie niższy od uzyskanego dla katalizatora 0K (nośnik Al_2O_3). Dla tych katalizatorów wzrost stopnia odsiarczenia był największy (17 %) w zakresie temperatur procesu 320 - 340 °C.

Dla pozostałych katalizatorów $\text{MoNi/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ zawierających 5, 20 i 50 %mas. TiO_2 wpływ temperatury jest tym większy im większa jest zawartość TiO_2 w nośniku. W przedziale temperatur 300 - 360 °C dla katalizatora 5K wzrost stopnia odsiarczenia wynosi 41 %, dla katalizatorów 20K i 50K wynosi on odpowiednio 47 i 55 %. Dla tych katalizatorów (kat. 5K, 20K i 50K) zmiany stopnia odsiarczenia spowodowane zwiększeniem temperatury procesu o 20 stopni zwiększają się wraz ze zwiększeniem temperatury.

Tabela 43 Wpływ temperatury procesu na zmiany stopnia odsiarczania surowca 1 (0,85 %mas. S) uzyskane na badanych katalizatorach (p - 4 MPa, LHSV - 3 h⁻¹)..

Katalizator	Zawartość TiO_2 w nośniku [%mas.]	Zakres temperatur [°C]			
		300-320	320-340	340-360	300-360
		Zmiany stopnia odsiarczenia [%]			
0K	0	15	17	6	37
5K	5	8	15	18	41
10K	10	9	17	7	33
20K	20	11	18	18	47
50K	50	10	20	25	55

Wpływ ciśnienia (4 i 6 MPa) na zmiany stopnia odsiarczenia surowca został zbadany dla katalizatorów 20K i 50K (**tab. 44**). Otrzymane wyniki

wskazują, że wzrost stopnia odsiarczenia surowca w zakresie temperatur 300 - 360 °C uzyskany na katalizatorze 20K przy ciśnieniu 4 MPa wynosił 47 %.

Przy zastosowaniu w procesie hydroodsiarczania ciśnienia 6 MPa wzrost stopnia odsiarczenia w badanym zakresie temperatur był nieco niższy i wynosił 44 %. Wyniki badań wskazują, że wpływ ciśnienia na zmiany stopnia odsiarczenia w badanym zakresie temperatur (320 - 360 °C) jest nieco większy w przypadku katalizatorów zawierających 50 %mas. TiO_2 .

Tabela 44 Wpływ ciśnienia na aktywność katalizatorów (LHSV - 3 h⁻¹).

Katalizator	Zawartość TiO ₂ [%mas.]	Ciśnienie [MPa]	Temperatura		
			[°C]		
			320	340	360
			stopień odsiarczenia [%]		
20K	20	4	44	62	80
20K	20	6	49	67	84
Zmiana stopnia odsiarczenia 4MPa/6MPa			5	5	4
50K	50	4	26	46	71
50K	50	6	33	53	78
Zmiana stopnia odsiarczenia 4MPa/6MPa			7	7	7

2.6. Ocena aktywności katalizatorów w procesie odazotowania destylatu olejowego

Oznaczenia zawartości azotu wykonano w produktach hydrowy rafinacji otrzymanych w temperaturze 360 °C, przy ciśnieniu 6 MPa, przy szybkości objętościowej surowca 3 h⁻¹ i stosunku wodoru do surowca 350:1 Nm³/m³. Otrzymane wyniki zamieszczono w tabeli 45.

Tabela 45 Wpływ ilości tlenku tytanowego w nośnikach na aktywność katalizatorów w procesie odazotowania surowca 1 (321ppm N) (T - 360 °C, p - 6 MPa, LHSV - 3 h⁻¹).

Katalizator	0K	5K	10K	20K	50K
Zawartość TiO ₂ w nośniku [%mas.]	-	5	10	20	50
Zawartość azotu [ppm]	120	112	103	96	70
Stopień odazotowania [%]	63	65	68	70	78

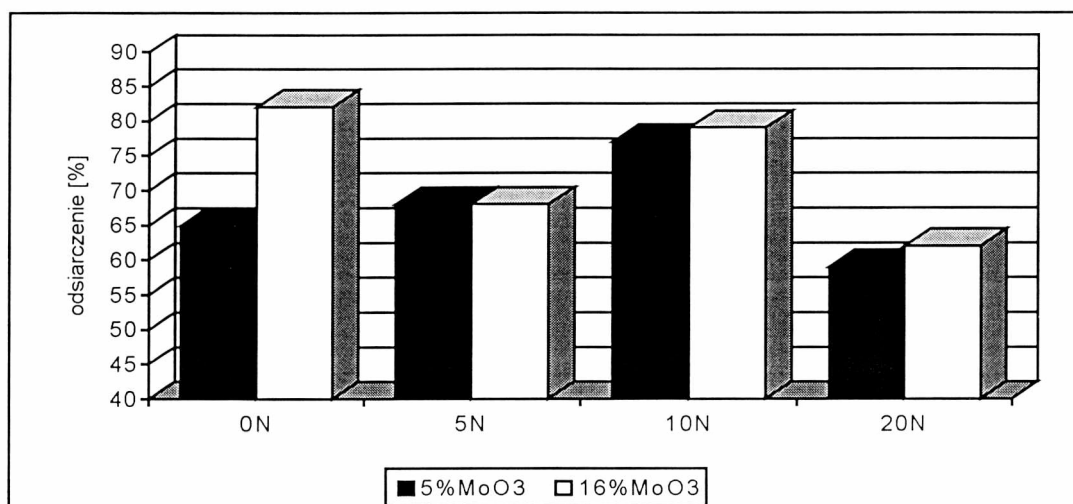
Pomimo, że zastosowane parametry są typowe dla procesu odsiarczania, a nie odazotowywania można stwierdzić, że katalizatory zawierające w swym składzie tlenek tytanowy charakteryzują się większą aktywnością w procesie odazotowania. Stopień odazotowania surowca na katalizatorach 5K i 0K jest zbliżony. W miarę zwiększania zawartości tlenku tytanowego w nośniku stopień odazotowania zwiększa się. Największą aktywnością w procesie hydroodazotowania surowca rzeczywistego wykazywał katalizator otrzymany z zastosowaniem nośnika binarnego zawierającego 50 %mas. TiO₂.

2.7. Wpływ zawartości niklu i molibdenu na aktywność katalizatorów

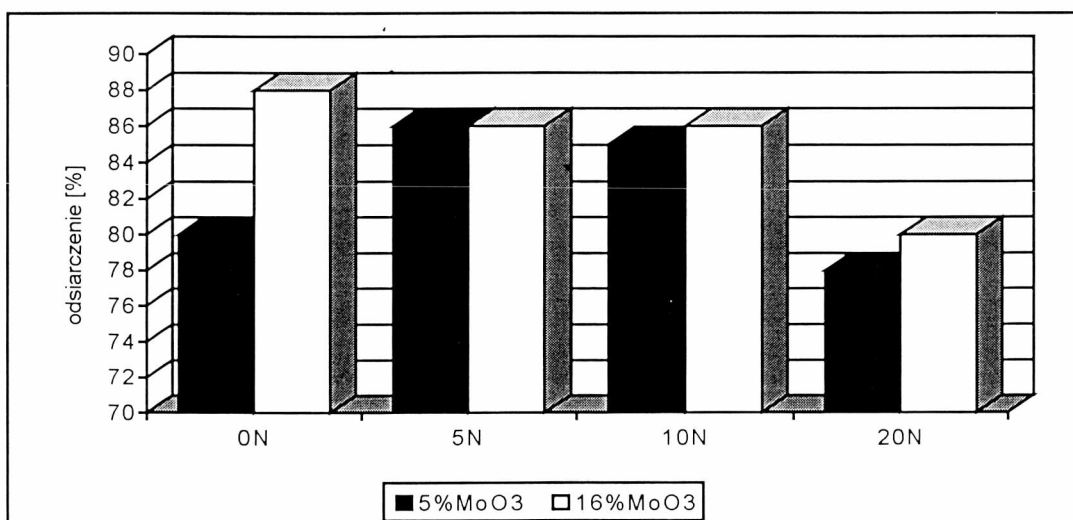
2.7.1. Wpływ zawartości molibdenu na aktywność katalizatorów

Badania w zakresie wpływu zawartości molibdenu przeprowadzono dla katalizatorów zawierających 5 i 16 %mas. MoO₃ i 3 %mas. NiO (tab. 46). Otrzymane wyniki wskazują, że w przypadku zastosowania jako nośnika tlenku glinowego (kat. 0K) zwiększenie ilości molibdenu w katalizatorze powoduje znaczne zmiany stopnia odsiarczenia. Zmiany stopnia odsiarczenia uzyskiwane w temperaturze 340 °C są około dwukrotnie większe aniżeli w temperaturze 360 °C. Spośród badanych katalizatorów zawierających 5 i 16 %mas. MoO₃ najmniejszą aktywnością charakteryzował się katalizator 20K-1. W przypadku zastosowania nośników binarnych nie stwierdzono istotnego wpływu zawartości molibdenu na aktywność odsiarczającą; obserwowane różnice bez względu na stosowaną temperaturę procesu są rzędu 0 - 3 %.

Porównanie stopnia odsiarczenia katalizatorów zawierających 5 %mas. MoO_3 otrzymanych na nośnikach 0N (Al_2O_3), 5N (5 %mas. TiO_2) i 10N (10 %mas. TiO_2) wskazuje, że katalizatory zawierające w swym składzie tlenek tytanowy charakteryzują się wyższą aktywnością (rys. 59, 60); największą - katalizator zawierający 10 %mas. TiO_2 (kat. 10K-1). Największy wpływ temperatury na zwiększenie aktywności odsiarczającej stwierdzono dla katalizatorów o mniejszej aktywności tj. dla katalizatorów 0K-1 i 20K-1. Spośród badanych katalizatorów zawierających 5 i 16 %mas. MoO_3 najmniejszą aktywnością charakteryzował się katalizator 20K-1.



Rys. 59 Wpływ zawartości molibdenu na stopień odsiarczenia surowca 1 w temperaturze procesu 340 °C (p - 4 MPa, LHSV - 3 h⁻¹).



Rys. 60 Wpływ zawartości molibdenu na stopień odsiarczenia surowca 1 w temperaturze procesu 360 °C (p - 4 MPa, LHSV - 3 h⁻¹).

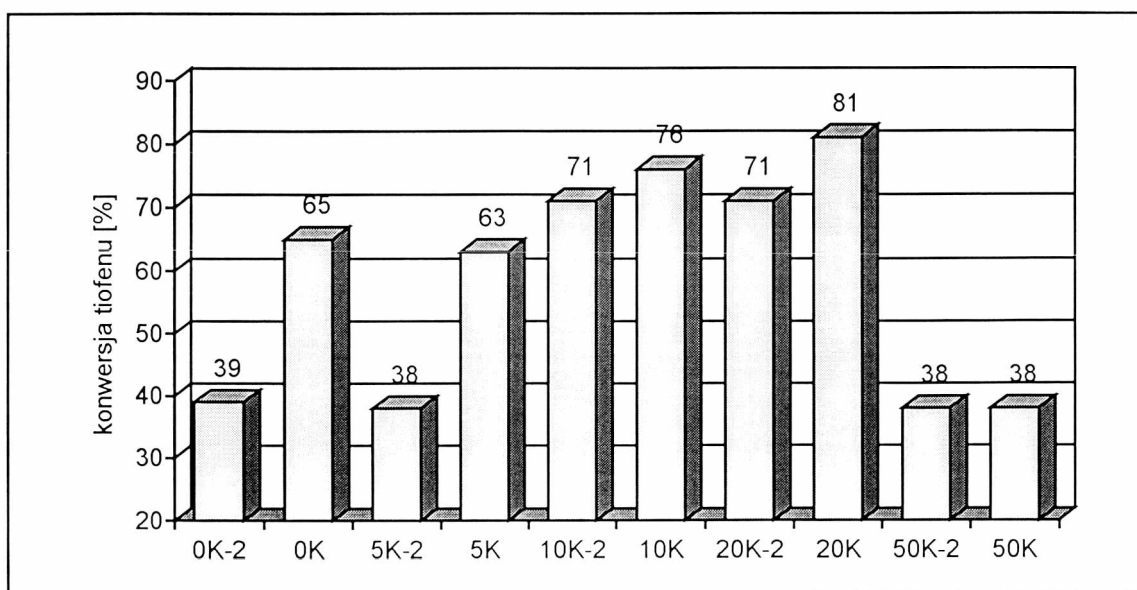
Tabela 46 Wpływ zawartości molibdenu na aktywność katalizatorów w procesie hydroodsiarczania (p - 4 MPa, LHSV - 3 h⁻¹).

Temperatura [°C]	Zawartość MoO ₃ [%mas.]							
	5	16	5	16	5	16	5	16
	Zawartość TiO ₂ w nośniku [%mas.]							
	0		5		10		20	
	Katalizator							
	0K-1	0K	5K-1	5K	10K-1	10K	20K-1	20K
	Stopień odsiarczenia [%]							
340	65	82	68	68	77	79	59	62
360	80	88	86	86	85	86	78	80
	Zawartość siarki [%mas.]							
340	0,30	0,15	0,27	0,27	0,19	0,18	0,35	0,32
360	0,17	0,10	0,11	0,11	0,13	0,11	0,19	0,17
	Stopień odazotowania [%]							
360	56	63	-	65	-	68	69	70

Wpływ zawartości molibdenu (5 i 16 %mas. MoO_3) na odazotowanie surowca 1 (321 ppm N) zbadano dla katalizatorów nie zawierających tlenku tytanowego i zawierających 20 %mas. TiO_2 (tab. 46). Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że w porównaniu z katalizatorami na tlenku glinowym katalizatory zawierające tlenek tytanowy bez względu na zawartość molibdenu charakteryzowały się większą aktywnością odazotowującą. Stopień odazotowania surowca na katalizatorze 0K (16 %mas. MoO_3), w porównaniu z katalizatorem zawierającym 5 %mas. MoO_3 (kat. 0K-1) był o 7 % większy. W przypadku katalizatorów zawierających tlenek tytanowy nie stwierdzono wpływu zawartości molibdenu w badanym zakresie na aktywność odazotowującą.

2.7.2. Wpływ niklu na aktywność katalizatorów molibdenowych

W celu określenia wpływu zawartości niklu na aktywność hydroodsiarczającą katalizatorów przeprowadzono cykl doświadczeń w układzie bezciśnieniowym - test tiofenowy (rys. 61). W badaniach stosowano układy katalityczne zawierające 16 %mas. MoO_3 . Oznaczenia katalizatorów badanych w tej serii doświadczeń przedstawiono w tabeli 26.



Rys. 61 Wpływ zawartości NiO na aktywność katalizatorów (seria K-2 - 0 %mas. NiO , seria K - 3 %mas. NiO).

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że wprowadzenie niklu w ilości 3 %mas. NiO znacznie zwiększa aktywność katalizatora molibdenowego otrzymanego na tlenku glinu (kat. 0K-2) oraz na nośniku zawierającym 5 %mas. TiO_2 (kat. 5K-2). Wpływ niklu na aktywność katalizatorów molibdenowych 10K-2 i 20K-2 w preparatyce których zastosowano nośniki zawierające odpowiednio 10 %mas. i 20 %mas. TiO_2 jest niewielki. Również w przypadku katalizatora molibdenowego, w preparatyce którego zastosowano nośnik zawierający 50 %mas. TiO_2 (kat. 50K-2) nie stwierdzono promotującego wpływu niklu na aktywność.

Zawartość tytanu w nośnikach zawierających 10 - 20 %mas. TiO_2 nie ma wpływu na aktywność katalizatorów molibdenowych w omawianej reakcji. Aktywność katalizatorów molibdenowych otrzymanych na tych nośnikach (kat. 10K-2 i 20K-2) jest porównywalna. Aktywność tych katalizatorów, w porównaniu do katalizatorów molibdenowych 0K-2 (nośnik Al_2O_3) i 5K-2 (nośnik 5 %mas. TiO_2) jest znacznie wyższa (o około 32 %) i jest ponad dwukrotnie wyższa (o 41 %) aniżeli aktywność katalizatora molibdenowego, którego nośnik zawiera 50 %mas. TiO_2 (kat. 50K-2). Na uwagę zasługuje fakt, że katalizatory molibdenowe 10K-2 i 20K-2 wykazują nie tylko większą aktywność od katalizatora $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (kat. 0K-2) lecz także od katalizatora $\text{MoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (kat. 0K).

Wyniki uzyskane w tej serii doświadczeń wskazują, że wysoką aktywność katalizatorów molibdenowych w reakcji hydrogenolizy tiofenu uzyskuje się gdy zawartość dwutlenku tytanu w nośniku mieści się w przedziale 10 - 20 %mas.

2.8. Aktywność katalizatorów w reakcji krakingu kumenu

Kraking kumenu, który zachodzi według mechanizmu rodnikowego wymaga obecności silnych centrów kwasowych typu Brønsteda. Ze zwiększeniem zawartości tych centrów rośnie selektywność reakcji w kierunku benzenu i propenu. Wyniki testu wskazują, że kwasowość protonowa badanych katalizatorów jest niewielka; w produktach reakcji stwierdzono

obecność benzenu oraz niewielkich ilości propenu. Ilość benzenu otrzymanego w omawianej reakcji rośnie ze zwiększeniem zawartości dwutlenku tytanu w katalizatorach (tab. 47).

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że katalizatory charakteryzują się dość znaczną selektywnością w kierunku α -metylostyrenu. Wydajność α -metylostyrenu w produktach reakcji otrzymywanych na katalizatorach 0K i 10K jest porównywalna; jest ona większa aniżeli dla katalizatora 50K.

Tabela 47 Wpływ tlenku tytanowego na aktywność katalizatorów w reakcji krakingu kumenu (T - 370 °C).

Katalizator	Konwersja [%]	Wydajność [%mol.]		
		propen	benzen	α -metylostyren
0K	10,88	0,11	3,16	7,61
10K	12,04	0,09	4,25	7,70
50K	15,25	0,02	9,80	5,43

Największą aktywnością w kierunku otrzymywania benzenu charakteryzuje się katalizator 50K, w preparatyce którego zastosowano nośnik zawierający 50 %mas. TiO_2 . Selektywność do benzenu na tym katalizatorze była ponad dwukrotnie większa aniżeli na katalizatorze 0K.

2.9. Omówienie wyników

Przedstawione w tej części pracy wyniki w zakresie wpływu zawartości tlenku tytanowego na własności nośników oraz katalizatorów odnoszą się do prób otrzymywanych metodą współstrącania hydrożeli. Oznaczenia otrzymywanych prób (nośniki/katalizatory) w zależności od zawartości TiO_2 w nośniku przedstawia poniższe zestawienie.

Zawartość TiO_2 [%mas.]	0	5	10	20	30	50
Symbol nośnika	0N	5N	10N	20N	30N	50N
Symbol katalizatora	0K	5K	10K	20K	-	50K

Na podstawie wyników oznaczeń aktywności katalizatorów MoNi/Al₂O₃-TiO₂ w reakcji hydrogenolizy tiofenu (tab. 40), stwierdzono, że otrzymane katalizatory pod względem ich malejącej aktywności można uszeregować następująco:

kat. 20K (20 %mas. TiO₂) > kat. 10K (10 %mas. TiO₂) > kat. 5K (5 %mas. TiO₂) > kat. 50K (50 %mas. TiO₂).

W rezultacie wprowadzenia do nośnika 5 %mas. TiO₂ otrzymuje się katalizator o aktywności porównywalnej do katalizatora MoNi/Al₂O₃ (konwersja tiofenu - około 65 %). Wyniki badań testowych wskazują, że optymalna zawartość TiO₂ w nośniku leży w przedziale 10-20 %mas. (konwersja tiofenu: 76 - 81 %).

Na podstawie wyników oznaczeń aktywności katalizatorów MoNi/Al₂O₃-TiO₂ w procesie hydroodsiarczania surowca rzeczywistego (tab. 41, rys. 58) stwierdzono, że największą aktywnością charakteryzuje się katalizator otrzymany na nośniku zawierającym 10 %mas. TiO₂ (nośnik 10N). Aktywność tego katalizatora jest porównywalna z aktywnością katalizatora MoNi/Al₂O₃ (nośnik 0N). Badania w zakresie wpływu molibdenu przeprowadzone dla katalizatorów zawierających 16 i 5 %mas. MoO₃ (3 %mas. NiO) wskazują, że w przypadku zastosowania jako nośnika tlenku glinowego zmniejszenie ilości molibdenu w badanym zakresie powoduje znaczne zmniejszenie stopnia odsiarczenia surowca (17 % w temperaturze 340 °C i 8 % w temperaturze 360 °C) (rys. 59, 60, tab. 46). W przypadku zastosowania nośnika zawierającego 10 %mas. TiO₂ aktywność katalizatorów zawierających 16 i 5 %mas. MoO₃ jest porównywalna. Stwierdzono, że wpływ zawartości tlenku tytanowego w nośniku (5 - 20 %mas. TiO₂) na charakter zmian aktywności w zależności od zawartości molibdenu jest podobny. Wpływ temperatury na stopień odsiarczenia surowca dla katalizatorów zawierających 16 i 5 %mas. MoO₃ jest najmniejszy w przypadku katalizatorów, w preparatyce których zastosowano 10 %mas. TiO₂ (tab. 42, 43).

Wyniki badań (test tiofenowy) katalizatorów zawierających 16 %mas. MoO_3 wskazują, że konwersja tiofenu na katalizatorach $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ zawierających 10 i 20 %mas. TiO_2 w nośniku jest większa aniżeli na katalizatorach $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ i $\text{MoNi/Al}_2\text{O}_3$. Zwiększenie zawartości tlenku tytanowego w nośniku do 50 %mas. TiO_2 prowadzi do otrzymania katalizatora $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ o aktywności porównywalnej do katalizatora $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ (rys. 61).

Promotujący wpływ niklu (3 %mas. NiO) na aktywność katalizatorów molibdenowych otrzymanych na nośnikach zawierających powyżej 5 %mas. TiO_2 jest znacznie mniejszy aniżeli w przypadku katalizatora $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$. Konwersja tiofenu na katalizatorach $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ i $\text{MoNi/Al}_2\text{O}_3$ wynosiła odpowiednio 39 i 65 %. Stwierdzono, że różnice w konwersji tiofenu na katalizatorach molibdenowych i molibdenowo-niklowych otrzymanych na nośnikach zawierających 10 i 20 %mas. TiO_2 są znacznie mniejsze i wynoszą 5 - 10 %. Konwersja tiofenu na katalizatorach $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (50 %mas. TiO_2) i $\text{MoNi/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (50 %mas. TiO_2) jest porównywalna co świadczy o braku promotującego wpływu niklu na aktywność katalizatora molibdenowego.

W rezultacie przeprowadzonych badań (test tiofenowy, hydrorafinacja surowca rzeczywistego) stwierdzono, że zmniejszonej aktywności hydroodsiarczającej katalizatorów zawierających w swym składzie tlenek tytanowy towarzyszy zwiększona aktywność w procesie odazotowania (tab. 45). Największy stopień odazotowania uzyskuje się na katalizatorze molibdenowo-niklowym otrzymanym na nośniku binarnym zawierającym 50 %mas. TiO_2 .

Wyniki oznaczeń własności fizykochemicznych (tab. 36, 39, rys. 52, 53) wskazują, że katalizatory zawierające 5 - 20 %mas. TiO_2 charakteryzują się zbliżonymi własnościami (wartości średnie: v_{MEZ} - 0,55 cm^3/g , r_{MEZ} - 3,8 nm, S_{MEZ} - 254 m^2/g , kwasowość całkowita - 0,96 mmol NH_3/g). W rezultacie wprowadzenia do nośnika 50 %mas. TiO_2 uzyskuje się zwiększenie objętości oraz średniego promienia mezoporów, a także zmniejszenie kwasowości

całkowitej ($v_{\text{MEZ}} - 0,63 \text{ cm}^3/\text{g}$, $r_{\text{MEZ}} - 4,3 \text{ nm}$, $S_{\text{MEZ}} - 293 \text{ m}^2/\text{g}$, kwasowość całkowita - $0,89 \text{ mmol NH}_3/\text{g}$). W przypadku wszystkich katalizatorów otrzymanych z zastosowaniem binarnych nośników objętość, średni promień mezoporów oraz kwasowość całkowita są większe aniżeli dla katalizatora preparowanego z zastosowaniem tlenku glinowego ($v_{\text{MEZ}} - 0,46 \text{ cm}^3/\text{g}$, $r_{\text{MEZ}} - 3,1 \text{ nm}$, $S_{\text{MEZ}} - 289 \text{ m}^2/\text{g}$, kwasowość całkowita - $0,82 \text{ mmol NH}_3/\text{g}$). Krzywa rozkładu objętości porów otrzymana dla katalizatora nie zawierającego TiO_2 wskazuje na występowanie, w zakresie porów o promieniu do 5 nm , dwóch maksimów ($r = 2,1$ i $4,8 \text{ nm}$). Rezultatem zastosowania binarnych nośników jest zanik charakterystycznego dla tlenku glinowego (kat. 0K) monomodalnego rozkładu objętości porów w zakresie porów o promieniu do $4,8 \text{ nm}$ (rys. 47). Rozkład objętości porów w tym zakresie zależy od zawartości tlenku tytanowego w nośniku. Stwierdzono, że wraz ze zwiększeniem zawartości TiO_2 udział objętości porów o promieniu $1,5 - 5 \text{ nm}$ w stosunku do objętości mezoporów ($1,5 - 100 \text{ nm}$) maleje z 73 do 54% . Udział porów w tym zakresie dla katalizatora otrzymanego z zastosowaniem tlenku glinowego wynosi 85% (tab. 36).

Na podstawie wyników sorpcji azotu stwierdzono, że w rezultacie zwiększenia zawartości tlenku tytanowego do 50% mas. otrzymuje się nośniki o gorszej stabilności termicznej. W rezultacie zwiększenia temperatury kalcynacji z 450 i $650 \text{ }^\circ\text{C}$ następuje znaczne zmniejszenie zarówno powierzchni jak i objętości porów ($S_{450} - 343$, $S_{650} - 272 \text{ m}^2/\text{g}$, $v_{450} - 0,80$, $v_{650} - 0,67 \text{ cm}^3/\text{g}$). W przypadku nośników zawierających niewielkie ilości tlenku tytanowego (5% mas. TiO_2) nie obserwuje się wpływu temperatury kalcynacji na ich teksturę (rys. 26 - 29, tab. 29).

Wyniki analizy termicznej wskazują, że obecność tlenku tytanowego jak również zwiększenie jego zawartości wpływa na zmniejszenie ubytku masy nośników związanej z utratą grup hydroksylowych (rys. 33-38, tab. 31). Ubytek masy w zakresie temperatur $200 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$ dla nośników zawierających 50 i 5% mas. TiO_2 oraz dla tlenku glinowego wynosi odpowiednio $10,2$, $13,8$ i $16,4 \%$ mas. Otrzymane wyniki wskazują także, że w obecności tlenku

tytanowego porządkowanie struktury układu zachodzi w zakresie niższych temperatur. W przypadku nośników binarnych efekt termiczny, któremu nie towarzyszy ubytek masy występuje w zakresie niższych temperatur aniżeli w przypadku tlenku glinowego (T_{50N} - 690 °C, T_{5N} - 500 °C T_{0N} - 770 °C).

Wyniki badań rentgenograficznych nośników Al_2O_3 - TiO_2 (kalcynowanych w temperaturze 450 °C) stosowanych w preparatyce katalizatorów wskazują na występowanie linii charakterystycznych dla γ - Al_2O_3 (rys. 32). Brak linii odpowiadających krystalicznym formom TiO_2 w nośnikach zawierających 5 i 20 %mas. TiO_2 próbkach dowodzi, że w badanych próbkach tlenek tytanowy występuje w formie amorficznej lub drobnokrystalicznej. W nośniku 50N (50 %mas. TiO_2) kalcynowanym w temperaturze 400 °C stwierdzono obecność anatazu. Porównanie wyników otrzymanych dla prób zawierających 5, 20 i 50 %mas. TiO_2 wskazuje, że ilość tlenku tytanowego ma wpływ na skład fazowy nośników (rys. 39 -41).

Na podstawie porównania wyników zmian kwasowości oraz przebiegu krzywych programowanej termodesorpcji amoniaku można stwierdzić, że większa kwasowość katalizatorów $MoNi/Al_2O_3$ - TiO_2 , w porównaniu do katalizatora $MoNi/Al_2O_3$, jest rezultatem większej kwasowości w zakresie słabych ($TPD_{NH_3} < 300$ °C) i średnich (300 °C $< TPD_{NH_3} < 450$ °C) centrów kwasowych (rys. 52, 53 tab. 39). Stwierdzono także, że w przypadku katalizatorów zawierających w swym składzie TiO_2 zanika charakterystyczne dla katalizatora $MoNi/Al_2O_3$ maksimum kwasowości odpowiadające desorpcji amoniaku w temperaturze 350 °C. W rezultacie wprowadzenia molibdenu i niklu do nośników binarnych, podobnie jak w przypadku tlenku glinowego następuje zwiększenie kwasowości całkowitej. Na podstawie wyników chemisorpcji pirydyny (rys. 46) oraz aktywności katalizatorów w reakcji krakingu kumenu (tab. 47) stwierdzono, że otrzymane nośniki (0N, 10N, 50N) i katalizatory (0K, 10K i 50K) charakteryzują się porównywalną kwasowością typu Lewisa oraz nieznaczną kwasowością typu Brønsteda. Katalizatory te

pod względem malejącej selektywności do benzenu (malejącej kwasowości protonowej) można uszeregować następująco: kat. 50K > kat. 10K > kat. 0K.

Na podstawie wyników sorpcji dwutlenku węgla stwierdzono, że katalizatory na nośnikach binarnych charakteryzują się, w porównaniu do katalizatora na tlenku glinowym nieco mniejszym udziałem centrów zasadowych (tab. 38, rys. 51). Na podstawie sorpcji pary wodnej stwierdzono, że katalizatory otrzymane na nośnikach binarnych charakteryzują się większą polarnością aniżeli katalizator na tlenku glinowym (tab. 37, rys. 50).

Porównanie zmian podstawowych własności fizykochemicznych (gęstość nasypowa, porowatość) nośników proszkowych (tab. 28) oraz formowanych (tab. 32) wskazuje, że najmniejsze zmiany tych własności spowodowane procesem formowania mają miejsce w przypadku nośników zawierających 20 i 50 %mas. TiO_2 (nośniki 20N i 50N).

Porównanie wyników oznaczeń tekstury w zakresie mezoporów (sorpcja benzenu) nośników formowanych (tab. 33) i katalizatorów (tab. 36) wskazuje, że zmiany powierzchni mezoporów spowodowane wprowadzeniem składników aktywnych są w przypadku nośników zawierających tlenek tytanowy nieco większe aniżeli w przypadku tlenku glinowego. Otrzymane zależności wskazują, że wpływ tlenku tytanowego na zmiany powierzchni właściwej katalizatorów jest większy aniżeli dla nośników. Największe zmiany powierzchni mają miejsce w zakresie porów o promieniu 3 - 5 nm (rys. 48). Powierzchnia porów w tym zakresie zmniejsza się o 35 - 50 m^2/g . W przypadku nośników zawierających tlenek tytanowy, w odróżnieniu od tlenku glinowego dla którego stwierdzono zwiększenie powierzchni porów w zakresie 1,5 - 3 nm, wprowadzenie składników aktywnych prowadzi także do obniżenia powierzchni porów w omawianym zakresie (1,5 - 3 nm).

Największe zmiany objętości mezoporów stwierdzono w przypadku tlenku glinowego ($\Delta v_{\text{MEZ}} = 0,14 \text{ cm}^3/\text{g}$); w przypadku nośników binarnych bez względu na zawartość w nich TiO_2 różnice te wynoszą około 0,07 cm^3/g (tab. 33, 36).

Wprowadzenie składników aktywnych do układu nie ma istotnego wpływu na charakter rozkładu objętości porów w przypadku tlenku glinowego oraz nośnika zawierającego 5 %mas. TiO_2 . W przypadku nośników o większej zawartości tlenku tytanowego w rezultacie wprowadzenia składników aktywnych następuje zwiększenie udziału porów o promieniu do 3,2 nm (rys. 47).

Stwierdzone różnice we własnościach fizykochemicznych i teksturze katalizatorów wynikające ze zwiększenia zawartości TiO_2 z 5 do 50 %mas. znajdują potwierdzenia w wynikach aktywności katalizatorów.

Na podstawie oznaczeń aktywności odisiarczającej (test tiofenowy i hydroafinacja surowca rzeczywistego) stwierdzono, że spośród katalizatorów otrzymanych na nośnikach binarnych największą aktywność wykazują katalizatory w preparatyce, których zastosowano nośniki zawierające 10 i 20 %mas. TiO_2 (tab. 40, 41). Na tej podstawie do dalszych badań wytypowano układy zawierające 15 %mas. TiO_2 .

3. Wpływ sposobu wprowadzenia tytanu na aktywność odsiarczającą katalizatorów molibdenowych i molibdenowo-niklowych

Przedmiotem badań były katalizatory molibdenowe zawierające 12 %mas. MoO_3 oraz molibdenowo-niklowe zawierające 12 %mas. MoO_3 i 3 lub 5 %mas. NiO . Założona w tej części pracy ilość wprowadzanego tlenku tytanowego (15 %mas. TiO_2) była przyjęta na podstawie wyników doświadczeń w zakresie wpływu ilości tytanu na aktywność katalizatorów w reakcji hydrogenolizy tiofenu (rozdział 2.5.1.) i odsiarczenia surowca rzeczywistego (rozdział 2.5.2.). Aktywność katalizatorów otrzymanych na nośnikach binarnych ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{+TiO}_2$) oraz nośniku dotowanym tlenkiem tytanowym ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) porównano z aktywnością katalizatora w preparatyce, którego zastosowano tlenek glinowy. Sposób wprowadzenia składników aktywnych oraz warunki obróbki termicznej katalizatorów opisano w rozdziale 1.4.

3.1. Preparatyka katalizatorów

Skład chemiczny i metody preparatyki katalizatorów przedstawiono w tabeli 48. Tlenek glinowy stosowany jako nośnik katalizatorów 24, 24(0) i 24(5) otrzymano według metody opisanej w rozdziale 1.4.1.

Nośnik katalizatorów serii 23 (tlenek glinowy dotowany tlenkiem tytanowym - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) otrzymano stosując metodę suchej impregnacji uformowanego i wykalcynowanego tlenku glinowego wodnym roztworem chlorku tytanu ($c = 22,4\%$).

Nośnik binarny katalizatorów serii 25 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) otrzymano metodą współstrącania (metoda 2). Tlenek tytanowy wprowadzano na etapie wytrącania wodorotlenku glinowego stosując równoczesne dozowanie trzech roztworów: glinianu sodowego, chlorku tytanu i kwasu azotowego (opis metody w rozdziale 1.4.1.).

Nośnik binarny typu $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ stosowany w preparatyce katalizatorów 28, 28(0), 28(5) otrzymano przez mechaniczne zmieszanie wodorotlenku glinowego i handlowego tlenku tytanowego.

Tabela 48 Skład katalizatorów i sposób wprowadzenia TiO_2 .

Katalizator	Sposób wprowadzenia TiO_2	Nośnik	Zawartość [%mas.]		
			NiO	MoO ₃	TiO ₂
24	-	Al_2O_3	3	12	0
24(0)	-		0		
24(5)	-		5		
23	impregnacja TiCl_4	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nośnik dotowany	3	12	15
23(0)			0		
23(5)			5		
25	współstrącanie (metoda 2)	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ nośnik binarny	3	12	15
25(0)			0		
25(5)			5		
28	$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ nośnik binarny	3	12	15
28(0)			0		
28(5)			5		

3.2. Własności fizykochemiczne i struktura porowata katalizatorów

Wyniki oznaczeń własności fizykochemicznych katalizatorów (12 %mas. MoO_3 , 3 %mas. NiO) zawierających w swym składzie tlenek tytanowy (tab. 49) wskazują, że metoda preparatyki nośników nie ma wpływu na porowatość otrzymanych katalizatorów. Niewielkie są też, z wyjątkiem katalizatora 25, różnice w gęstości nasypowej katalizatorów (0,53 - 0,59 kg/dm^3). W rezultacie zastosowania nośnika binarnego typu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ otrzymano katalizator o mniejszej gęstości nasypowej (0,47 kg/dm^3).

Wyniki oznaczeń kwasowości oraz zasadowości metodą miareczkowania w środowisku niewodnym wskazują, że wprowadzenie tytanu metodą impregnacji tlenku glinowego roztworem TiCl_4 (nośnik $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ - kat. 23) prowadzi do zwiększenia kwasowości oraz zmniejszenia zasadowości (tab. 49).

Tabela 49 Własności fizykochemiczne katalizatorów (12 %mas. MoO_3 , 3 %mas. NiO).

Katalizator	24	23	25	28
Typ nośnika	Al_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$
Gęstość nasypowa [kg/dm^3]	0,53	0,59	0,47	0,54
Porowatość [dm^3/kg]	0,50	0,54	0,53	0,51
Kwasowość [mmol/g]	0,78	0,82	0,77	0,79
Zasadowość [mmol/g]	1,43	1,35	1,40	1,42

Wyniki oznaczeń kwasowości katalizatorów otrzymane metodą programowanej termodesorpcji amoniaku (tab. 50) wskazują, że zwiększenie kwasowości całkowitej tego katalizatora jest spowodowane zwiększeniem udziału słabych i średnich centrów kwasowych ($\text{TPD}_{\text{NH}_3} < 450^\circ\text{C}$).

Tabela 50 Kwasowość katalizatorów oznaczona metodą TPD_{NH_3} .

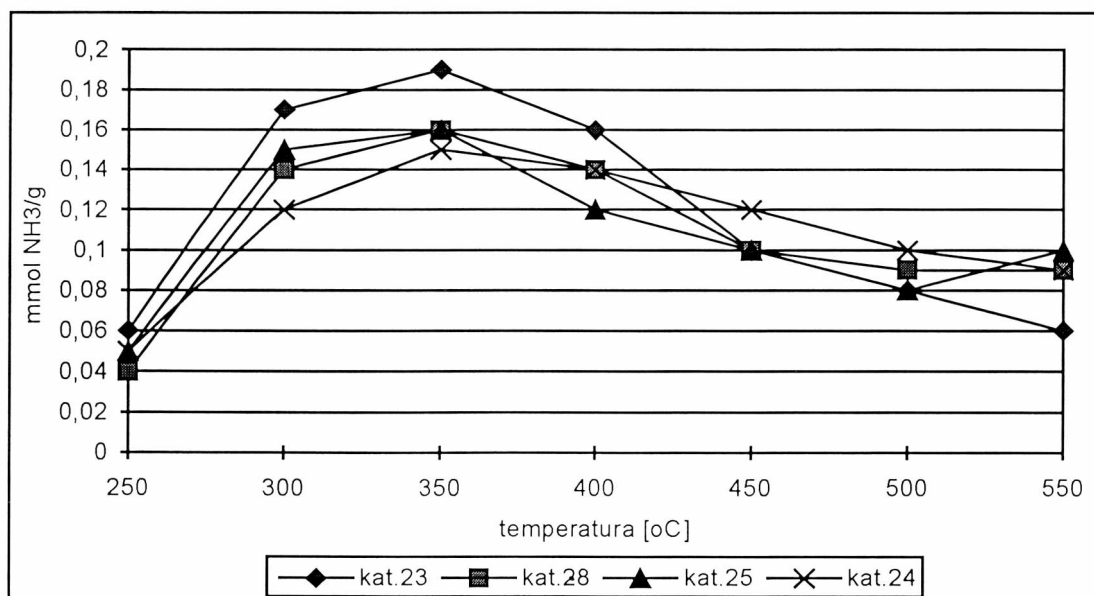
Katalizator	Zawartość centrów różnej mocy [mmol/g]			
	kwasowość całkowita	centra słabe	centra średnie	centra mocne
24	0,77	0,17	0,41	0,19
23	0,82	0,23	0,45	0,14
28	0,76	0,18	0,40	0,18
25	0,75	0,20	0,38	0,17

Na podstawie przebiegu krzywych desorpcji amoniaku można stwierdzić, że katalizatory zawierające w swym składzie tlenek tytanowy charakteryzują się największym udziałem centrów kwasowych desorbujących amoniak w przedziale temperatur $300 - 400^\circ\text{C}$ (rys. 62). Największą kwasowość w tym przedziale temperatur wykazuje katalizator 23 (0,52 mmol/g); kwasowość pozostałych katalizatorów jest zbliżona i wynosi 0,43 - 0,44 mmol/g (tab. 51).

Katalizatory te, charakteryzują się w porównaniu do katalizatora MoNi/Al₂O₃ mniejszą kwasowością w zakresie centrów kwasowych desorbujących amoniak w zakresie temperatur 450 - 550 °C.

Tabela 51 Rozkład centrów kwasowych o różnej mocy wyznaczony na podstawie TPD_{NH₃}.

Katalizator	Temperatura desorpcji NH ₃						
	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C
Udział centrów kwasowych [mmol/g]							
24	0,05	0,12	0,15	0,14	0,12	0,10	0,09
23	0,06	0,17	0,19	0,16	0,10	0,08	0,06
25	0,05	0,15	0,16	0,12	0,10	0,08	0,10
28	0,04	0,14	0,16	0,14	0,10	0,09	0,09



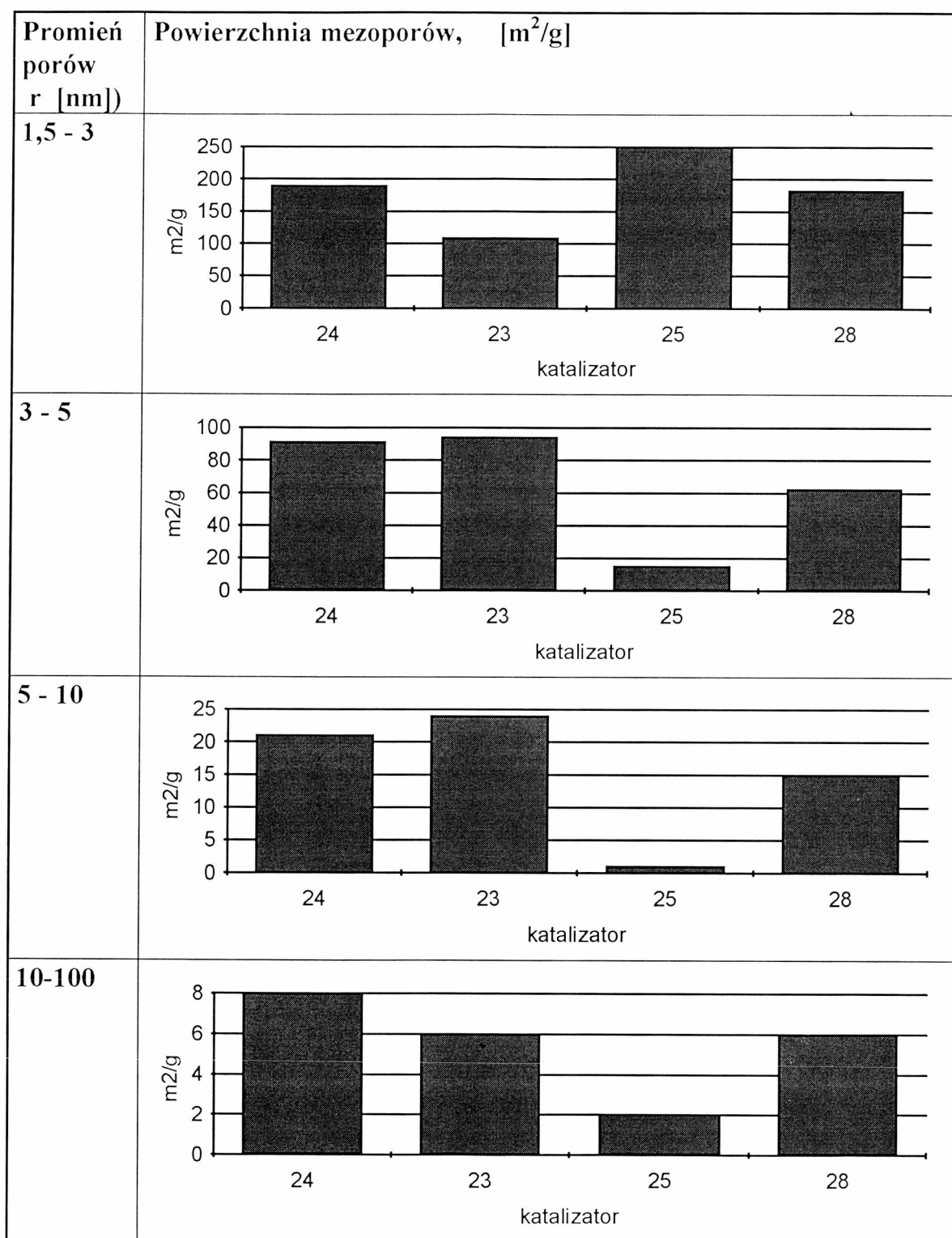
Rys. 62 Wpływ sposobu wprowadzania TiO₂ na rozkład centrów kwasowych katalizatorów wyznaczony na podstawie TPD_{NH₃}.

Wyniki oznaczeń powierzchni właściwej katalizatorów, objętości porów, średniego i dominującego promienia porów w zakresie 1,5 - 100 nm przedstawiono w tabeli 52. Zmiany powierzchni katalizatorów w zależności od promienia porów ilustruje rysunek 63.

Tabela 52 Wyniki oznaczeń tekstury katalizatorów w zakresie porów o promieniach 1,5 - 100 nm.

Własności	Katalizator			
	24	23	25	28
Typ nośnika	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /TiO ₂	Al ₂ O ₃ -TiO ₂	Al ₂ O ₃ +TiO ₂ 2
Powierzchnia właściwa [m ² /g]	309	232	268	265
Objętość porów [dm ³ /kg]	0,57	0,45	0,32	0,44
Objętość porów o promieniu: [dm ³ /kg]				
1,5 - 3 nm	0,22	0,13	0,27	0,20
3 - 5 nm	0,17	0,17	0,03	0,11
5 - 10 nm	0,06	0,07	0,004	0,05
10 - 100 nm	0,12	0,08	0,02	0,08
Średni promień mezoporów [nm]	3,7	3,9	2,4	3,3
Dominujący promień mezoporów [nm]	3,1	3,8	1,6	2,9

Wyniki wskazują, że katalizatory zawierające w swym składzie tlenek tytanowy, bez względu na sposób jego wprowadzenia, charakteryzują się, w porównaniu do katalizatora MoNi/Al₂O₃ (kat. 24), mniejszą powierzchnią właściwą. Najmniejszą powierzchnię właściwą wykazuje katalizator 23, którego nośnik otrzymano metodą impregnacji tlenku glinowego roztworem TiCl₄ (nośnik Al₂O₃/TiO₂). Powierzchnia właściwa tego katalizatora jest w stosunku do katalizatora NiMo/Al₂O₃ (kat. 24), niższa o ponad 70 m²/g. Obserwowane różnice w wartościach powierzchni katalizatorów 23 24 są wynikiem różnic w zakresie powierzchni porów o promieniach 1,5 - 3 nm. Katalizatory charakteryzują się porównywalną powierzchnią porów o promieniach 3 - 5 nm. W przypadku katalizatora 23 udział porów o promieniach 1,5 - 3 nm i 3 - 5 nm jest zbliżony i wynosi około 100 m²/g. Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń stwierdzono, że istotny wpływ na strukturę porowatą katalizatorów zawierających tlenek tytanowy ma sposób jego wprowadzenia do nośnika.

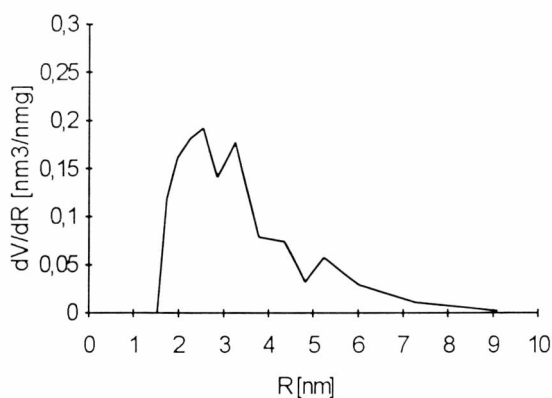


Rys. 63 Wpływ składu chemicznego oraz sposobu wprowadzenia TiO₂ na strukturę porowatą katalizatorów.

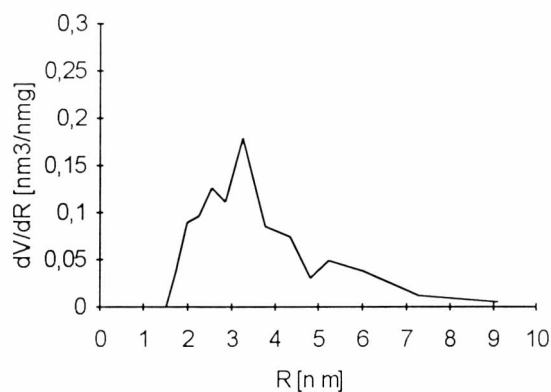
W przypadku katalizatora 25 gros powierzchni właściwej przypada na pory o promieniu 1,5 - 3 nm. Powierzchnia porów o promieniu 3 - 100 nm nie

przekracza 10 % całkowitej powierzchni mezoporów podczas gdy dla katalizatora 28 stanowi ona około 1/3 powierzchni mezoporów. Taki rozkład powierzchni właściwej skutkuje tym, że katalizator 25 charakteryzuje się najmniejszym średnim i dominującym promieniem porów. Znajduje to swoje odzwierciedlenie w rozkładzie objętości porów.

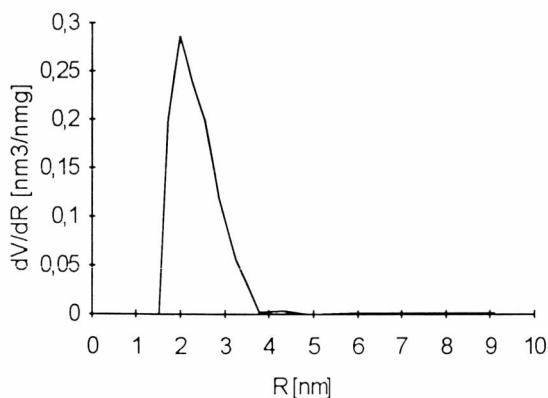
Wprowadzenie tytanu metodą współstrącania (nośnik $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) prowadzi do otrzymania katalizatora o strukturze monomodalnej; maksimum objętości porów przypada na pory o promieniu 2 nm (rys. 64).



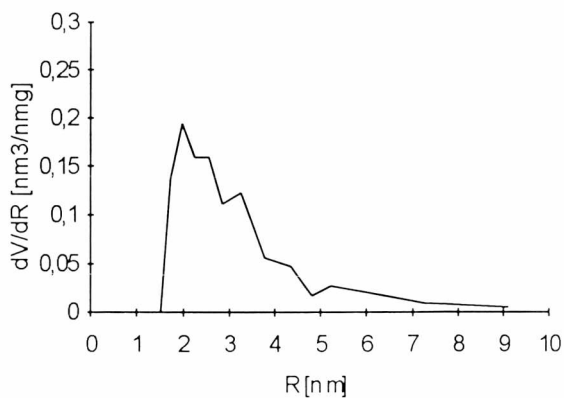
kat. 24 (nośnik Al_2O_3)



kat. 23 (nośnik typu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$)



kat. 25 (nośnik typu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$)



kat. 28 (nośnik typu $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$)

Rys. 64 Wpływ składu chemicznego i sposobu wprowadzenia TiO_2 na rozkład objętości porów otrzymanych katalizatorów.

Rozkład objętości porów jako funkcja promienia porów dla katalizatorów 24, 23 i 28 ma podobny charakter. Wprowadzenie tytanu na drodze

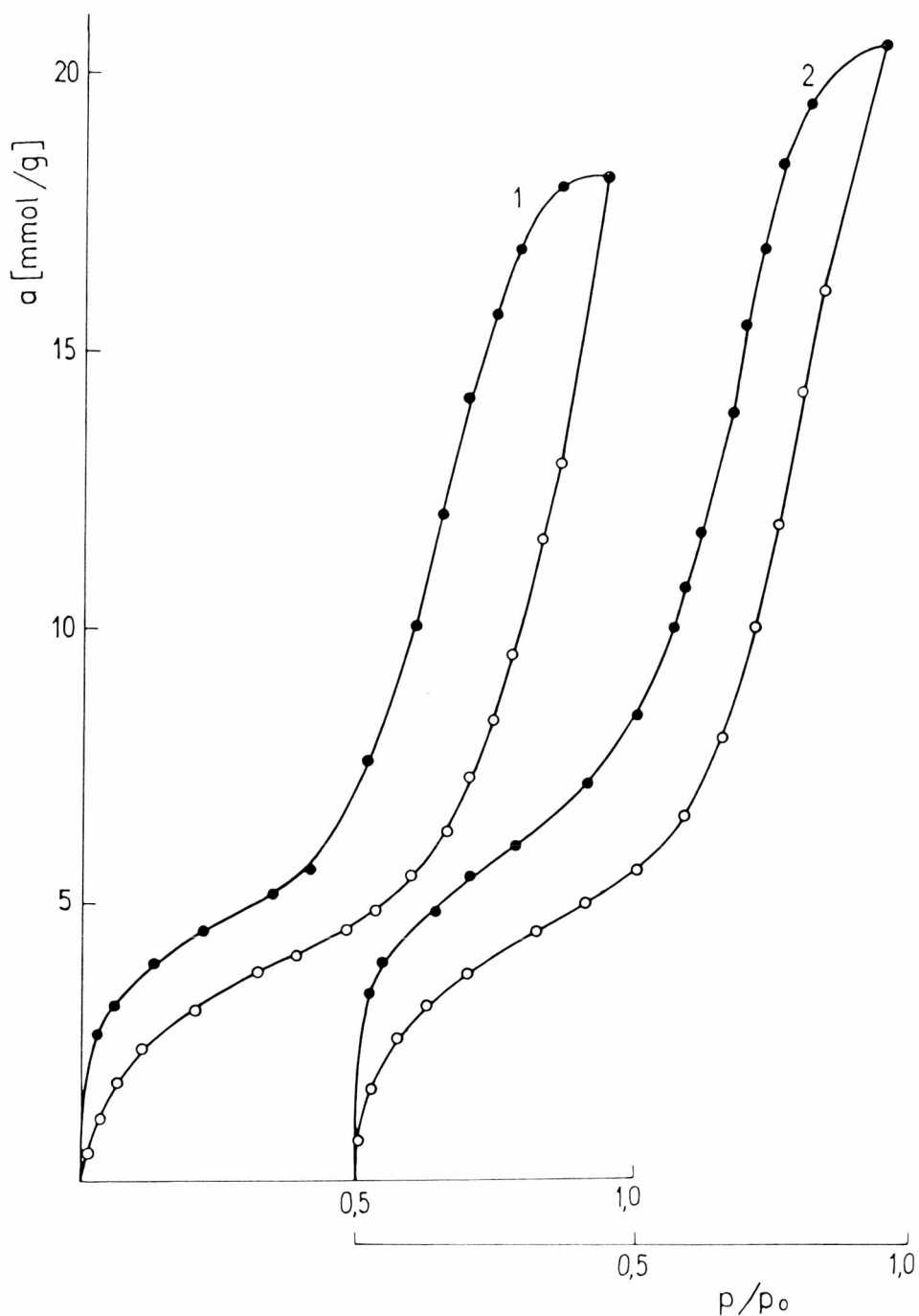
impregnacji tlenku glinowego (nośnik typu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) powoduje zmniejszenie udziału porów o promieniu 2,5 nm, nie zmienia się natomiast udział porów o promieniu 3,2 nm i 5,2 nm. W przypadku zastosowania w preparatyce katalizatora nośnika binarnego typu $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ otrzymanego przez zmieszanie wodorotlenku glinowego i tlenku tytanowego (kat. 28) obserwujemy przesunięcie obserwowanego dla katalizatorów 24 i 23 pierwszego maksimum objętości porów w stronę porów o mniejszym promieniu; objętość porów o promieniu 3,2 nm i 5,2 nm ulega zmniejszeniu.

3.2.1. Sorpcja pary wodnej i dwutlenku węgla

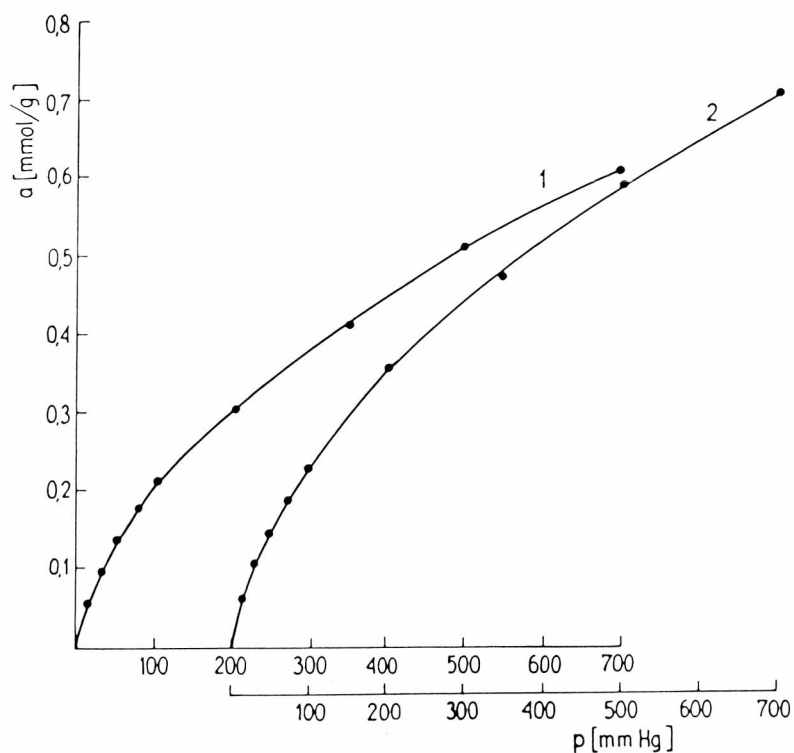
Dla najbardziej aktywnych spośród otrzymanych w tej serii doświadczeń katalizatorów (kat. 28 i 23) przeprowadzono pomiary sorpcji pary wodnej oraz dwutlenku węgla.

Izotermi adsorpcji-desorpcji pary wodnej przedstawiono na **rysunku 65**. Wszystkie izotermi pary wodnej mają nieodwracalne pętle histerezy aż do małych ciśnień względnych. Podobnie jak w przypadku katalizatorów, których nośniki otrzymano metodą współstrącania 1 (rozdział 2.4.2.) kształt izoterm adsorpcji pary wodnej otrzymany dla katalizatorów 23 i 28 pozwala zaliczyć je do typu II według klasyfikacji Brunauera [331]. Izotermi adsorpcji-desorpcji pary wodnej mają pętle histerezy będące kombinacją typu A i E według klasyfikacji De Boera [332]. Również w przypadku tych katalizatorów struktura kapilarna nie jest jednorodna; występują pory obustronnie otwarte o kształcie regularnych i nieregularnych walców i graniastosłupów oraz pory o kształcie kałamarza. Ilość centrów adsorbujących parę wodną dla katalizatora 23 wynosi $19,5 \cdot 10^{20}$ /g i jest nieco mniejsza jak dla katalizatora 28 - $20,6 \cdot 10^{20}$ /g (**tab. 53**). Liczba centrów w przeliczeniu na jednostkę powierzchni będącej sumą powierzchni mikro- i mezoporów jest porównywalna ($4,7 \cdot 10^{18}/\text{m}^2$). Polarność powierzchni tych katalizatorów jest większa aniżeli katalizatora OK (16 %mas. MoO_3 i 3 %mas. NiO), w preparatyce którego stosowano tlenek glinowy.

Przykładowy przebieg izoterm adsorpcji CO_2 przedstawiono na rysunku 66. Na podstawie wyników sorpcji dwutlenku węgla stwierdzono, że katalizatory 23 i 28 charakteryzują się porównywalnym udziałem centrów o charakterze zasadowym (tab. 54). Ilość centrów oznaczona dla katalizatora 23 wynosi $9,7 \cdot 10^{20}/\text{g}$, zaś dla katalizatora 28 - $10 \cdot 10^{20}$ centrów/g. W porównaniu do katalizatora 0K (nośnik Al_2O_3) ilość centrów aktywnych obliczonych na podstawie sorpcji CO_2 jest dla katalizatorów 23 i 28 nieco mniejsza.



Rys. 65 Sorpcja pary wodnej, 1 - kat. 23, 2- kat. 28.



Rys. 66 Sorpcja CO₂, 1 - kat. 23, 2 - kat. 28.

Tabela 53 Sorpcja pary wodnej na katalizatorach.

Katalizator	Typ nośnika	Powierzchnia porów * [m ² /g]	Liczba centrów	
			N _{H₂O} /g	N _{H₂O} /m ² *
23	Al ₂ O ₃ /TiO ₂	451	19,5 · 10 ²⁰	4,7 · 10 ¹⁸
28	Al ₂ O ₃ +TiO ₂	411	20,6 · 10 ²⁰	4,6 · 10 ¹⁸

* powierzchnia mezo- i mikroporów oznaczona odpowiednio metodą sorpcji benzenu i CO₂

Tabela 54 Sorpcja dwutlenku węgla na katalizatorach.

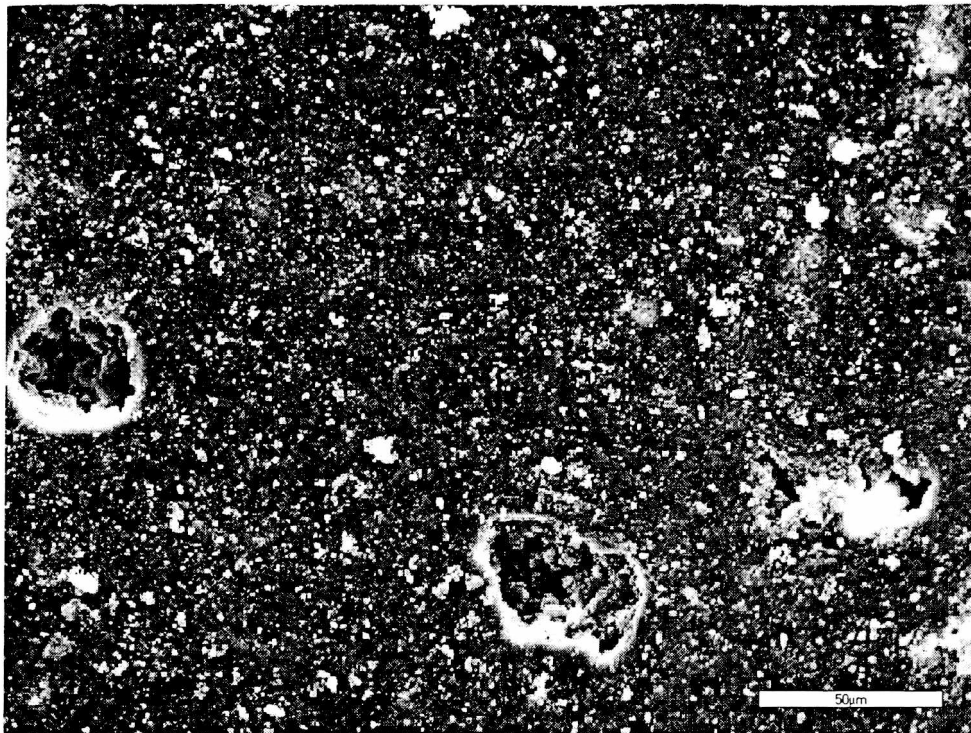
Katalizator	Typ nośnika	Powierzchnia porów * [m ² /g]	Liczba centrów aktywnych	
			N _{CO₂} /g	N _{CO₂} /m ² *
23	Al ₂ O ₃ /TiO ₂	451	9,7 · 10 ²⁰	2,4 · 10 ¹⁸
28	Al ₂ O ₃ +TiO ₂	411	10 · 10 ²⁰	2,2 · 10 ¹⁸

* powierzchnia mezo- i mikroporów oznaczona odpowiednio metodą sorpcji benzenu i CO₂

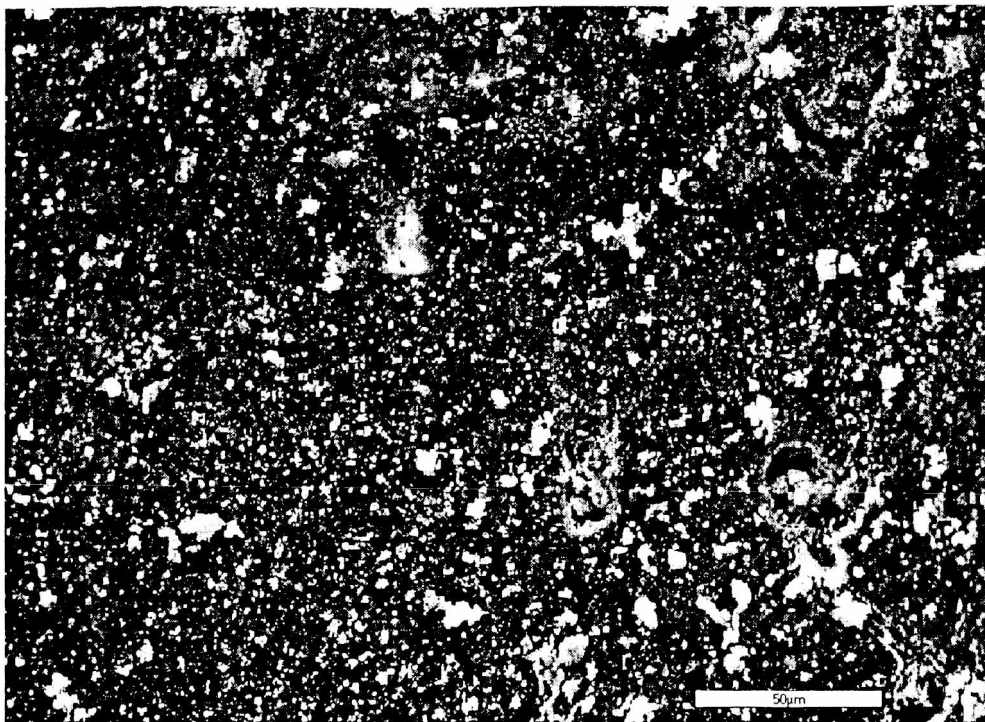
3.2.2. Badania mikroskopowe

Wyniki badań mikroskopowych (rys. 67-70) wskazują, że spośród badanych katalizatorów największą jednorodnością w ukształtowaniu powierzchni charakteryzują się katalizatory 24 (nośnik Al_2O_3) oraz 28 (nośnik $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$). Katalizator 23 (nośnik $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) cechuje większa niejednorodność powierzchni. Na powierzchni tego katalizatora widoczna jest duża ilość jasnych punktów odpowiadających wyniesieniom powierzchni oraz punktów ciemnych odzwierciedlających obecność porów i zagłębień niedostępnych dla elektronów. Największą niejednorodnością w ukształtowaniu powierzchni charakteryzuje się katalizator 25 (nośnik typu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) (rys. 69).

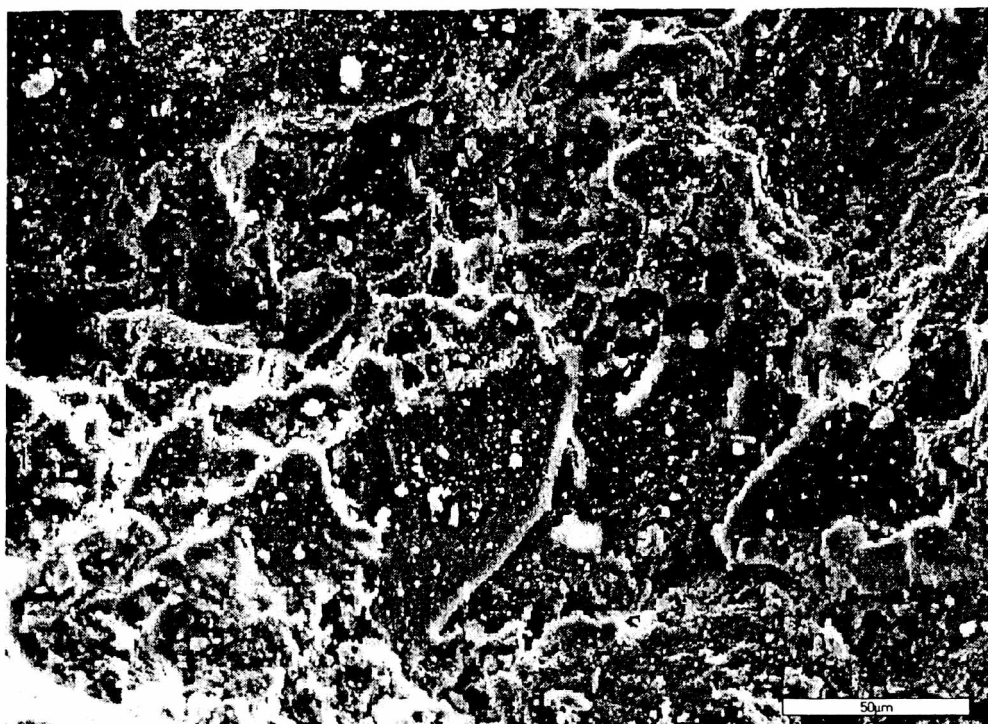
Na podstawie wyników oznaczeń rozkładu pierwiastków na powierzchni katalizatorów (rys. 71-74) można stwierdzić, że rozmieszczenie molibdenu i niklu na powierzchni badanych katalizatorów jest równomierne. Jedynie w przypadku katalizatora 23 stwierdza się obniżoną zawartość molibdenu w miejscach, w których zawartość tlenku tytanowego jest większa. Na podstawie tej obserwacji można przypuszczać, że tytan w ograniczonym stopniu sorbuje się na tlenku tytanowym naniesionym stosowaną metodą impregnacji. Rozmieszczenie tlenku tytanowego na powierzchni katalizatora 25 jest bardziej równomierne aniżeli w przypadku katalizatora 23. Skupiska tlenku tytanowego mają rozmiary około $1\text{ }\mu\text{m}$. Na powierzchni katalizatora 23 stwierdza się występowanie obszarów nie zawierających tlenku tytanowego oraz miejsc jego dużego zagęszczenia. W przypadku katalizatora 28 tlenek tytanowy tworzy skupiska o większych rozmiarach aniżeli w przypadku katalizatorów 23 i 25. Aglomeraty tlenku tytanowego na powierzchni katalizatora 28 mają średnice od 1 do $5\text{ }\mu\text{m}$ przy czym przeważają skupiska o średnicy $3\text{ }\mu\text{m}$ co świadczy o tym, że istotnym problemem w preparatyce tego typu nośników binarnych jest uzyskanie jednorodnego charakteru próbki przed jej formowaniem.



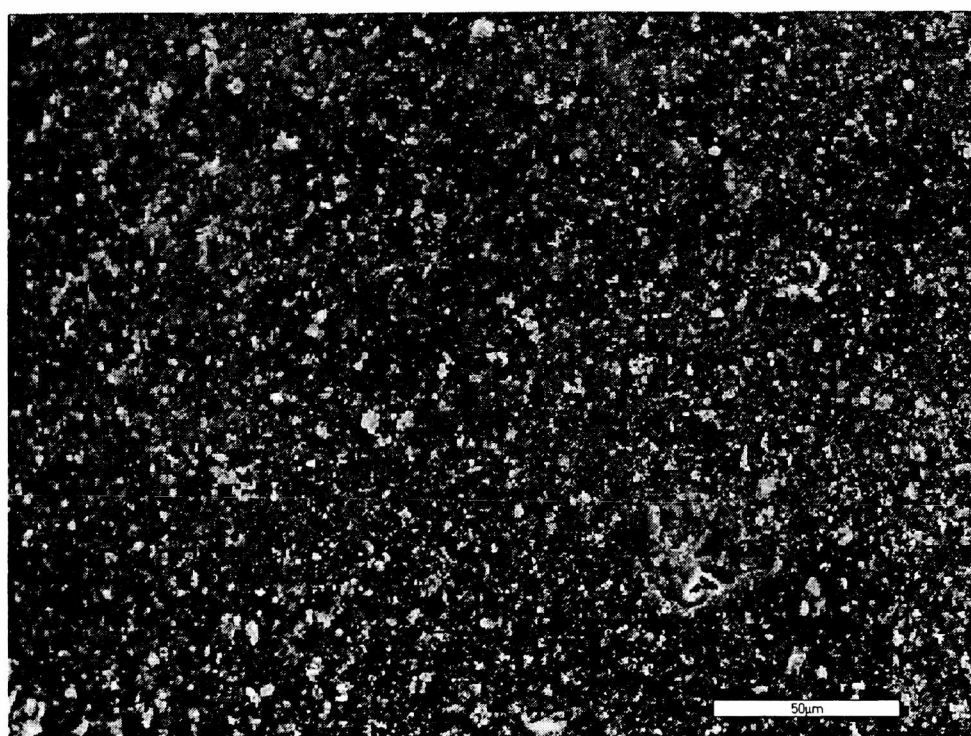
Rys. 67 Topografia powierzchni katalizatora 24 (pow. $\times 500$).



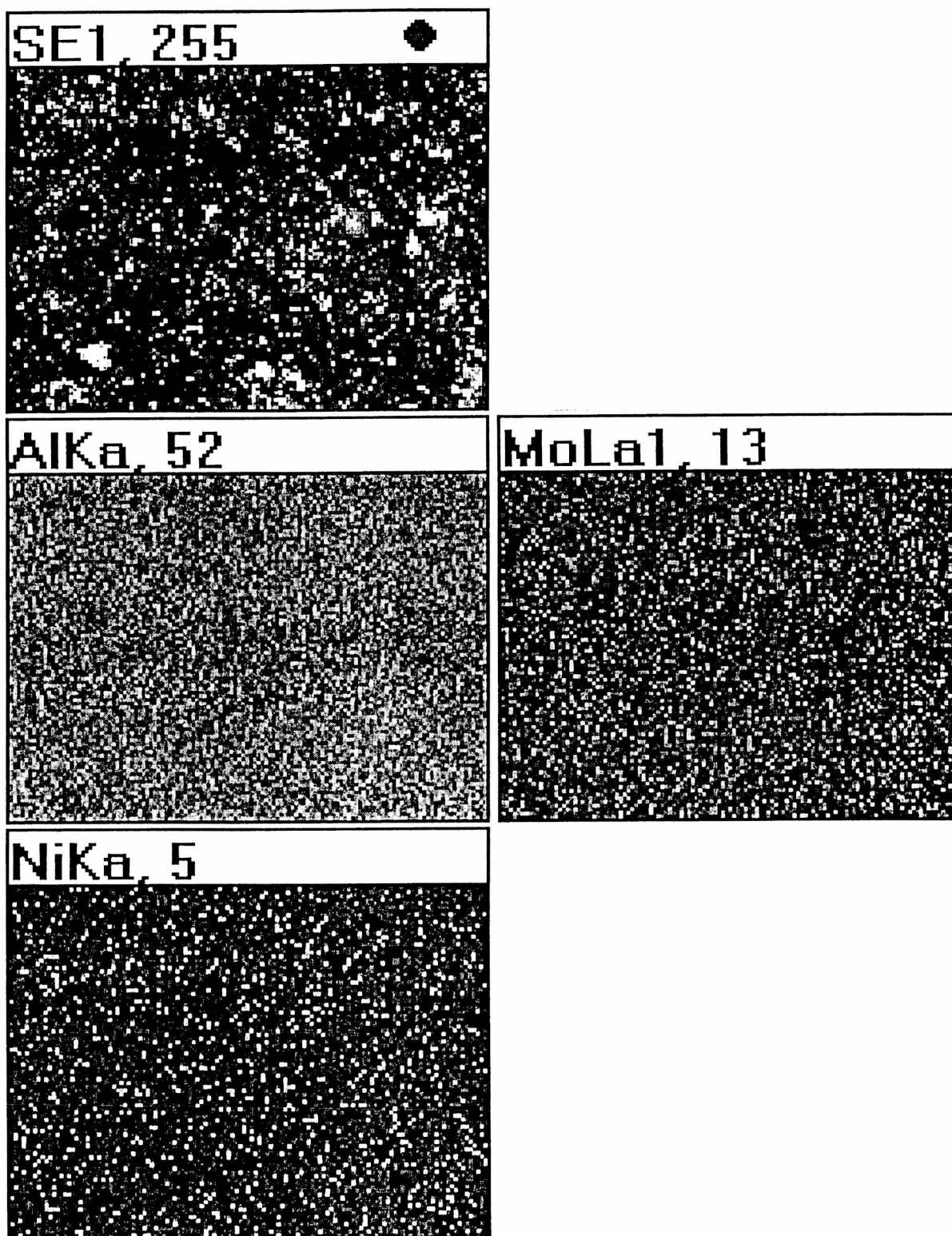
Rys. 68 Topografia powierzchni katalizatora 23 (pow. $\times 500$).



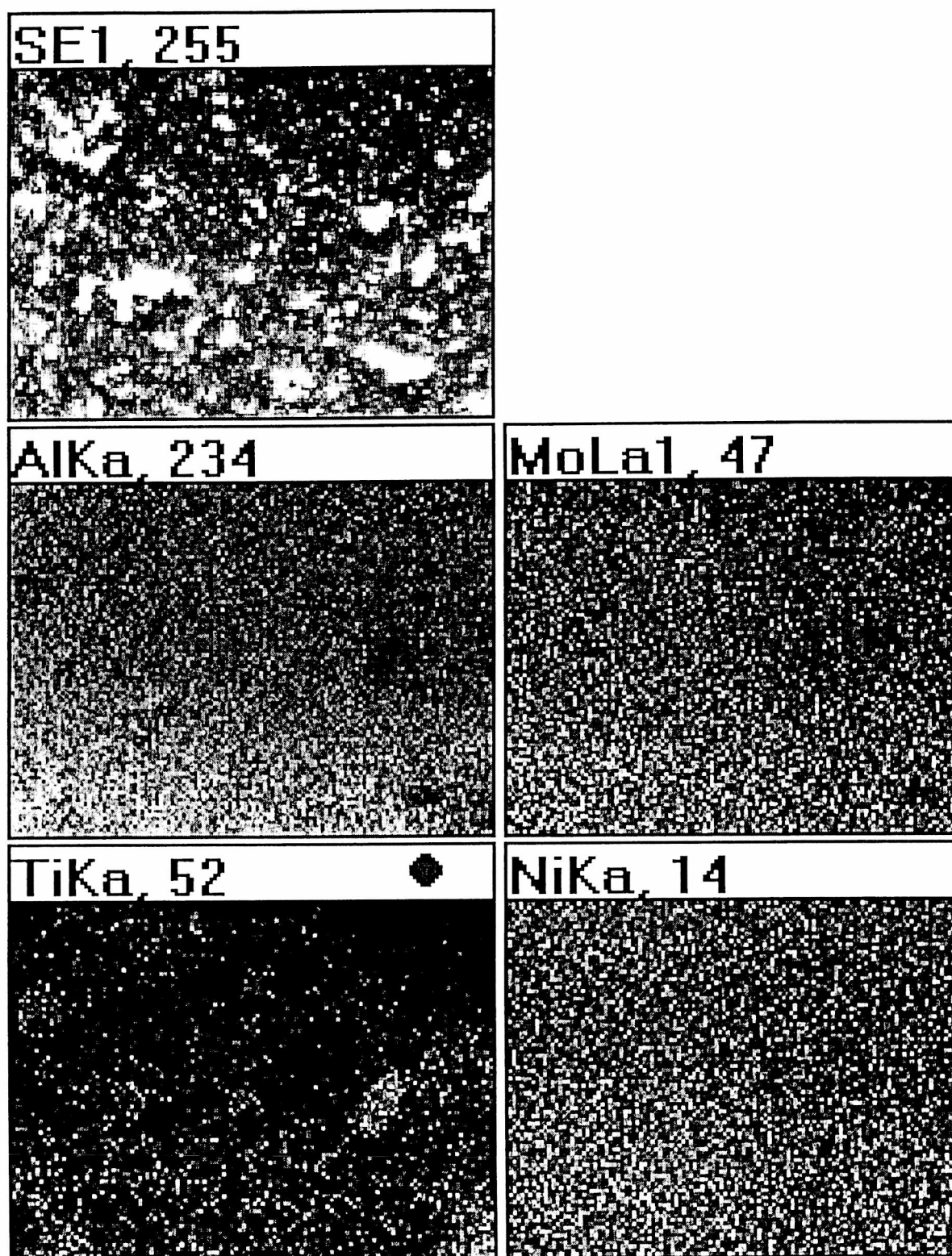
Rys. 69 Topografia powierzchni katalizatora 25 (pow. $\times 500$).



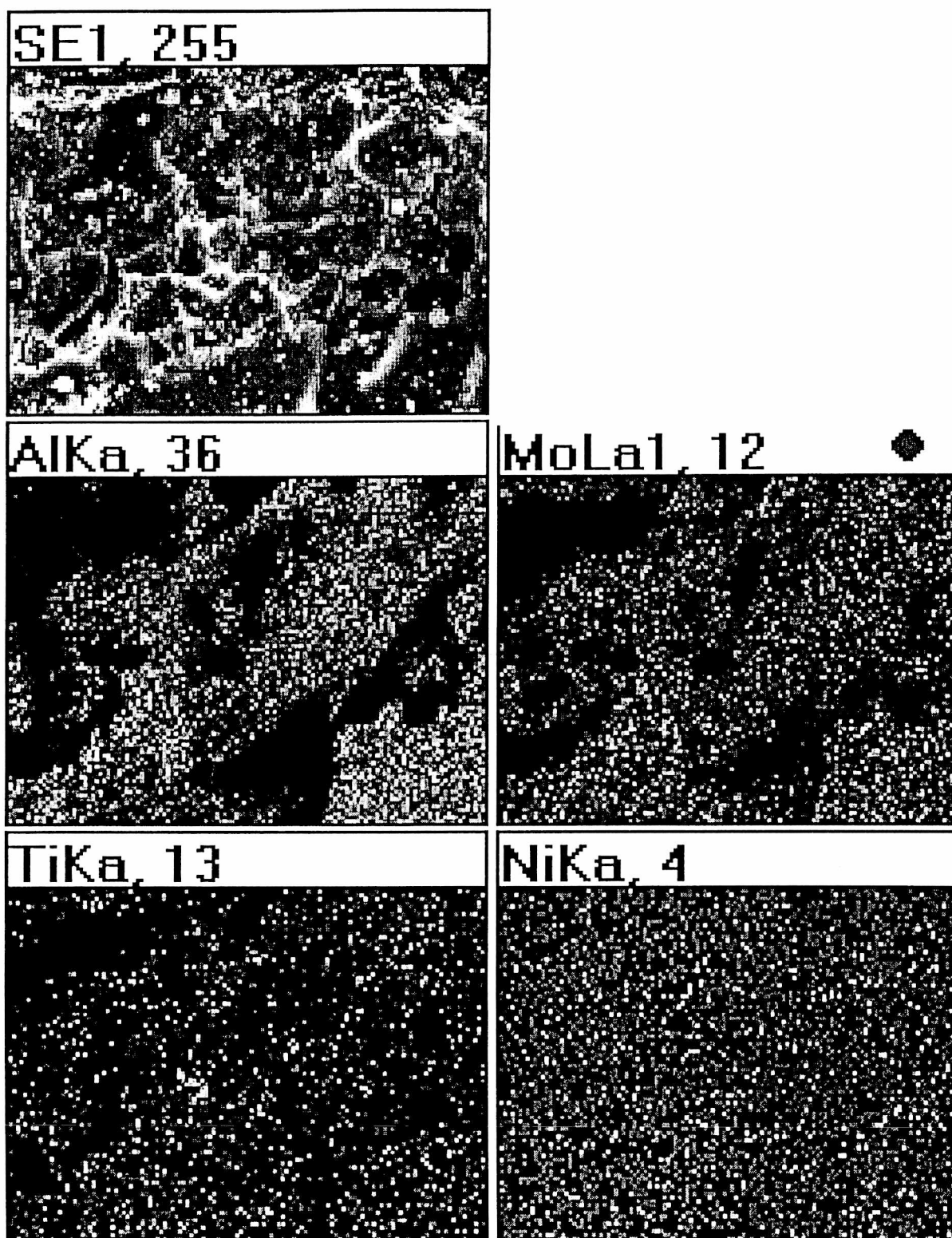
Rys. 70 Topografia powierzchni katalizatora 28 (pow. $\times 500$).



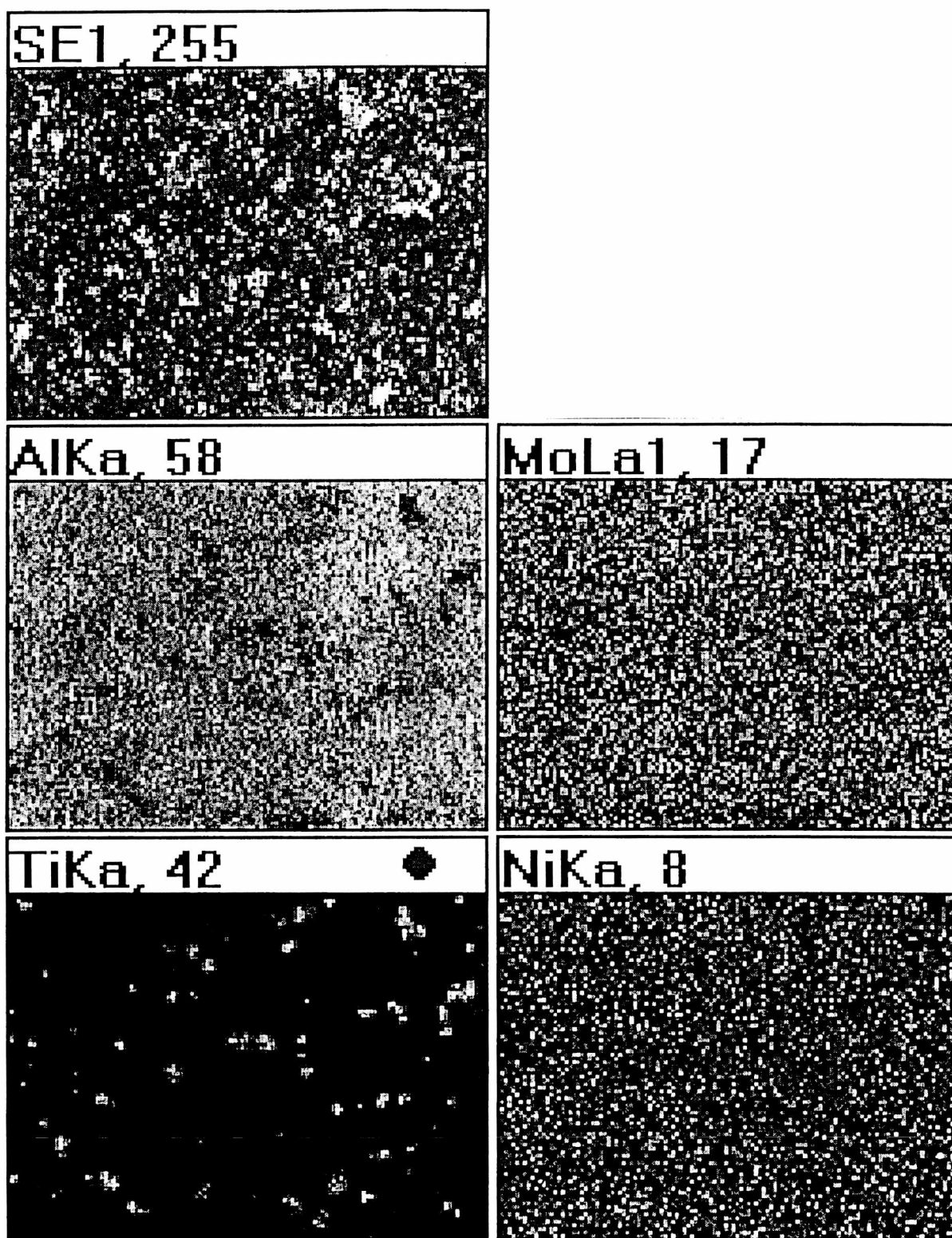
Rys. 71 Rozmieszczenie pierwiastków na powierzchni katalizatora 24, SEI, 255-topografia powierzchni, (pow. $\times 1000$).



Rys. 72 Rozmieszczenie pierwiastków na powierzchni katalizatora 23, SEI, 255-topografia powierzchni, (pow. $\times 1000$).



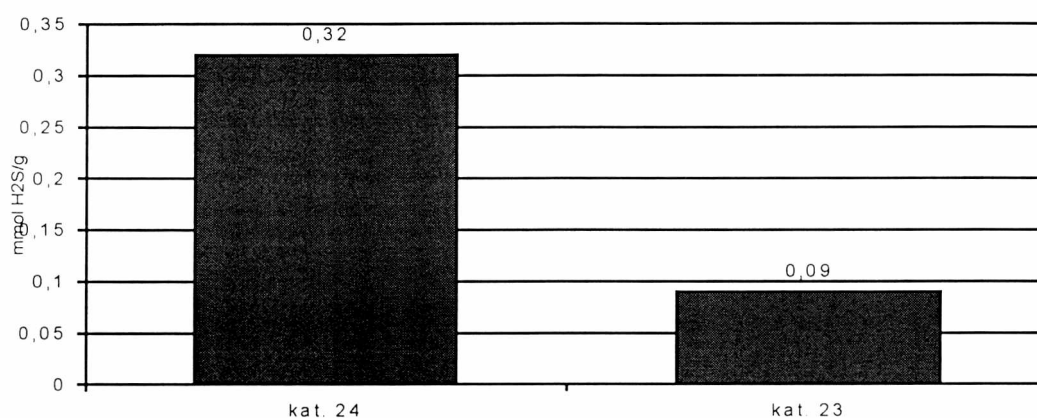
Rys. 73 Rozmieszczenie pierwiastków na powierzchni katalizatora 25, SE1, 255-topografia powierzchni, (pow. $\times 1000$).



Rys. 74 Rozmieszczenie pierwiastków na powierzchni katalizatora 28, SE1, 255-topografia powierzchni, (pow. $\times 1000$).

3.3. Sulfidacja katalizatorów

Wyniki sulfidacji katalizatorów mieszaniną $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (6,6 %obj. H_2S) uzyskane w temperaturze aktywacji tych katalizatorów ($340\text{ }^\circ\text{C}$) przedstawione na **rysunku 75** świadczą o istotnym wpływie wprowadzenia tytanu na ilość zużywanego siarkowodoru.



Rys. 75 Proces sulfidacji katalizatorów za pomocą mieszaniną $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$.

Ilość siarkowodoru wymagana dla nasiarczania katalizatora 24 ($\text{MoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$) wynosi 0,32 mmol/g i jest znacznie większa aniżeli w przypadku katalizatora 23 ($\text{MoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$).

3.4. Skład fazowy katalizatorów molibdenowo-niklowych

Wyniki oznaczeń XRD wskazują, że w przypadku wszystkich katalizatorów występują linie charakterystyczne dla $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (**rys. 76, tab. 55**). Wprowadzenie tytanu do nośnika na etapie preparatyki wodorotlenku glinowego (kat. 25) ma wpływ na udział fazy krystalicznej tlenku glinowego w otrzymanych katalizatorach. Katalizator ten charakteryzuje się, w porównaniu do katalizatorów 24 oraz katalizatorów 23 i 28 najmniejszym udziałem tlenku glinowego w formie krystalicznej. Dyfraktogram katalizatora 28 potwierdza, że w preparatyce tego katalizatora użyto tlenek tytanowy w formie rutylu.

Dyfraktogramy katalizatorów molibdenowo-niklowych poddanych procesowi redukcji do temperatury $900\text{ }^\circ\text{C}$ (**rys. 77**) wskazują, że

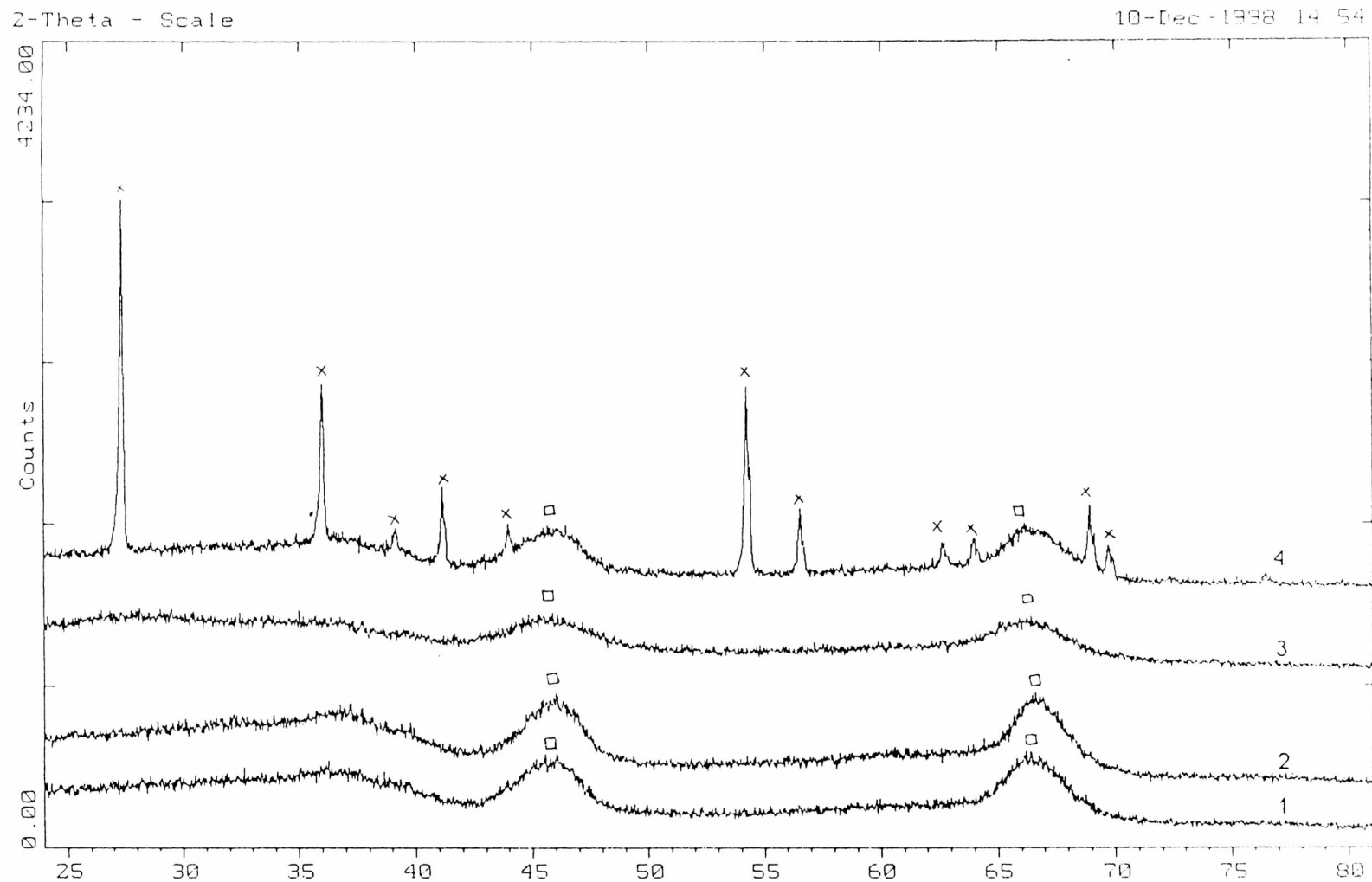
wprowadzenie tytanu metodą współstrącania hydrożeli (kat. 25) obniża temperaturę wykrywania wysokotemperaturowej odmiany tlenku glinowego - korundu. W przypadku tego katalizatora w wyniku redukcji do temperatury 900 °C znaczna część amorficznego tlenku tytanowego uległa przekształceniu do rutylu. Dyfraktogramy pozostałych katalizatorów zawierających TiO_2 wskazują, że proces redukcji nie ma wpływu na skład fazowy tlenku tytanowego; katalizator 28 charakteryzuje się występowaniem tlenku tytanowego w formie rutylu zaś katalizator 23 - w postaci amorficznej.

Otrzymane wyniki wskazują, że wprowadzenie tlenku tytanowego metodą impregnacji (nośnik typu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ - kat. 23) oraz metodą zmieszania z tlenkiem tytanowym w formie rutylu (nośnik typu $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ - kat. 28) inhibuje proces wykrywania $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ w wyższych temperaturach.

Wyniki badań rentgenograficznych wskazują, że sposób wprowadzenia tytanu do nośnika ma wpływ na przebieg procesu redukcji molibdenu do Mo^0 . Katalizator 25 (nośnik typu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) charakteryzuje się największą ilością Mo^0 . W przypadku katalizatorów 24 i 28 stwierdzono występowanie po procesie redukcji śladowych ilości molibdenu na zerowym stopniu utlenienia.

Porównanie dyfraktogramów otrzymanych dla katalizatorów 24 i 28 wskazuje, że w tych katalizatorach po procesie redukcji występuje krystaliczna faza MoO_2 . Natomiast w katalizatorach zawierających tlenek tytanowy w formie amorficznej (kat. 23 i 28) nie obserwuje się występowania krystalicznej fazy MoO_2 .

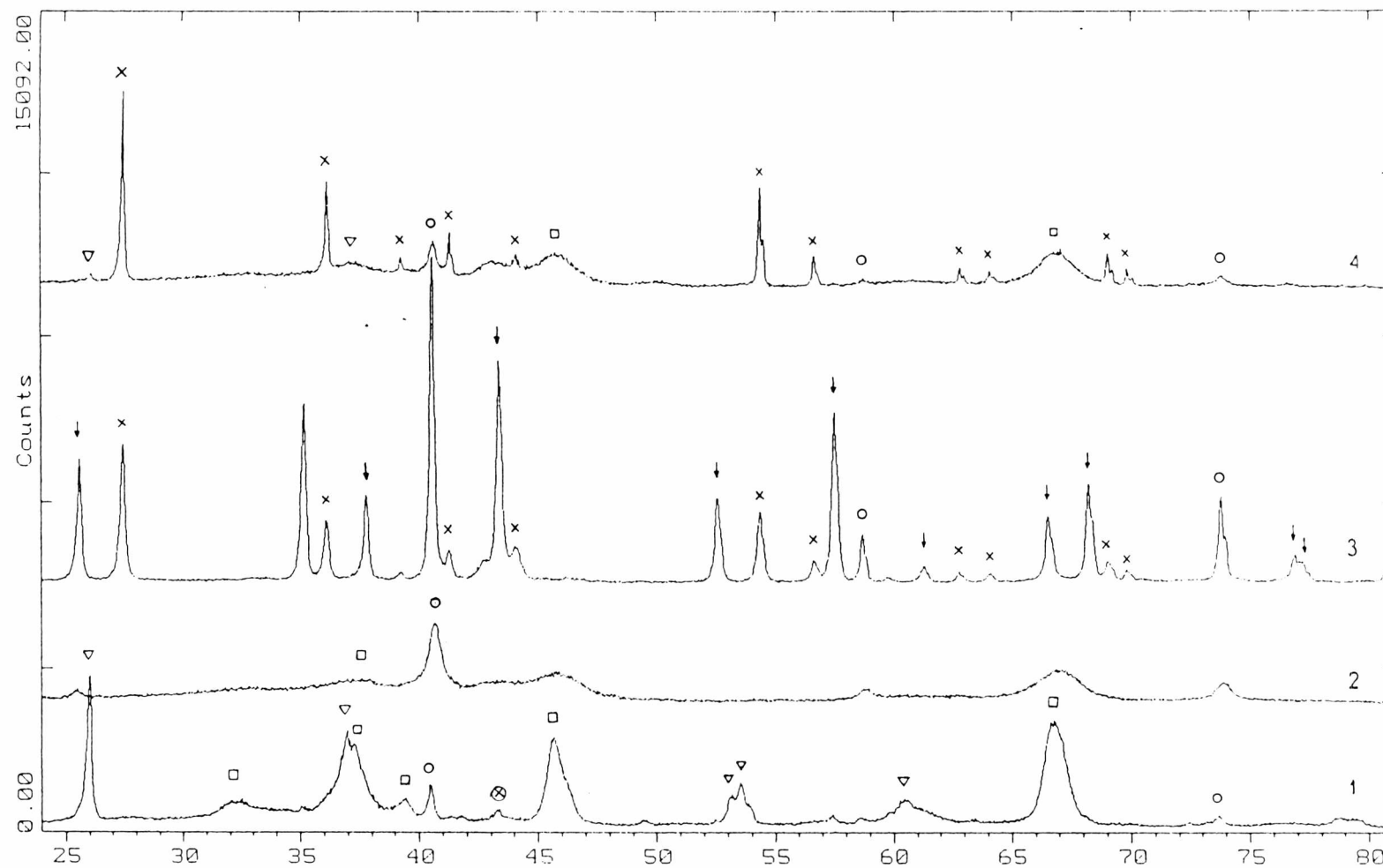
Obecność linii charakterystycznych dla krystalicznej formy NiO stwierdzono jedynie w przypadku katalizatora $\text{MoNi/Al}_2\text{O}_3$ (kat. 24).



Rys. 76 Dyfraktogram katalizatorów 1- kat. 24, 2 -kat. 23, 3 - kat. 25, 4 - kat. 28 kalcynowanych w temperaturze 450 °C, gdzie:
□- γ - Al_2O_3 , x- TiO_2 (rutyl).

2-Theta - Scale

10-Dec-1998 14 53



Rys. 77 Dyfraktogram katalizatorów 1- kat. 24, 2 -kat. 23, 3 - kat. 25, 4 - kat. 28 zredukowanych do temperatury 900 °C. gdzie: $\square$ - γ - Al_2O_3 , $\circ$ -Mo, $\downarrow$ - Al_2O_3 (korund), $\times$ - TiO_2 (rutyl), ∇ - MoO_3 , $\otimes$ - NiO .

3.5. Badania TPR katalizatorów molibdenowych i molibdenowo-niklowych

Wyniki redukcji do temperatury 900 °C katalizatorów kalcynowanych w temperaturze 450 °C (tab. 55, rys. 78-81) wskazują, że wpływ nośnika na promotujące działanie niklu jest największy w przypadku katalizatora 28, otrzymanego z zastosowaniem nośnika $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$. W wyniku wprowadzenia 3 %mas. NiO maksimum zużycia wodoru dla tego katalizatora zachodziło, w porównaniu z katalizatorem 28(0) w temperaturze o 115 stopni niższej. Katalizator, którego nośnik otrzymano metodą współstrącania (kat. 25), w porównaniu do odpowiedniego katalizatora nie promotowanego niklem (kat. 25(0)) charakteryzuje się obniżeniem temperatury maksymalnego zużycia wodoru o 53 stopnie. W przypadku katalizatorów, których nośnikiem jest tlenek glinowy różnica między położeniem maksimów zużycia wodoru przez katalizator molibdenowy (kat. 24(0)) i molibdenowo-niklowy (kat. 24) wynosiła 70 stopni.

Wpływ nośnika na promotujące działanie niklu na przebieg redukcji katalizatorów poddanych reutlenieniu w temperaturze 700 °C ma, w porównaniu do katalizatorów świeżych podobny charakter. Jednak obserwowane różnice położenia pików maksymalnego zużycia wodoru podczas redukcji katalizatorów molibdenowo-niklowych i molibdenowych, w porównaniu do katalizatorów świeżych są mniejsze.

Stwierdzono również, że metoda otrzymania i skład nośnika mają wpływ na promotujące działanie niklu w przypadku katalizatorów poddanych reutlenieniu w temperaturze 900 °C. Wprowadzenie tytanu do nośnika metodą zmieszania tlenków wpływa na większy, w porównaniu do katalizatora nie zawierającego dwutlenku tytanu (kat. 24 i 24(0)) wpływ niklu na podatność na redukcję; w przypadku katalizatorów 28 i 28(0) różnica między położeniem maksimów zużycia wodoru wynosi 35 stopni, a w przypadku katalizatorów nie zawierających tytanu (kat. 24 i 24(0)) różnica ta jest o połowę mniejsza.

Promotujący wpływ niklu na przebieg redukcji stwierdzono również w przypadku katalizatora, którego nośnik otrzymano metodą współstrącania. Katalizator molibdenowy na tym nośniku (kat. 25(0)), którego redukcja po

reutlenieniu w temperaturze 900 °C zachodziła w nieznacznym stopniu wykazywał wzrost podatności na redukcję po wprowadzeniu 3 %mas. NiO. Przyczyną bardzo niskiej podatności na redukcję katalizatora 25(0) może być spiekanie fazy aktywnej podczas reutlenienia w temperaturze 900 °C.

Profile termoprogramowanej redukcji otrzymane w I cyklu doświadczeń (tab. 55, rys. 78 - 81) wskazują, że świeże i poddane reutlenieniu w temperaturze 700 °C katalizatory molibdenowo-niklowe zawierające tytan (kat. 25 i 28) charakteryzują się, w porównaniu do katalizatora 24 (nośnik Al_2O_3) większą podatnością na redukcję. Maksimum zużycia wodoru dla katalizatora 28 (nośnik $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$) występuje, w porównaniu do katalizatora 24 (nośnik Al_2O_3) w temperaturze o 25 stopni niższej. Różnica w położeniu maksimów zużycia wodoru dla tych katalizatorów nie zmienia się w przypadku ich reutlenienia w temperaturze 700 i 900 °C. Nieco mniejsze różnice w położeniu tych maksimów (około 18 stopni) dla prób świeżych i poddanych reutlenieniu w temperaturze 700 °C występują dla katalizatora 24 (nośnik Al_2O_3) w porównaniu do katalizatorów 25 (nośnik otrzymany metodą współstrącania) i 23 (nośnik impergnowany r-em TiCl_4). W przypadku katalizatorów poddanych reutlenieniu w temperaturze 700 °C stwierdzono, że katalizatory 25 i 23 charakteryzują się, w porównaniu do katalizatora 28 (nośnik typu $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$) nieco mniejszą podatnością na redukcję.

Na podstawie wyników TPR otrzymanych w II cyklu doświadczeń (tab. 56, rys. 82) stwierdzono, że bez względu na skład chemiczny nośników do temperatury 300 °C nie zachodzi redukcja katalizatorów molibdenowo-niklowych. W przypadku redukcji katalizatorów poddanych reutlenieniu w temperaturze 700 °C stwierdzono, że katalizator 23 (nośnik $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) i katalizator 28 (nośnik $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$) charakteryzowały się zbliżoną podatnością na redukcję (maksimum zużycia wodoru w temperaturze około 450 °C). Katalizator 25 (nośnik typu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) charakteryzuje się, w porównaniu do katalizatorów 23 i 28, nieco mniejszą podatnością na redukcję.

Tabela 55 Wpływ składu katalizatorów na podatność na redukcję (I cykl doświadczeń).

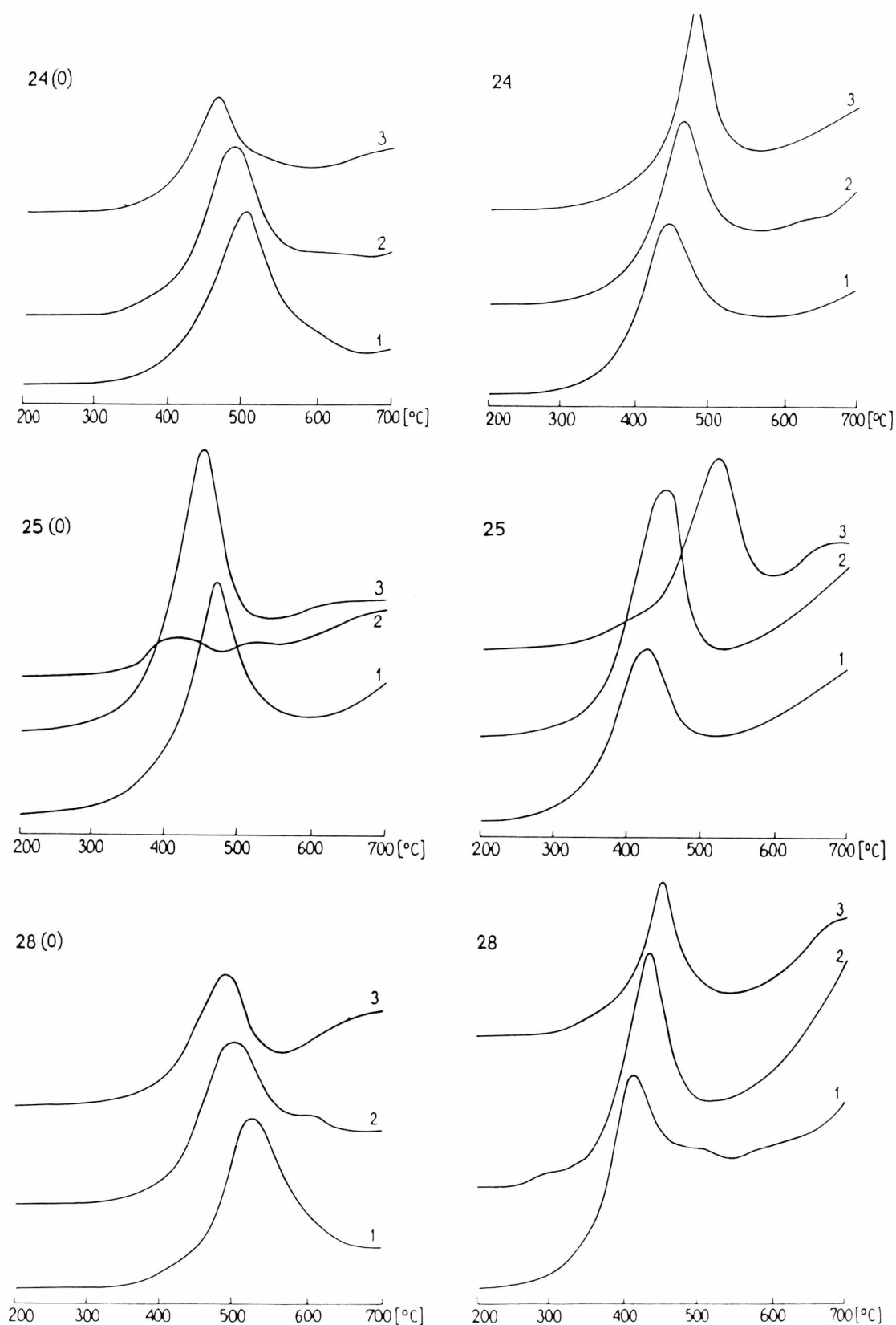
cykl I: TPR_{do 900} → TPO₇₀₀ → TPR_{do 900} → TPO₉₀₀ → TPR_{do 900} °C

	Położenie maksimum niskotemperaturowego piku [°C]						
Katalizator	24(0)	24	23	25(0)	25	28(0)	28
Redukcja po kalcynacji w 450 °C	510	440	410	475	422	530	415
Redukcja po reutlenieniu w 700 °C	485	465	435	450	445	505	440
Redukcja po reutlenieniu w 900 °C	465	480	475	-	520	490	455

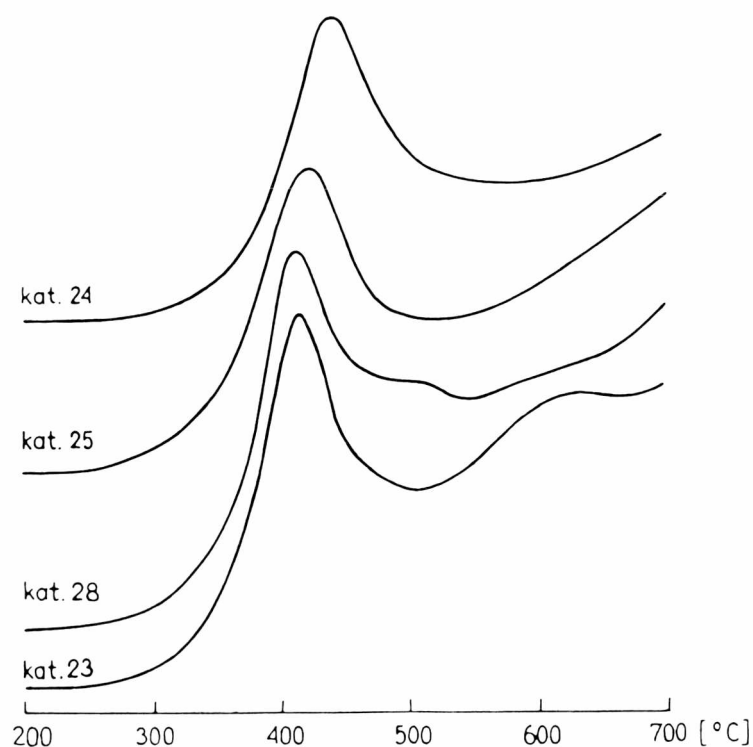
Tabela 56 Wpływ składu katalizatorów na podatność na redukcję (II cykl doświadczeń).

cykl II: TPR_{do 300} → TPO₇₀₀ → TPR_{do 900} °C

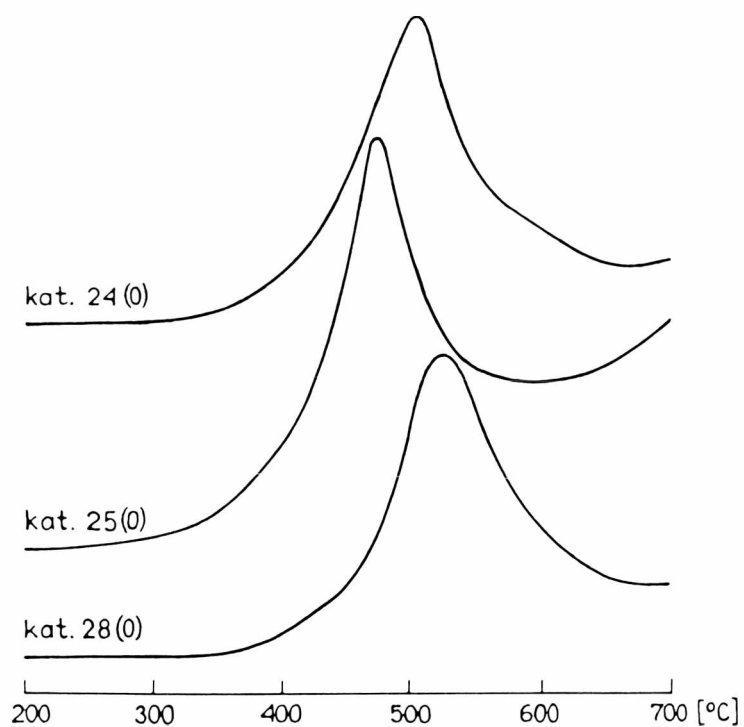
	Położenie maksimum niskotemperaturowego piku [°C]		
Katalizator	Kat. 24	Kat. 25	Kat. 28
Redukcja do 300 °C	-	-	-
Redukcja po reutlenieniu w 700 °C	460	450	445
Redukcja po reutlenieniu w 900 °C	-	475	430



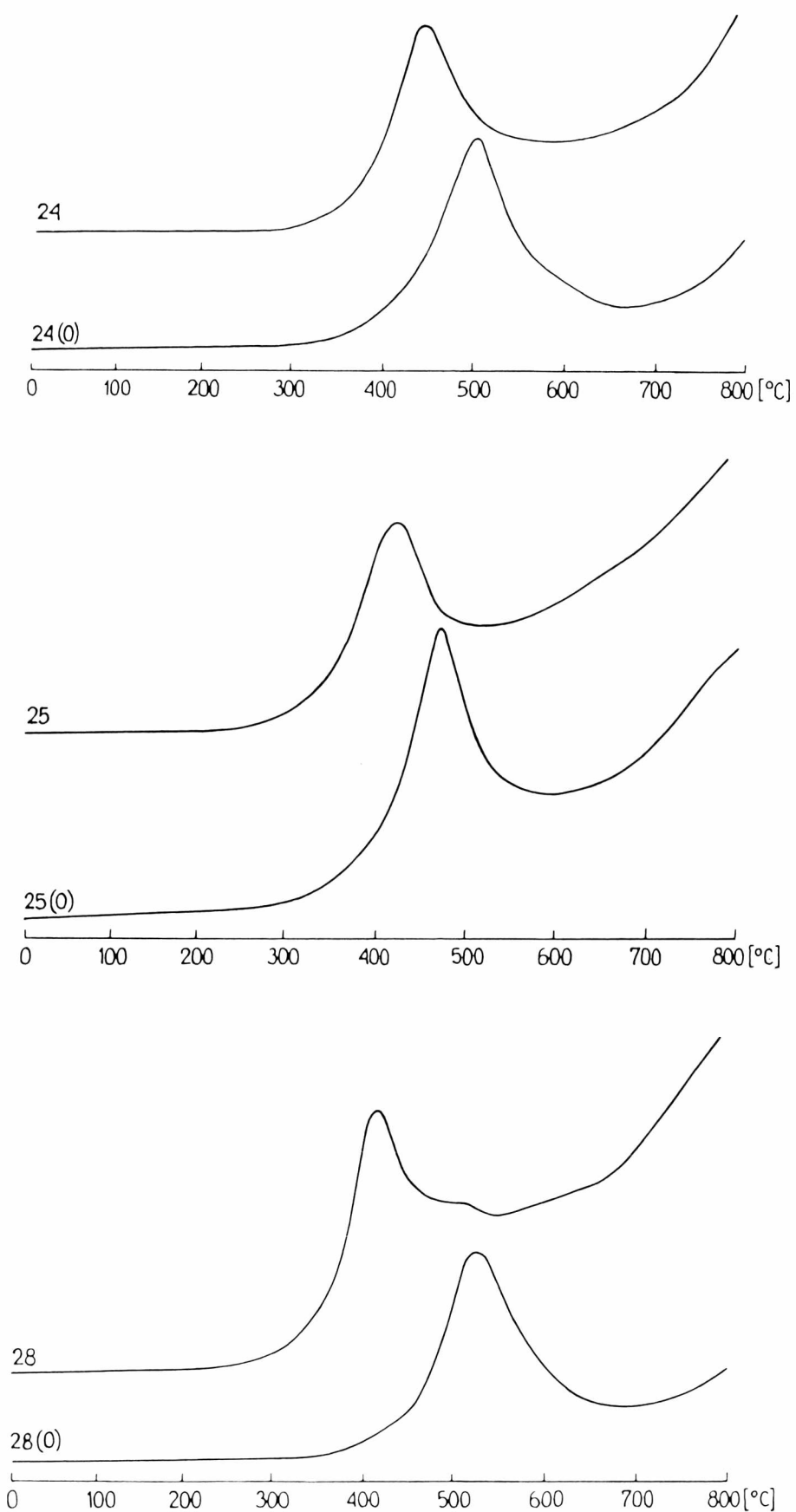
Rys. 78 Podatność na redukcję katalizatorów molibdenowych i molibdenowo-niklowych na podstawie wyników w I cyklu doświadczeń, gdzie 1 - TPR do 900°C prób kalcynowanych w 450 °C, 2 - TPR do 900°C prób po TPO₇₀₀, 3 - TPR do 900°C prób po TPO₉₀₀



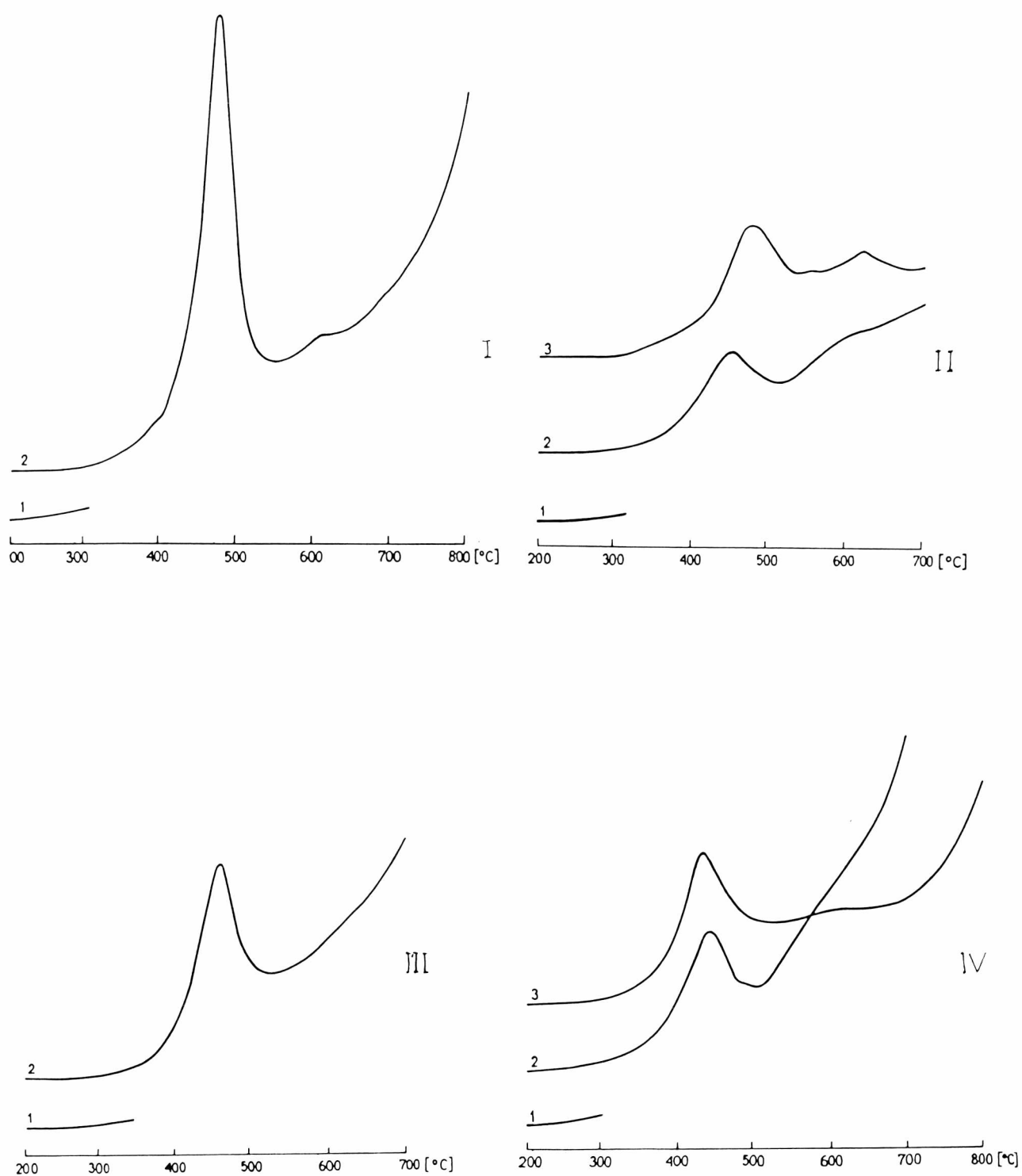
Rys. 79 Wpływ nośnika na podatność na redukcję do temperatury 900 °C katalizatorów molibdenowych kalcynowanych w 450 °C.



Rys. 80 Wpływ nośnika na podatność na redukcję do temperatury 900°C katalizatorów molibdenowo-niklowych kalcynowanych w 450 °C.



Rys. 81 Wpływ niklu na podatność na redukcję do temperatury 900°C katalizatorów kalcynowanych w 450 °C.



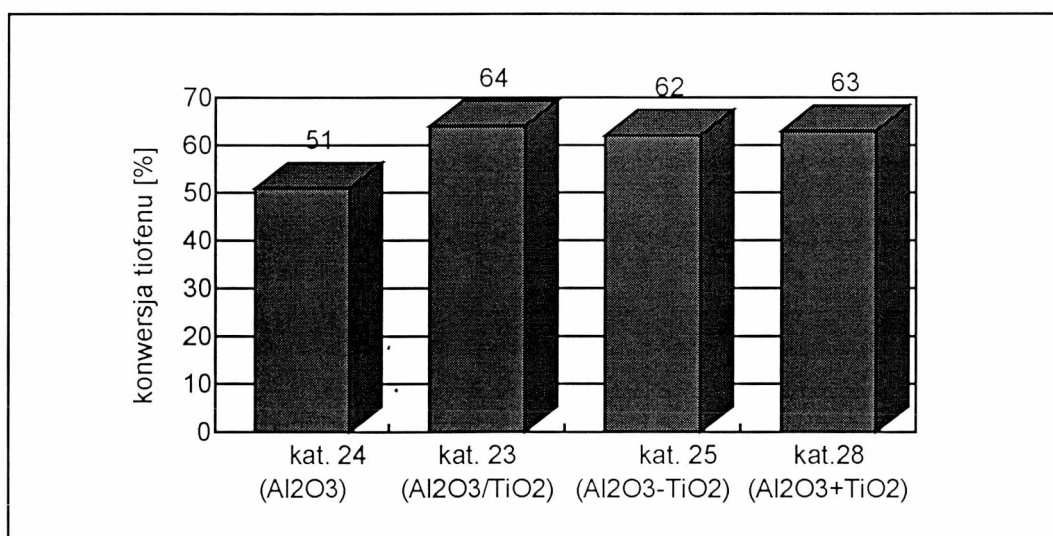
Rys. 82 Podatność na redukcję katalizatorów molibdenowo-niklowych na podstawie wyników w II cyklu doświadczeń, gdzie: **I** - kat. 24, **II** - kat. 23, **III** - kat.25, **IV**- kat. 28, gdzie: 1 - TPR do 300°C, 2 - TPR do 900°C po TPO₇₀₀, 3 - TPR do 900°C po TPO₉₀₀.

Wpływ sposobu wprowadzenia tytanu do nośnika jest obserwowany w przypadku redukcji katalizatorów molibdenowo-niklowych po ich reutlenieniu w temperaturze 900 °C. W przypadku gdy TiO_2 wprowadzono metodą współstrącania (kat. 25) nie obserwuje się charakterystycznego piku zużycia wodoru. Natomiast gdy tytan wprowadzono na drodze zmieszania tlenków (kat. 28) stwierdzono większą, w porównaniu z katalizatorem 23 (nośnik $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) podatność na redukcję.

3.6. Aktywność katalizatorów

3.6.1. Ocena aktywności katalizatorów w reakcji hydrogenolizy tiofenu

Wyniki oznaczeń aktywności (rys. 83) wskazują, że sposób wprowadzenia tlenku tytanowego nie ma wpływu na aktywność katalizatorów; konwersja tiofenu na tych katalizatorach wynosiła około 63 % i była większa aniżeli na katalizatorze 24 (nośnik Al_2O_3) o ponad 10 %.



Rys. 83 Wpływ sposobu wprowadzenia tytanu na aktywność katalizatorów w reakcji hydrogenolizy tiofenu.

3.6.2. Aktywność katalizatorów w procesie hydrrafinacji surowców rzeczywistych

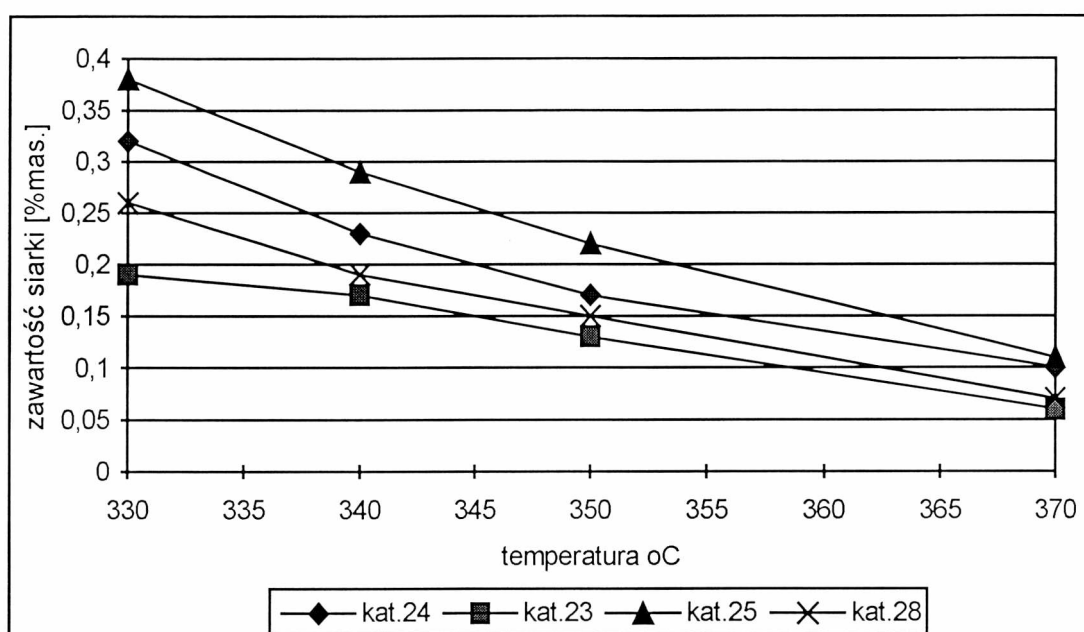
3.6.2.1. Ocena aktywności katalizatorów w procesie hydrrafinacji surowca 1

Proces hydroodsiarczania prowadzono w zakresie temperatur 330-370 °C, przy ciśnieniu 4 MPa, szybkości objętościowej podawania surowca

3 h^{-1} i stosunku wodoru do surowca $350:1 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$. Zawartość siarki w surowcu wynosiła $0,85 \text{ \%mas. S.}$

Wyniki oznaczeń aktywności (rys. 84, tab. 57) wskazują, że największy stopień odsiarczenia w badanym zakresie temperatur uzyskano stosując kat. 23 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$). Otrzymane katalizatory pod względem ich malejącej aktywności odsiarczającej można uszeregować następująco:

kat. 23 $\cong$ kat. 28 > kat. 24 > kat. 25. Różnica w stopniu odsiarczeniu surowca maleje wraz ze zwiększeniem temperatury procesu.



Rys. 84 Wpływ temperatury na aktywność katalizatorów w procesie hydroodsiarczania surowca 1 ($p - 4 \text{ MPa}$, $\text{LHSV} - 3 \text{ h}^{-1}$).

Wpływ temperatury procesu na aktywność odsiarczającą jest największy w przypadku katalizatora charakteryzującego się najniższą aktywnością (kat. 25) (tab. 58). W wyniku zwiększenia temperatury procesu z $330 \text{ }^{\circ}\text{C}$ do $370 \text{ }^{\circ}\text{C}$ stopień odsiarczenia surowca na tym katalizatorze zwiększa się o 32 %. W przypadku najbardziej aktywnego katalizatora (kat. 23) różnice stopnia odsiarczenia w badanym zakresie temperatur są najmniejsze; wynoszą one 13 %.

Tabela 57 Wpływ sposobu wprowadzenia tlenku tytanowego na aktywność katalizatorów w procesie hydroodsiarczania surowca (p - 4 MPa, LHSV - 3 h⁻¹).

Temperatura	Katalizator			
	24	23	25	28
	Typ nośnika			
	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /TiO ₂	Al ₂ O ₃ -TiO ₂	Al ₂ O ₃ +TiO ₂
Zawartość siarki [%mas.]				
330 °C	0,40	0,23	0,47	0,32
340 °C	0,28	0,21	0,36	0,24
350 °C	0,21	0,16	0,27	0,19
370 °C	0,13	0,07	0,14	0,08
Stopień odsiarczenia [%]				
330 °C	62	78	55	69
340 °C	73	80	66	77
350 °C	80	84	74	82
370 °C	88	93	87	92

Tabela 58 Zmiana stopnia odsiarczenia surowca w zależności od temperatury (ciśnienie 4 MPa, LHSV - 3 h⁻¹).

Katalizator	Zakres temperatur			
	330→340 °C	340→350 °C	350→370 °C	całkowity wzrost stopnia odsiarczenia
Wzrost stopnia odsiarczenia [%]				
24	11	7	8	26
23	2	2	9	13
25	10	9	13	32
28	7	6	9	22

Wpływ temperatury procesu na zmiany stopnia odsiarczenia surowca w przypadku katalizatorów 28 i 24 jest porównywalny; zmiany stopnia odsiarczenia wynoszą odpowiednio 22 i 26 %.

Otrzymane wyniki wskazują, że różnice w stopniu odsiarczenia spowodowane zwiększeniem temperatury procesu z 330 do 370 °C uzyskane przy ciśnieniu 4 i 6 MPa (tab. 58, 59) są porównywalne.

Wpływ ciśnienia na zmiany stopnia odsiarczenia surowca w badanych temperaturach przedstawiono w tabeli 60. Największy wpływ ciśnienia w badanym zakresie temperatur ma miejsce w przypadku katalizatora 24 (nośnik

Al₂O₃). Nie stwierdzono istotnego wpływu ciśnienia na zmiany stopnia odsiarczenia surowca na katalizatorach zawierających TiO₂.

Tabela 59 Zmiany stopnia odsiarczenia surowca w zależności od temperatury (p - 6 MPa, LHSV -3 h⁻¹).

Katalizator	Stopień odsiarczenia [%]			Całkowity wzrost stopnia odsiarczenia
	330 °C	350 °C	370 °C	%
24	65	85	93	28
23	80	87	96	16
25	56	76	89	33
28	72	86	94	22
	Zawartość siarki [%mas.]			Zmiana zawartości siarki [%mas.]
24	0,30	0,13	0,06	0,24
23	0,17	0,11	0,03	0,14
25	0,37	0,20	0,09	0,28
28	0,24	0,11	0,05	0,19

Tabela 60 Wpływ ciśnienia na stopień odsiarczenia surowca (LHSV - 3h⁻¹).

Kat.	Zmiany stopnia odsiarczenia [%]								
	T=330 °C			T=350 °C			T=370 °C		
	4 MPa	6 MPa	Δ	4 MPa	6 MPa	Δ	4 MPa	6 MPa	Δ
24	62	65	3	80	85	5	88	93	5
23	78	80	2	84	87	3	93	96	3
25	55	56	1	74	76	2	87	89	2
28	69	72	3	82	86	4	92	94	2

3.6.3. Ocena aktywności katalizatorów na podstawie wyników hydroodazotowania

Wyniki oznaczeń zawartości azotu w produktach otrzymanych w temperaturze 360 °C, przy ciśnieniu 6 MPa, szybkości objętościowej surowca 3 h⁻¹ i stosunku wodoru do surowca 350:1 Nm³/m³ przedstawiono w tabeli 61.

Tabela 61 Wpływ sposobu wprowadzenia tytanu na aktywność katalizatorów w procesie hydroodazotowania (zawartość azotu w surowcu 321ppm) (T - 360 °C, p- 6 MPa, LHSV - 3 h⁻¹).

Katalizator	24	23	25	28
Typ nośnika	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /TiO ₂	Al ₂ O ₃ -TiO ₂	Al ₂ O ₃ +TiO ₂
Zawartość azotu [ppm]	113	101	87	102
Stopień odazotowania [%]	65	69	73	68

Największą aktywność w procesie odazotowania wykazuje katalizator 25, w przypadku którego zastosowano nośnik otrzymany przez równoczesne strącanie hydrożeli z roztworów glinianu sodowego, chlorku tytanu i kwasu azotowego (nośnik Al₂O₃-TiO₂). Otrzymane wyniki potwierdzają rezultaty badań uzyskanych dla katalizatorów różniących się zawartością tlenku tytanowego (rozdział 2.6.). Największy stopień odazotowania surowca uzyskuje się na katalizatorach wykazujących najmniejszą aktywność hydroodsiarczającą.

3.6.4. Własności fizykochemiczne produktów hydrorafinacji

Oznaczenie własności fizykochemicznych wykonano dla prób otrzymanych w układzie parametrów zbliżonych do stosowanych w warunkach przemysłowych (temperatura 340 °C, ciśnienie 4 MPa, szybkość objętościowa surowca 3 h⁻¹, stosunek wodoru do surowca 350:1 Nm³/m³). Przed wykonaniem oznaczeń próby stabilizowano. Proces stabilizacji prób polegał na oddestylowaniu lekkich frakcji tj. frakcji o temperaturze wrzenia poniżej początkowej temperatury wrzenia surowca (236 °C). Wyniki oznaczeń własności fizykochemicznych przedstawiono w **tabeli 62**, skład frakcyjny w **tabeli 63**. Wydajność frakcji lekkiej przyjęto jako wskaźnik własności krakujących katalizatora (**tab. 64**).

W zależności od stosowanych katalizatorów otrzymano produkty o gęstości 0,850 - 0,857 g/cm³, lepkości 8,49 - 8,61 cSt, współczynnika załamania światła 1,4722 - 1,4792 i zawartości siarki 0,17 - 0,29 %mas.

Zawartość siarki jest, w porównaniu do prób niestabilizowanych, otrzymanych w analogicznych parametrach mniejsza o 0,04 - 0,07 %. Otrzymana różnica wynika z faktu, że podczas stabilizowania prób zachodzi usunięcie resztek siarkowodoru, który pozostał w produktach pomimo przemywania ich roztworem NaOH.

Tabela 62 Własności fizykochemiczne produktów (T - 340 °C, p - 4 MPa, LHSV- 3 h⁻¹).

Katalizator	24	23	25	28
Typ nośnika	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /TiO ₂	Al ₂ O ₃ -TiO ₂	Al ₂ O ₃ +TiO ₂
Gęstość w 20 °C [g/cm ³]	0,857	0,850	0,857	0,854
Lepkość w 20 °C [cSt]	8,58	8,49	8,61	8,53
n _D	1,4784	1,4722	1,4792	1,4740
Zawartość siarki [%mas.]	0,23	0,17	0,29	0,19
Zawartość węgla w strukturach aromatycznych [%]	19,3	19,1	19,8	19,4

Otrzymane produkty charakteryzują się porównywalną z surowcem zawartością węglowodorów aromatycznych; różnice w procentowej zawartości węgla w strukturach aromatycznych (% C_A) mieszczą się w granicach błędu metody.

Aktywność krakująca katalizatorów zawierających tlenek tytanowy zależy od metody jego wprowadzenia do katalizatora. Największą aktywnością krakującą charakteryzuje się katalizator 23; do temperatury 360 °C oddestylowuje 96,2 %obj. produktu, podczas gdy w przypadku pozostałych katalizatorów około 90 %obj.

Tabela 63 Skład frakcyjny produktów (T - 340 °C, p - 4 MPa, LHSV- 3 h⁻¹).

	Katalizator 24	Katalizator 23	Katalizator 25
	Temperatura [°C]		
początek wrzenia	228	229	224
10 %obj.	270	266	267
20 %obj.	290	280	286
30 %obj.	301	290	297
40 %obj.	310	299	305
50 %obj.	318	306	314
60 %obj.	327	313	322
70 %obj.	335	321	333
80 %obj.	346	330	342
90 %obj.	364	344	362
do 360 °C	89	96,2	91
pozostałość	10,5 %	3 %	8,5 %
straty	0,5 %	0,8 %	0,5 %

Tabela 64 Własności krakujące katalizatorów (p - 4MPa, LHSV - 3h⁻¹).

	Katalizator		
	24	23	25
Typ nośnika	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /TiO ₂	Al ₂ O ₃ -TiO ₂
Parametry procesu	T - 330 °C		
Zawartość lekkiej frakcji [%mas.]	0,49	1,39	0,32
Parametry procesu	T - 340 °C		
Zawartość lekkiej frakcji [%mas.]	1,38	2,45	1,23
Parametry procesu	T -350 °C		
Zawartość lekkiej frakcji [%mas.]	1,62	4,48	1,48
Parametry procesu	T - 370 °C		
Zawartość lekkiej frakcji [%mas.]	3,73	5,81	3,47

3.6.5. Ocena aktywności katalizatorów w procesie hydroodsiarczania surowca 2

Ocenę aktywności katalizatorów w procesie hydroodsiarczania surowca zawierającego 1,05 % mas. siarki (surowiec 2), którego własności podano w

tabeli 20 prowadzono w temperaturach 340 °C i 370 °C przy ciśnieniu 5 MPa, przy szybkości objętościowej podawania surowca 3 h⁻¹ i stosunku wodoru do surowca 350 : 1 Nm³/m³ (**tab. 65**).

Tabela 65 Wpływ sposobu wprowadzenia tytanu na aktywność katalizatorów w procesie hydroodsiarczania (surowiec 2; 1,05 % mas. S) (p - 5 MPa, LHSV - 3 h⁻¹).

Katalizator	24	23	25	28
Typ nośnika	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /TiO ₂	Al ₂ O ₃ -TiO ₂	Al ₂ O ₃ +TiO ₂
Temperatura procesu [°C]	340			
Zawartość siarki [%mas.]	0,35	0,26	0,42	0,31
Stopień odsiarczenia [%]	65	75	60	70
Temperatura procesu [°C]	370			
Zawartość siarki [%mas]	0,14	0,10	0,15	0,12
Stopień odsiarczenia [%]	86	90	85	88

Otrzymane wyniki wskazują, że stopień odsiarczenia surowca 2 uzyskiwany w temperaturze 340 °C na katalizatorach zawierających TiO₂ jest mniejszy o 7 % aniżeli w przypadku surowca 1. Nieco większą różnicę w stopniu odsiarczenia surowców 1 i 2 w tej temperaturze stwierdzono w przypadku katalizatora 24 (10 %). W temperaturze procesu 370 °C różnice w odsiarczeniu surowców 1 i 2 są znacznie mniejsze i nie przekraczają w przypadku wszystkich badanych katalizatorów 5 %.

3.7. Wpływ zawartości składników aktywnych na aktywność katalizatorów

3.7.1. Wpływ zawartości molibdenu na aktywność katalizatorów molibdenowo-niklowych

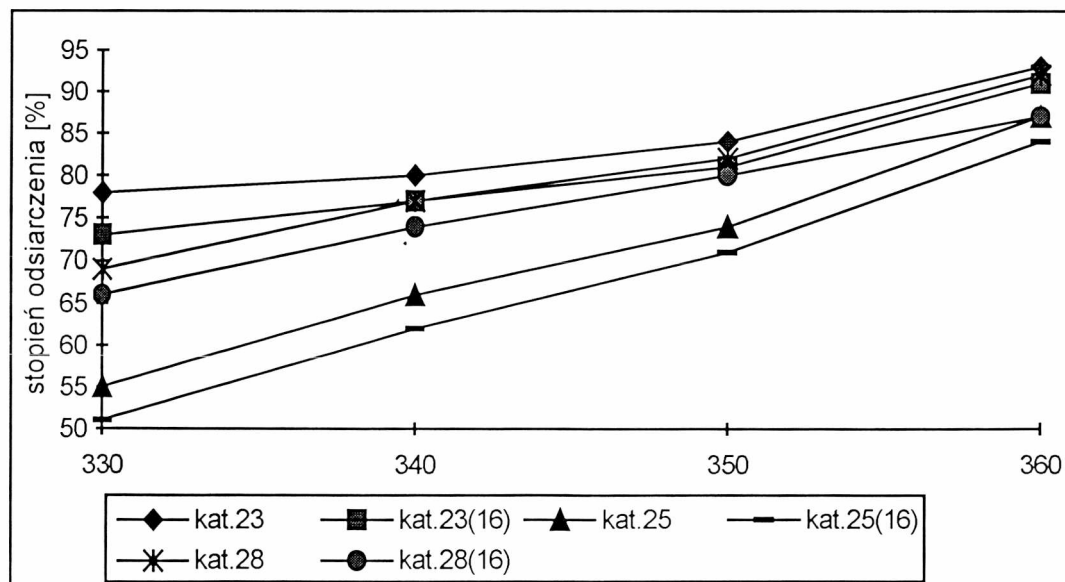
Sposób preparatyki nośników i skład badanych katalizatorów przedstawiono w **tabeli 66**. Wpływ zawartości molibdenu (12 i 16 %mas. MoO₃) na aktywność odsiarczającą katalizatorów zawierających tlenek tytanowy badano w procesie hydroodsiarczania surowca 1.

Tabela 66 Preparatyka i skład katalizatorów.

Katalizator	Typ nośnika	Zawartość MoO ₃ [%mas.]	Zawartość NiO [%mas.]	Zawartość TiO ₂ [%mas.]
23	Al ₂ O ₃ TiO ₂	12	3	15
25	Al ₂ O ₃ -TiO ₂			
28	Al ₂ O ₃ +TiO ₂			
23(16)	Al ₂ O ₃ TiO ₂	16	3	15
25(16)	Al ₂ O ₃ -TiO ₂			
28(16)	Al ₂ O ₃ +TiO ₂			

Wyniki doświadczeń (temperatura 330 °C - 360 °C, ciśnienie 4 MPa, szybkość objętościowa podawania surowca 3 h⁻¹, stosunek wodoru do surowca 350:1 Nm³/m³) wskazują, że stopień odsiarczenia surowca uzyskany na katalizatorach, zawierających 16 %mas. MoO₃ jest o 1 - 4 % mniejszy aniżeli na katalizatorach zawierających 12 %mas. MoO₃ (rys. 85).

Występowanie tych różnic w całym zakresie temperatur pozwala na wyciągnięcie wniosku, że w przypadku katalizatorów zawierających tlenek tytanowy zwiększenie zawartości molibdenu w badanym zakresie nie jest korzystne.



Rys. 85 Wpływ zawartości molibdenu na aktywność katalizatorów w odsiarczeniu surowca 1 (T - 340 °C, p - 4 MPa, LHSV - 3 h⁻¹).

3.7.2. Wpływ niklu na aktywność katalizatorów

Przedmiotem badań były katalizatory molibdenowe zawierające 12 %mas. MoO_3 i molibdenowo-niklowe zawierające 12 %mas. MoO_3 i 3 oraz 5 %mas. NiO (tab. 67). W tej serii doświadczeń porównano wyniki uzyskane w procesie hydrogenolizy tiofenu oraz wyniki hydroodsiarczania surowca rzeczywistego (surowiec 2).

3.7.2.1. Wpływ zawartości niklu na aktywność katalizatorów w reakcji hydrogenolizy tiofenu

Wyniki oznaczeń aktywności badanych katalizatorów w reakcji hydrogenolizy tiofenu przedstawione na rysunku 86 wskazują, że najniższą konwersję tiofenu uzyskano na katalizatorach 24(0) - 35 % i 28(0) - 37 %. Katalizatory molibdenowe, w preparatyce których stosowano nośniki typu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ i $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ charakteryzują się większą aktywnością. Badane katalizatory molibdenowe pod względem ich malejącej aktywności można uszeregować następująco: kat. 23(0) > kat. 25(0) > kat. 28(0) $\cong$ kat. 24(0).

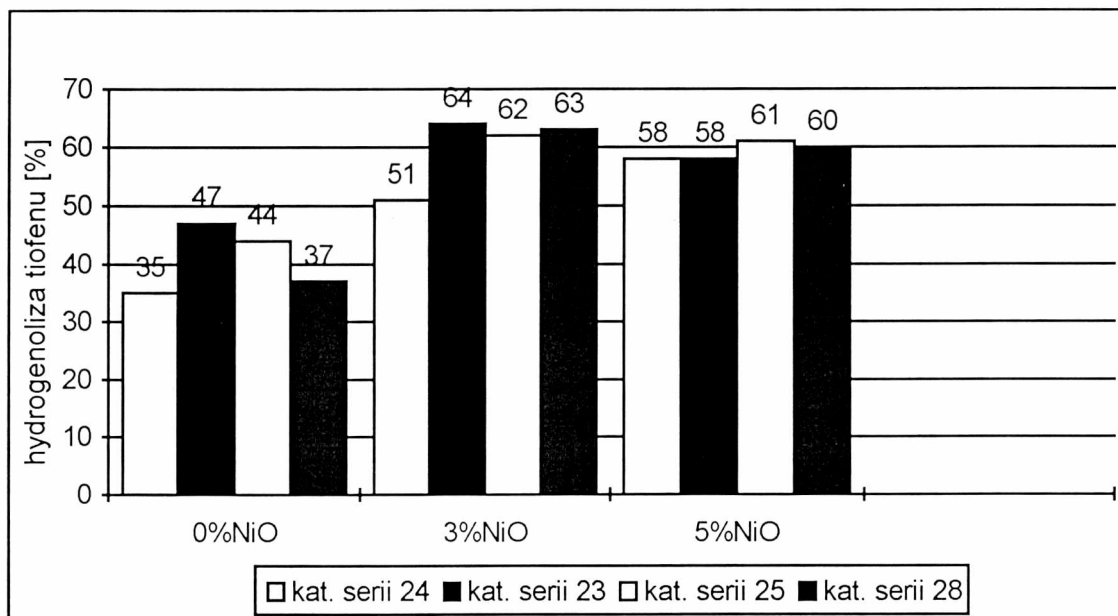
Tabela 67 Oznaczenia i skład katalizatorów.

Kat.	Typ nośnika	NiO	MoO_3	Kat.	Typ nośnika	NiO	MoO_3
24	Al_2O_3	3	12	23	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	3	12
24(0)		0		23(0)		0	
24(5)		5		23(5)		5	
25	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	3	12	28	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{+TiO}_2$	3	12
25(0)		0		28(0)		0	
25(5)		5		28(5)		5	

Spośród katalizatorów molibdenowych dotowanych tytanem najbardziej „czuły” na dodatek promotora okazał się katalizator najmniej aktywny - kat. 28(0). W rezultacie wprowadzenia 3 %mas. NiO (kat. 28) uzyskano zwiększenie konwersji o 26 %. W przypadku katalizatora molibdenowego o największej aktywności - kat. 23(0), w wyniku wprowadzenia 3 %mas. NiO (kat. 23) uzyskano zwiększenie konwersji o 16 %. W przypadku tego

katalizatora promotujący wpływ niklu jest porównywalny do tego jaki ma miejsce dla katalizatorów serii 24: kat. 24 i kat. 24(0).

Wyniki oznaczeń aktywności katalizatorów zawierających 5 %mas. NiO wskazują, że zwiększenie konwersji tiofenu spowodowane zwiększeniem zawartości NiO z 3 do 5 %mas. ma miejsce w przypadku katalizatora, w preparatyce którego stosowano tlenek glinowy - katalizator 24(5). W przypadku stosowania w preparatyce katalizatorów nośników zawierających TiO_2 nie jest możliwe zwiększenia aktywności tych katalizatorów na drodze zwiększenia zawartości NiO z 3 do 5 %mas.



Rys. 86 Wpływ zawartości niklu na aktywność katalizatorów w reakcji hydrogenolizy tiofenu.

3.7.2.2. Wpływ niklu na aktywność katalizatorów w procesie hydroodsiarczania surowca rzeczywistego

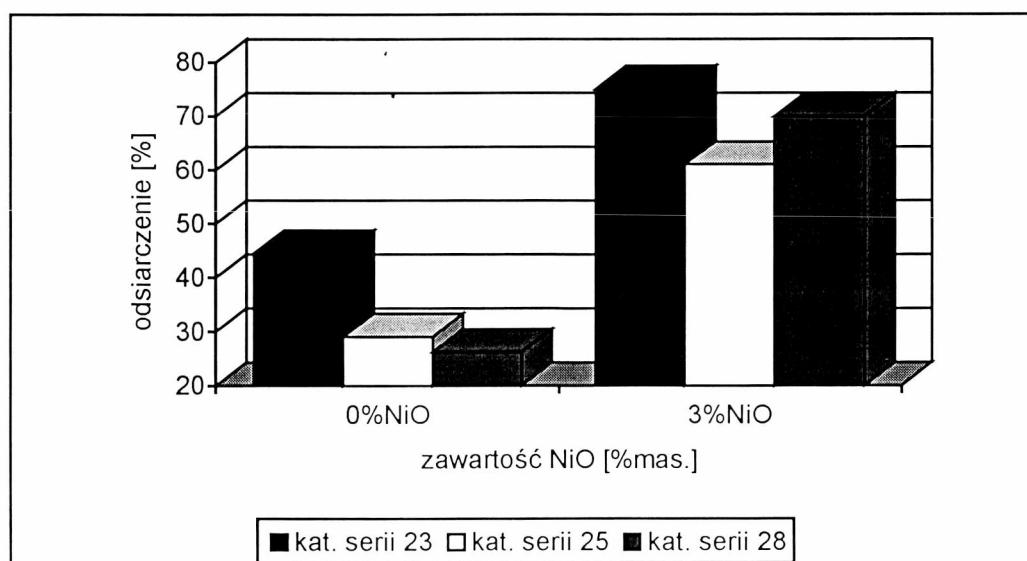
Proces hydroodsiarczania surowca 2 prowadzono w temperaturach 340 i 370 °C, przy ciśnieniu 5 MPa, szybkości objętościowej podawania surowca 3 h⁻¹ i stosunku wodoru do surowca 350:1 Nm³/m³. Uszeregowanie katalizatorów Mo/Al₂O₃TiO₂ pod względem ich malejącej aktywności uzyskane na podstawie wyników hydroodsiarczania surowca 2 (tab. 68 i rys. 87, 88) jest analogiczne do otrzymanego w teście tiofenowym:

23(0) > 25(0) > 28(0) (rys. 86).

Różnica w stopniu odsiarczenia między najbardziej aktywnym katalizatorem molibdenowym - kat. 23(0), a najmniej aktywnym - kat. 28(0) wynosiła 18 % w temperaturze 340 °C i 20 % w temperaturze 370 °C. Wyniki oznaczeń aktywności katalizatorów molibdenowo-niklowych wskazują, że największy jest wpływ promotora w przypadku najmniej aktywnego katalizatora molibdenowego tj. katalizatora 28(0). W temperaturze 340 °C wzrost stopnia odsiarczenia wynosił około 43 %, a w temperaturze 370 °C 38 %. Dla pozostałych katalizatorów molibdenowych wzrost stopnia odsiarczenia w większym stopniu zależał od temperatury procesu i wynosił około 30 % w temperaturze 340 °C i około 23 % w temperaturze 370 °C.

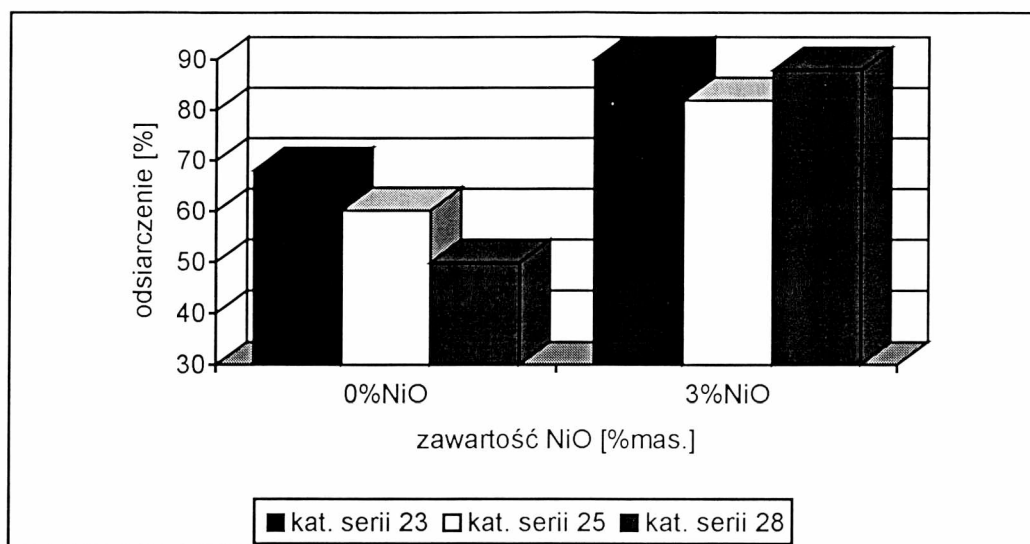
Tabela 68 Wpływ niklu na aktywność katalizatorów dotowanych tytanem w procesie hydroodsiarczania surowca 2 (p - 5 MPa, LHSV- 3 h⁻¹).

	Katalizator					
	23(0)	23	25(0)	25	28(0)	28
Zawartość siarki w produktach otrzymanych w 340 °C [%mas.]	0,58	0,26	0,75	0,40	0,77	0,31
Zawartość siarki w produktach otrzymanych w 370 °C [%mas.]	0,33	0,10	0,41	0,18	0,52	0,12



Rys. 87 Wpływ zawartości NiO na stopień odsiarczenia surowca 2 (T - 340 °C, p - 5 MPa, LHSV - 3 h⁻¹).

Różnice w stopniu odsiarczenia między odpowiednimi katalizatorami molibdenowymi i molibdenowo-niklowymi maleją wraz ze zwiększeniem temperatury procesu.



Rys. 88 Wpływ zawartości NiO na stopień odsiarczenia surowca 2 ($T - 370\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p - 5\text{ MPa}$, $\text{LHSV} - 3\text{ h}^{-1}$).

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń stwierdzono, że wpływ temperatury na aktywność katalizatorów molibdenowych jest większy niż na aktywność katalizatorów molibdenowo-niklowych. Stopień odsiarczenia na katalizatorach molibdenowych w wyniku wzrostu temperatury procesu z 340 do $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ zwiększył się w większym stopniu aniżeli katalizatorów molibdenowo-niklowych (o około 7%).

3.8. Aktywność katalizatorów w reakcji krakingu kumenu

Wyniki aktywności katalizatorów w reakcji krakingu kumenu wskazują, że kwasowość protonowa badanych katalizatorów jest niewielka; w produktach reakcji stwierdzono obecność benzenu oraz niewielkich ilości propenu (tab. 69).

Tabela 69 Wpływ tlenku tytanowego na aktywność katalizatorów w reakcji krakingu kumenu (T - 370 °C).

Katalizator	Konwersja [%]	Wydajność [%mol.]		
		propen	benzen	α -metylostyren
23	10,87	0,10	1,85	8,92
25	12,45	0,10	1,85	10,50
28	8,53	0,04	1,18	7,31

Spośród badanych katalizatorów największą selektywnością w otrzymywaniu benzenu charakteryzują się katalizatory 23 i 25, w preparatyce których zastosowano nośniki otrzymane odpowiednio metodą impregnacji i współstrącania 2. Otrzymane wyniki wskazują na występowanie w przypadku katalizatorów 23 i 25 silniejszych, w porównaniu z katalizatorem 28 centrów protonowych. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że katalizatory charakteryzują się dość znaczną selektywnością w kierunku tworzenia α -metylostyrenu.

W porównaniu z katalizatorami otrzymanymi metodą współstrącania 1 katalizatory 23, 25 i 28 charakteryzują się większą selektywnością w kierunku α -metylostyrenu oraz znacznie niższą w kierunku benzenu.

3.9. Omówienie wyników

W tej części pracy przedstawiono wyniki badań mających na celu określenie wpływu sposobu wprowadzania tlenku tytanowego do nośnika na własności katalizatorów hydrrafinacji. Nośniki katalizatorów zawierały 15 %mas. TiO_2 . Założona w tej części pracy ilość tlenku tytanowego w nośniku była wynikiem badań udokumentowanych w rozdziale 2.9. Oznaczenia otrzymanych katalizatorów przedstawia poniższe zestawienie:

Katalizator	24	23	25	28
Typ nośnika	Al_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{+TiO}_2$
Metoda preparatyki	-	impregnacja	współstrącanie	$\text{Al(OH)}_3 + \text{TiO}_2$ zmieszanie

Wyniki oznaczeń aktywności katalizatorów molibdenowo-niklowych (12 %mas. MoO_3 , 3 %mas. NiO) w reakcji hydrogenolizy tiofenu wskazują, że sposób wprowadzenia tlenku tytanowego do nośnika nie ma wpływu na konwersję tiofenu (rys. 83). Konwersja tiofenu na tych katalizatorach wynosiła 63 % i była większa aniżeli na katalizatorze otrzymanym z zastosowaniem tlenku glinowego (51 %). Katalizatory zawierające tlenek tytanowy różniły się aktywnością w procesie hydroodsiarczania surowca rzeczywistego (tab. 57, rys. 84). W zakresie temperatur procesu hydroodsiarczania (340-370 °C) katalizatory pod względem ich malejącej aktywności odsiarczającej można uszeregować następująco:

$$\text{kat. 23} \cong \text{kat. 28} > \text{kat. 24} > \text{kat. 25}$$

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że najbardziej aktywne katalizatory (kat. 23 i kat. 28) różnią się aktywnością w temperaturze procesu 330 °C (stopień odsiarczenia: kat. 23 - 78 %, kat. 28 - 69 %).

Istnienie podobnych rozbieżności między wynikami oznaczeń aktywności w procesie hydroodsiarczania surowca rzeczywistego oraz w hydrogenolizie pochodnych dwunbenzotiofenu w warunkach ciśnieniowych, a wynikami oznaczeń aktywności w teście tiofenowym (ciśnienie atmosferyczne) opisano m.in. w pracach [164, 168, 325].

Stwierdzone w niniejszej pracy różnice w aktywności katalizatorów zawierających tlenek tytanowy znajdują uzasadnienie w ich własnościach fizykochemicznych, teksturze, podatności na redukcję oraz nasiarczenie, a także w ich składzie fazowym.

Spośród katalizatorów zawierających tytan najmniejszą aktywnością w procesie hydroodsiarczania surowca rzeczywistego charakteryzował się katalizator 25 (nośnik otrzymany metodą współstrącania 2). Wyniki badań wskazują, że własności fizykochemiczne oraz tekstura katalizatora 25 znacznie się różnią od katalizatorów najbardziej aktywnych (kat. 23 i 28) (tab. 49, 52).

Katalizator 25, w porównaniu do pozostałych katalizatorów zawierających tytan charakteryzuje się najmniejszą objętością mezoporów, a

także najmniejszym średnim i dominującym promieniem porów. Rozkład powierzchni porów w zależności od ich promienia wskazuje, że w przypadku katalizatora 25 gros powierzchni właściwej (93 %) przypada na pory o promieniu 1,5 - 3 nm (rys. 63). Udział powierzchni w omawianym zakresie dla katalizatorów 23 i 28 jest znacznie mniejszy i wynosi odpowiednio 46 i 69 %. Rozkład powierzchni i objętości mezoporów katalizatorów 23 i 28 wskazuje, że katalizatory te, w porównaniu do katalizatora 25, charakteryzują się znacznie większą powierzchnią porów o promieniu 3 - 5 nm. Udział objętości porów w tym zakresie dla katalizatorów 23, 28 i 25 wynosi odpowiednio 38, 26 i 8 %. Katalizatory 23 i 28 charakteryzują się także większym udziałem objętości porów o promieniu 5 - 100 nm (kat. 23 i 28 - około 30 %, kat. 25 - około 7 %), (tab. 52).

Katalizatory te różnią się także rozkładem objętości w funkcji promienia porów (rys. 64). Monomodalny rozkład objętości porów stwierdzono jedynie dla katalizatora 25 (maksimum objętości przypada na pory o promieniu 2 nm). Brak istotnych różnic w rozkładzie objętości porów katalizatorów 28 i 24 można wytłumaczyć użyciem w preparatyce nośników tych katalizatorów, jako głównego składnika, tlenku glinowego. Impregnacja tlenku glinowego roztworem TiCl_4 (kat. 23) rzutuje na rozkład objętości w zakresie porów o promieniu do 2 nm.

Wyniki XRD katalizatorów świeżych wskazują, że w przypadku katalizatora 25 udział fazy $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ jest najmniejszy (rys. 76). Metoda preparatyki polegająca na impregnacji tlenku glinowego roztworem TiCl_4 prowadzi podobnie jak metoda współstrącania (kat. 25) do otrzymania amorficznego tlenku tytanowego. Dyfraktogram katalizatora 28 potwierdza, że w preparatyce nośnika tego katalizatora został użyty rutil.

Na podstawie dyfraktogramów katalizatorów poddanych redukcji do temperatury 900 °C stwierdzono, że sposób wprowadzenia tytanu do nośnika ma także wpływ na przebieg procesu redukcji molibdenu oraz na skład fazowy (rys. 77). Stwierdzono, że tylko w przypadku katalizatora 25 (nośnik

otrzymany metodą współstrącania) znaczna część amorficznego tlenku tytanowego ulega przekształceniu do rutyłu zaś tlenku glinowego do korundu. W przypadku pozostałych katalizatorów nie stwierdzono obecności wysokotemperaturowej odmiany tlenku glinowego. Katalizator 25 charakteryzuje się także największą ilością Mo^0 . Pozostałe katalizatory pod względem malejącej zawartości fazy Mo^0 można uszeregować następująco: kat. 23 > kat. 28 $\cong$ kat. 24; katalizatory 24 i 28 charakteryzują się śladową ilością Mo^0 . Stwierdzono, że proces redukcji katalizatorów zawierających tlenek tytanowy w formie amorficznej (kat. 23 i 25) nie prowadzi do powstania krystalicznej fazy MoO_2 .

Stwierdzono, że katalizator o zwiększonej kwasowości otrzymuje się tylko w przypadku zastosowania jako nośnika tlenku glinowego impregnowanego roztworem TiCl_4 (tab. 50, 51, rys. 62). Zastosowana metoda preparatyki nośnika nie prowadzi do zwiększenia kwasowości w zakresie silnych centrów kwasowych ($450\text{ }^\circ\text{C} < \text{TPD}_{\text{NH}_3} < 550\text{ }^\circ\text{C}$).

Katalizator	Zawartość centrów różnej mocy [mmol/g]			
	kwasowość całkowita	centra słabe	centra średnie	centra mocne
24	0,77	0,17	0,41	0,19
23	0,82	0,23	0,45	0,14

Przedmiotem badań były także katalizatory molibdenowe zawierające 12 %mas. MoO_3 oraz molibdenowo-niklowe zawierające 12 %mas. MoO_3 i 5 %mas. NiO oraz 16%mas. MoO_3 i 3 %mas. NiO . Oznaczenia katalizatorów różniących się zawartością składników aktywnych przedstawia poniższe zestawienie:

Kat.	Typ nośnika	NiO	MoO_3	Kat.	Typ nośnika	NiO	MoO_3
24	Al_2O_3	3	12	23	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	3	12
24(0)		0		23(0)		0	
24(5)		5		23(5)		5	
25	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	3	12	28	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{+TiO}_2$	3	12
25(0)		0		28(0)		0	
25(5)		5		28(5)		5	

Wyniki hydroodsiarczania surowca rzeczywistego na katalizatorach molibdenowo-niklowych zawierających 16 i 12 %mas. MoO_3 (3 % mas. NiO) wskazują, że w przypadku zastosowania nośników glinowo-tytanowych możliwe jest zmniejszenie zawartości molibdenu w katalizatorze (rys. 85). Odsiarczenie surowca na katalizatorach zawierających 16 %mas. MoO_3 jest o 1 - 4 % mniejsze aniżeli na katalizatorach zawierających 12 %mas. MoO_3 .

Wyniki oznaczeń aktywności katalizatorów molibdenowych w reakcji hydrogenolizy tiofenu (rys. 86) wskazują, że pod względem malejącej aktywności otrzymane katalizatory można uszeregować następująco:

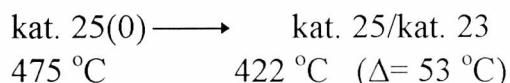
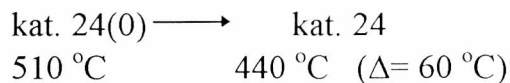
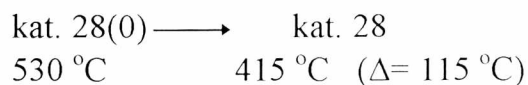
$$23(0) > 25(0) > 28(0) \cong 24(0)$$

Stwierdzono, że zarówno dla katalizatorów $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (kat. serii 24) jak i dla katalizatorów $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2$ (kat. serii 23 i 25) promotujący wpływ niklu na aktywność jest porównywalny. Różnice w konwersji tiofenu uzyskiwane na katalizatorach 23(0) i 23, 25(0) i 25 zawierających fazę amorficzną tlenku tytanowego oraz 24(0) i 24 wynosiły ok. 16 %. Promotujący wpływ niklu w ilości 3 %mas. NiO jest znacznie większy w przypadku katalizatora zawierającego tlenek tytanowy w formie rutylu (kat. 28(0) i 28).

Porównanie wpływu zawartości niklu w katalizatorach $\text{MoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{MoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2$ (12 %mas. MoO_3) wskazuje, że tylko w przypadku katalizatorów otrzymywanych z zastosowaniem tlenku glinowego zwiększenie zawartości niklu z 3 do 5 %mas. NiO powoduje zwiększenie stopnia odsiarczenia: kat 24 - 51%, kat 24 (5) - 58 %. Różnice w stopniu odsiarczenia surowca na katalizatorach zawierających w swym składzie tlenek tytanowy spowodowane zmianą zawartości niklu zależą od metody preparatyki; są największe dla katalizatorów serii 23 (kat. 23 - 63 %, kat. 23 (5) - 58 %) (tab. 68, rys. 87, 88).

Wpływ nośnika na promotujące działanie niklu znajduje potwierdzenie w podatności badanych katalizatorów na redukcję (tab. 55, rys. 79-81). Profile termoprogramowanej redukcji próbek kalcynowanych w temperaturze 450 °C wskazują, że w przypadku zastosowania nośnika zawierającego tlenek

tytanowy w formie rutylu wpływ niklu na położenie maksimum niskotemperaturowego pików jest znacznie większy aniżeli dla pozostałych katalizatorów:



Stwierdzono, że w temperaturze 300 °C, (początkowa temperatura procesu aktywacji katalizatorów) katalizatory molibdenowo-niklowe nie ulegają redukcji (rys. 82).

Badania TPR katalizatorów świeżych oraz poddanych reutlenieniu wykonane według następującej procedury:



pozwołyły na określenie wpływu obróbki termicznej w atmosferze utleniającej na zmiany podatności katalizatorów na redukcję. Stwierdzono, że bez względu na sposób wprowadzenia tlenku tytanowego do nośnika otrzymane katalizatory charakteryzują się, w porównaniu do katalizatora MoNi/Al₂O₃ (kat. 24), większą podatnością na redukcję (rys. 78). Dla wszystkich katalizatorów zawierających TiO₂ maksimum niskotemperaturowego pików jest położone w temperaturze około 420 °C (kat. MoNi/Al₂O₃ - 440 °C). Reutlenienie katalizatorów w temperaturze 700 °C wpływa na przesunięcie niskotemperaturowego pików w stronę wyższych temperatur (o około 25 °C). Największe zmiany podatności na redukcję po reutlenieniu w temperaturze 900 °C stwierdzono w przypadku najmniej aktywnego katalizatora (kat. 25); przesunięcie T_{max.} w kierunku wyższych temperatur wynosiło 75 °C. Zmiany podatności na redukcję pozostałych katalizatorów MoNi/Al₂O₃TiO₂ (kat. 23, 28) są porównywalne i nieco większe aniżeli dla katalizatora 24.

Wyniki doświadczeń pozwalają także na zróżnicowanie otrzymanych katalizatorów pod względem ich aktywności hydroodazotowującej (tab. 61) i hydrokrakującej (tab. 63, 64).

Otrzymane wyniki oznaczeń aktywności katalizatorów dotowanych tytanem potwierdziły rezultaty wcześniejszych badań (rozdział 2.6.) wskazujących, że katalizator $\text{MoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2$ wykazujący największą aktywność w procesie HDN charakteryzuje się najmniejszą aktywnością w procesie HDS. W tej serii doświadczeń stopień odazotowania surowca rzeczywistego na katalizatorze najmniej aktywnym w procesie hydroodsiarczania (kat. 25) wynosił 73 % zaś na najbardziej aktywnym (kat.23) - 69 %. Najmniejszą aktywność w procesie HDN wykazywał katalizator $\text{MoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (kat.24).

Wyniki analizy składu frakcyjnego produktów hydrrafinacji, a także wydajności frakcji lekkich wskazują, że zastosowanie nośnika otrzymanego metodą impregnacji tlenku glinowego r-em TiCl_4 prowadzi do otrzymania katalizatora o największej aktywności krakującej (kat. 23). Katalizator ten charakteryzuje się, w porównaniu do pozostałych katalizatorów, największą kwasowością.

Na podstawie wyników oceny aktywności katalizatorów w procesie hydroodsiarczania surowca charakteryzującego się większą zawartością destylatu próżniowego P-1.1 oraz większą zawartością siarki stwierdzono, że także w procesie hydrrafinacji tego surowca największą aktywność wykazuje katalizator 23 (tab. 65). Otrzymane wyniki potwierdziły przydatność nośnika otrzymanego metodą impregnacji tlenku glinowego roztworem TiCl_4 w preparatyce katalizatorów

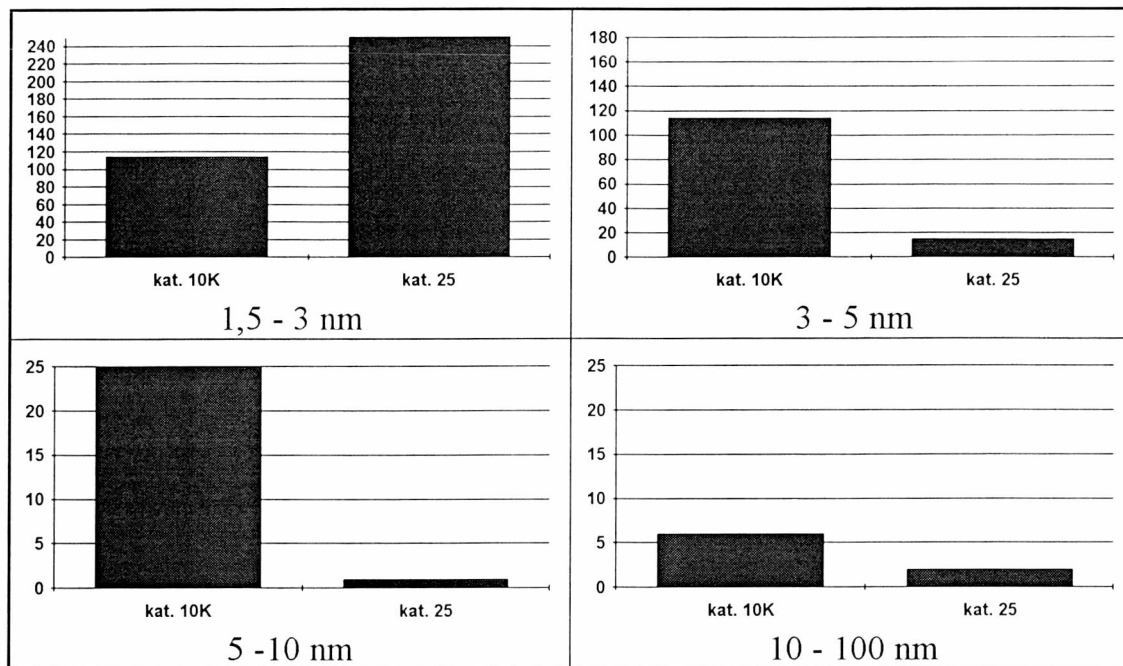
Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń można także porównać wpływ sposobu preparatyki nośników otrzymywanych metodą współstrącania: na aktywność katalizatorów. Porównanie własności oraz aktywności katalizatorów 10K i 25 w procesie hydrrafinacji surowca rzeczywistego w parametrach zbliżonych do technologicznych przedstawia poniższe zestawienie.

	Katalizator 10K	Katalizator 25
Własności fizykochemiczne i tekstura		
S_{MEZ} [m²/g]	291	268
V_{MEZ} [dm³/kg]	0,54	0,32
Średni promień porów [nm]	3,7	2,4
Dominujący promień porów [nm]	2,9	1,6
Kwasowość całkowita [mmol/g]	0,96	0,75
Gęstość nasypowa [kg/dm³]	0,58	0,47
Porowatość [dm³/kg]	0,58	0,53
Aktywność (340 °C, 4 MPa, 3h⁻¹, 350:1 Nm³/m³)		
Zawartość siarki [%mas.]	0,18	0,29
Aktywność (360 °C, 4 MPa, 3h⁻¹, 350:1 Nm³/m³)		
Zawartość azotu [ppm]	103	87
Konwersja tiofenu [%]	76	62

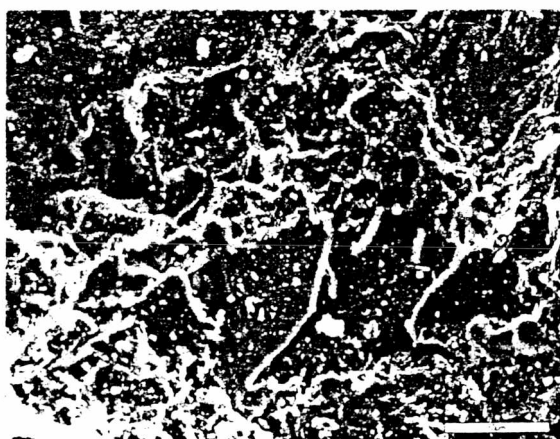
Porównanie wpływu metod współstrącania (metoda 1A i metoda 2) na aktywność katalizatorów (kat. 10K i 25) wskazuje, że stopień odsiarczenia na katalizatorze 10 K (metoda współstrącania 1A) jest o 13 % większy aniżeli na katalizatorze 25 (metoda współstrącania 2). Produkty hydrrafinacji surowca (0,85 %mas. S) otrzymane w temperaturze 340 °C zawierają odpowiednio 0,18 %mas. i 0,29 %mas.S. Wyniki oceny aktywności katalizatorów na podstawie konwersji tiofenu potwierdzają większą aktywność katalizatora 10K. Konwersja tiofenu na tym katalizatorze wynosiła 76 % i była, w porównaniu do katalizatora 25, większa o 14 %. Stwierdzono, że katalizator mniej aktywny w procesie odsiarczania (kat. 25) charakteryzuje się większą aktywnością w procesie odazotowania. Porównanie selektywności tych katalizatorów w konwersji kumenu wskazuje, że katalizator 10K charakteryzuje się większą kwasowością protonową (tab. 47, 69).

Porównanie własności fizykochemicznych i tekstury tych katalizatorów wskazuje, że w rezultacie zastosowania nośnika otrzymanego metodą współstrącania 1A otrzymuje się katalizator o większej kwasowości, większej powierzchni i objętości mezoporów, a co za tym idzie większym średnim promieniem porów(rys. 49,50, tab. 39). Otrzymany tą metodą katalizator (kat. 10K) charakteryzuje się większym udziałem powierzchni w zakresie porów o promieniu powyżej 3 nm (rys. 48). Dla tego katalizatora udział

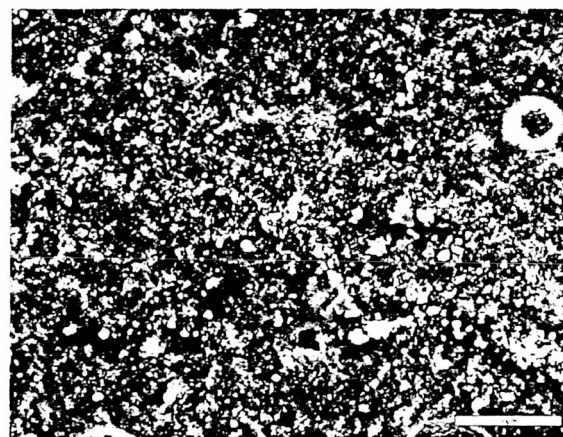
objętości porów o promieniu 3-5 nm jest około pięciokrotnie większy aniżeli dla katalizatora 25 (tab. 36).



Badania mikroskopowe wykazały istotne różnice w ukształtowaniu powierzchni ziaren katalizatorów 10K i 25. Na zdjęciach wykonanych z 500-krotnym powiększeniem widoczna jest w przypadku katalizatora 25 znaczna ilość zagłębień i nierówności powierzchni. Katalizator 10K charakteryzuje się bardziej jednorodną powierzchnią ziaren.



Kat. 25



Kat. 10K

Wyniki badań wskazują na istotny wpływ sposobu preparatyki nośników glinowo-tytanowych typu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ na aktywność otrzymanych katalizatorów (kat. 10K i kat. 23) Stwierdzono przydatność w preparatyce

katalizatorów hydroodsiarczania nośników otrzymanych wg sposobu dwuetapowego (metoda 1A): w pierwszym etapie współstrącanie hydrożeli z roztworów glinianu sodowego i TiCl_4 , w drugim - wytrącanie wodorotlenku glinowego z nie przereagowanego glinianu sodowego i kwasu azotowego (kat. 10K).

Katalizator o zwiększonej aktywności hydroodsiarczającej i hydroodazotowującej otrzymano także stosując nośnik typu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. Wyniki pracy uzasadniają celowość przeprowadzenia badań nad oceną aktywności tych katalizatorów w procesie hydrorafinacji surowca o większej zawartości siarki i azotu np. destylat P-11.

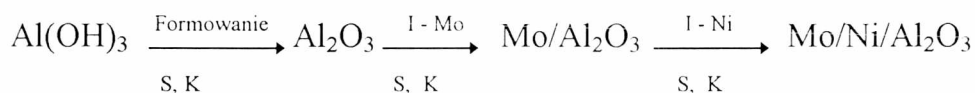
4. Dobór warunków preparatyki katalizatorów MoNi/Al₂O₃ dotowanych tlenkiem tytanowym

Zgodnie z przyjętą nomenklaturą (rozdział 1.4.) nośniki dotowane tlenkiem tytanowym (Al₂O₃/TiO₂) są otrzymywane metodą impregnacji wodnym roztworem TiCl₄. Na podstawie wyników badań opisanych w rozdziale 3 stwierdzono, że w rezultacie zastosowania jako nośnika tlenku glinowego impregnowanego roztworem TiCl₄ (kat. 23, 23(0), 23(5)) można otrzymać katalizatory o podwyższonej aktywności hydrokrakującej i podwyższonej aktywności w procesie hydroodsiarczania surowca charakteryzującego się zwiększoną zawartością destylatów próżniowych (desylaty P-40 i P-11).

W tej serii doświadczeń impregnację wodnym roztworem TiCl₄ stosowano na różnych etapach preparatyki katalizatorów: impregnacja wodorotlenku glinowego na etapie formowania nośnika, impregnacja uformowanego tlenku glinowego oraz impregnacja katalizatora MoNi/Al₂O₃. Otrzymane nośniki zawierały 10 %mas. TiO₂.

4.1. Metody preparatyki katalizatorów

Katalizator 18: otrzymano stosując metodę suchej impregnacji wodnymi roztworami siedmiomolibdenianu molibdenu i azotanu niklawego uformowanego i wykalcynowanego tlenku glinu.



Katalizator 19: uformowany i wykalcynowany zgodnie ze schematem podanym w punkcie 2.4. tlenek glinowy impregnowano wodnymi roztworami soli stosując następującą kolejność: roztwór siedmiomolibdenianu amonu, roztwór azotanu niklawego i roztwór chlorku tytanu.

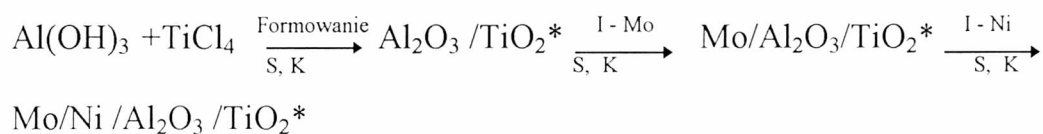


Katalizator 20: uformowany i wykalcynowany tlenek glinowy impregnowano wodnymi roztworami soli stosując następującą kolejność: roztwór chlorku tytanu, roztwór siedmiomolibdenianu amonu, roztwór azotanu niklawego.



Ten sposób wprowadzenia tlenku tytanowego stosowano w preparatyce katalizatora 23 (rozdział 1.4.1.).

Katalizator 21: wodorotlenek glinowy peptyzowano wodnym roztworem chlorku tytanu, a następnie formowano, suszono i kalcynowano. Impregnację nośnika solami molibdenu i niklu prowadzono w sposób analogiczny jak w przypadku katalizatora 18.



Impregnacja składnikami aktywnymi (12 %mas. MoO_3 i 3 %mas. NiO) miała przebieg dwuetapowy. Po każdym etapie katalizator suszono i kalcynowano według schematu podanego w punkcie 1.4.1.

4.2. Własności fizykochemiczne i struktura porowata katalizatorów

Wyniki oznaczeń gęstości nasypowej, porowatości oraz powierzchni i tekstury katalizatorów przedstawiono w **tabelach 70 i 71** oraz na **rysunku 89**. Otrzymane katalizatory charakteryzują się porównywalną gęstością nasypową. Porowatość katalizatorów dotowanych tlenkiem tytanowym jest także porównywalna.

Tabela 70 Podstawowe własności fizykochemiczne katalizatorów.

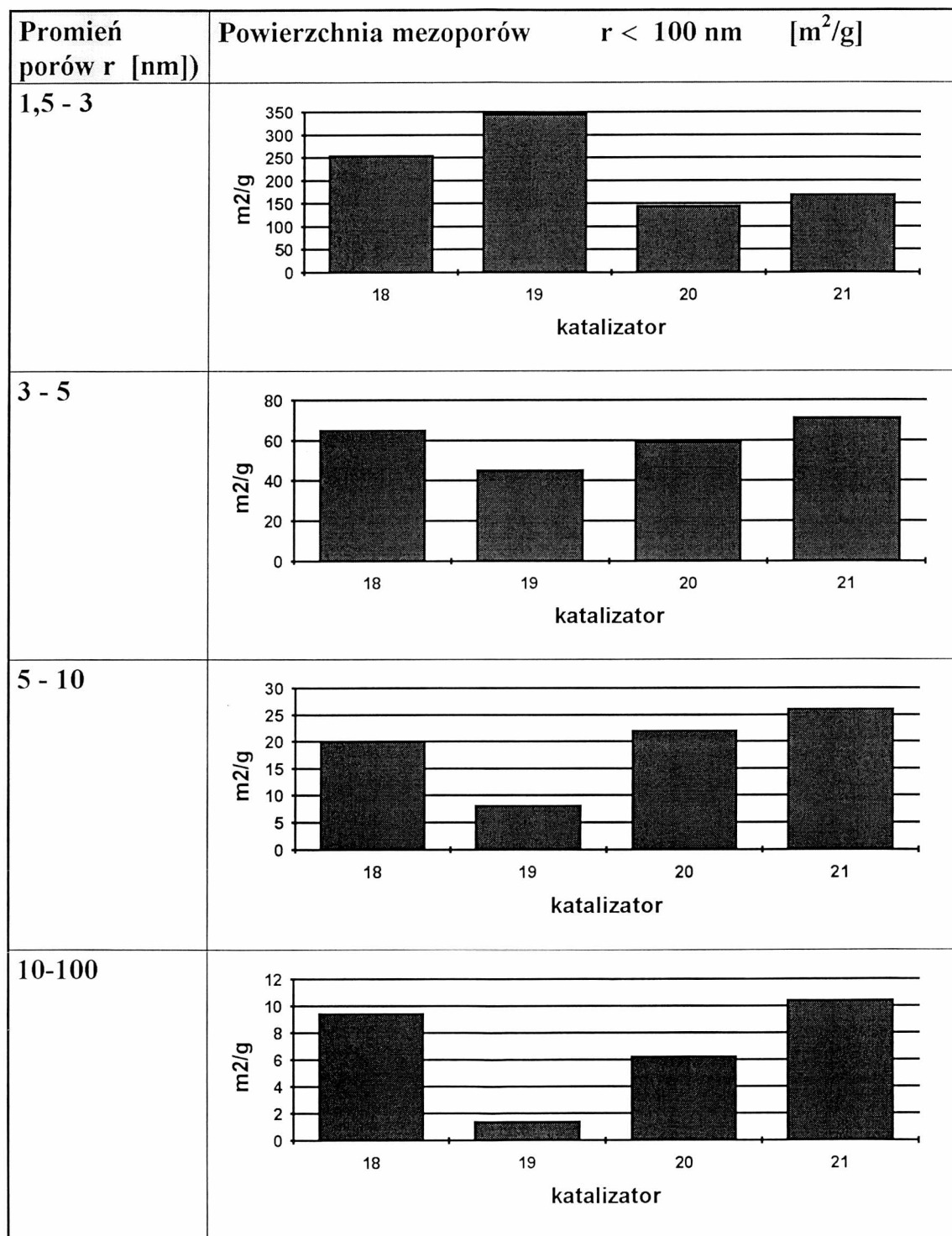
Katalizator	Kolejność impregnacji	Gęstość nasypowa [kg/dm ³]	Porowatość [dm ³ /kg]
18	Al ₂ O ₃ →Mo→Ni	0,55	0,51
19	Al ₂ O ₃ → Mo→Ni→Ti	0,59	0,53
20	Al ₂ O ₃ → Ti→Mo→Ni	0,59	0,52
21	Al(OH) ₃ → Ti→Al ₂ O ₃ TiO ₂ *→Mo→Ni	0,55	0,53

Tabela 71 Wyniki oznaczeń tekstury katalizatorów w zakresie porów o promieniu 1,5 - 100 nm.

Własności	Katalizator			
	18 Al ₂ O ₃ →Mo→Ni	19 Al ₂ O ₃ → Mo→Ni→Ti	20 Al ₂ O ₃ → Ti→Mo→Ni	21 Al ₂ O ₃ → Ti→Mo→Ni
Powierzchnia właściwa [m ² /g]	348	399	230	276
Objętość mezoporów [dm ³ /kg]	0,57	0,46	0,42	0,53
Objętość mezoporów o promieniu: 1,5 - 3 nm	0,27	0,31	0,16	0,18
3 - 5 nm	0,12	0,08	0,11	0,13
5 - 10 nm	0,07	0,03	0,07	0,09
10 - 100 nm	0,11	0,04	0,08	0,13
Średni promień mezoporów [nm]	3,2	2,3	3,7	3,9
Dominujący promień mezoporów [nm]	2,1	1,6	2,5	2,7

Sposób impregnacji roztworem TiCl₄ ma istotny wpływ na strukturę porowatą katalizatorów. Wprowadzenie tlenku tytanu metodą impregnacji wodorotlenku lub tlenku glinowego (nośniki typu Al₂O₃/TiO₂) prowadzi do znacznego zmniejszenia, w porównaniu z katalizatorem 18 powierzchni właściwej katalizatorów (kat. 20- 230 m²/g, kat. 21- 276 m²/g). Katalizator MoNi/Al₂O₃ (kat. 18) i katalizator 19 otrzymany metodą impregnacji katalizatora 18 roztworem TiCl₄ tytanu charakteryzują się znacznie większą powierzchnią

właściwą (348 i 399 m²/g). Różnice te są spowodowane zwiększeniem powierzchni porów o promieniach 1,5 - 3 nm. Powierzchnia porów w tym zakresie oznaczona dla katalizatora 19 jest, w porównaniu do pozostałych katalizatorów zawierających tlenek tytanowy, ponad dwukrotnie większa.

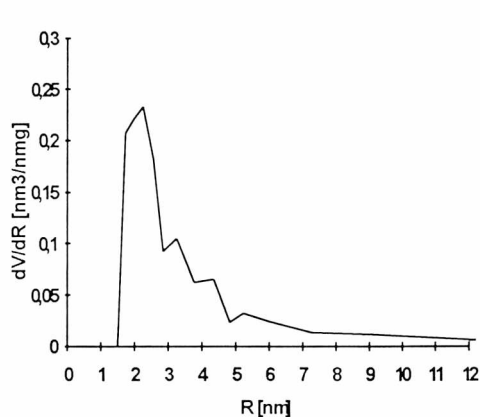


Rys. 89 Wpływ metody preparatyki na strukturę porowatą katalizatorów.

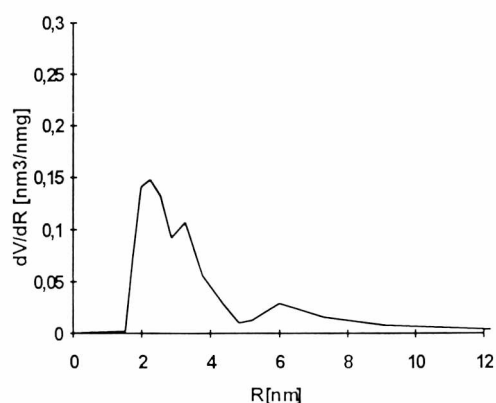
Katalizatory zawierające tlenek tytanowy pod względem malejącej powierzchni w zakresie porów o promieniu 3 - 100 nm można uszeregować następująco: kat. 21 > kat. 20 > kat. 19

Katalizator 19 charakteryzuje się także najmniejszymi wartościami średniego i dominującego promienia mezoporów, które wynoszą odpowiednio 2,3 nm i 1,6 nm. Katalizatory $\text{MoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ i $\text{MoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2^*$, w przypadku których roztworem TiCl_4 impregnowano nośniki charakteryzują się znacznie większymi średnimi (około 3,8 nm) i dominującymi promieniami porów (około 2,6 nm).

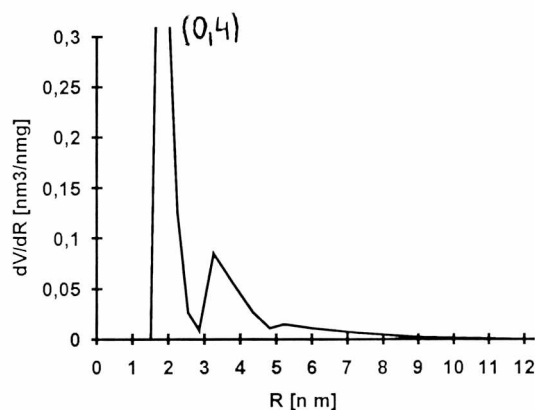
Porównanie rozkładu objętości porów jako funkcji promienia porów katalizatorów 20 i 18 (rys. 90) wykazuje, że wprowadzenie tytanu na drodze impregnacji uformowanego i wykalcynowanego tlenku glinowego (kat. 20) powoduje zmniejszenie udziału porów o promieniu 1,5 - 4 nm.



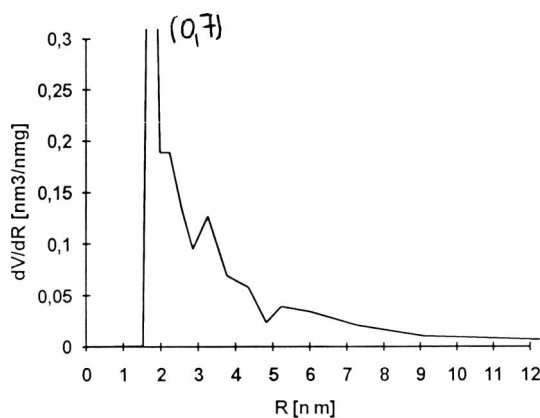
katalizator 18 $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{Ni}$



katalizator 20
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ti} \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{Ni}$



katalizator 19 $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Ti}$



katalizator 21
 $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Ti} \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{Ni}$

Rys. 90 Rozkład objętości porów badanych katalizatorów.

Podobna zależność miała miejsce w przypadku katalizatorów 24 i 23 (rys. 64) omawianych w poprzedniej części pracy. W przypadku katalizatora 19 zaznacza się bimodalny rozkład porów. Katalizator ten charakteryzuje się, w porównaniu z katalizatorami 18 i 20, większym udziałem porów o promieniu 2 nm. Udział objętości porów o promieniu około 2 nm jest największy w przypadku katalizatora 21.

4.2.1. Sorpcja pary wodnej i dwutlenku węgla na katalizatorach molibdenowo-niklowych

Wyniki sorpcji dwutlenku węgla wskazują, że katalizatory dotowane tytanem charakteryzują się w porównaniu do katalizatora $\text{MoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ większą powierzchnią w zakresie mikroporów. Kolejność impregnacji roztworem TiCl_4 nie ma wpływu na powierzchnię mikroporów (tab. 72). Przykładowy przebieg izoterm sorpcji CO_2 przedstawiono na rysunku 91. Sorpcja dwutlenku węgla na jednostkę powierzchni katalizatorów odzwierciedla udział centrów typu α i jest miarą ich zasadowości. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że w przypadku katalizatorów 20 i 21, obserwowane są niewielkie różnice zasadowego charakteru powierzchni. Katalizatory te charakteryzują się w porównaniu do katalizatora na tlenku glinowym OK nieco mniejszym udziałem centrów na których sorbuje się dwutlenek węgla. Katalizator 19 charakteryzuje się, w porównaniu do katalizatorów, których nośniki impregnowano roztworem TiCl_4 niższą zawartością centrów adsorbujących dwutlenek węgla.

Ilość centrów aktywnych obliczona według równania Dubinina-Raduszkiewicza wynosi dla katalizatora $\text{MoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ $7,4 \cdot 10^{20} \text{ N}_{\text{CO}_2}/\text{g}$, zaś dla katalizatorów 19, 20 i 21 wynosi odpowiednio $10,4 \cdot 10^{20}$ i $9,9 \cdot 10^{20}$ i $10,1 \cdot 10^{20} \text{ N}_{\text{CO}_2}/\text{g}$ (tab. 72).

Tabela 72 Sorpcja dwutlenku węgla na katalizatorach.

Kat.	Kolejność impregnacji (nośnik)	Liczba centrów aktywnych	
		N_{CO_2}/g	N_{CO_2}/m^2*
0K	$Al_2O_3 \rightarrow Mo \rightarrow Ni$	$7,4 \cdot 10^{20}$	$2,6 \cdot 10^{18}$
19	$Al_2O_3 \rightarrow Mo \rightarrow Ni \rightarrow Ti$	$10,4 \cdot 10^{20}$	$1,7 \cdot 10^{18}$
20	$Al_2O_3 \rightarrow Ti \rightarrow Mo \rightarrow Ni$	$9,9 \cdot 10^{20}$	$2,4 \cdot 10^{18}$
21	$Al(OH)_3 \rightarrow Ti \rightarrow Mo \rightarrow Ni$	$10,1 \cdot 10^{20}$	$2,2 \cdot 10^{18}$

* powierzchnia mezo- i mikroporów oznaczona metodą sorpcji benzenu i CO_2 .

Kształt izoterm adsorpcji-desorpcji pary wodnej badanych katalizatorów jest zbliżony. Przykładowy ich przebieg dla katalizatorów 19, 20 i 21 przedstawiono na **rysunku 92**.

Kształt izoterm adsorpcji pozwala zaliczyć je do typu II według klasyfikacji Brunauera [331]. Maksimum adsorpcji osiągnięte zostało przy ciśnieniu mniejszym od ciśnienia pary nasyconej. Izotermy adsorpcji-desorpcji pary wodnej mają pętle histerezy będące kombinacją typu A i E według klasyfikacji De Boera [332]. Świadczy to o niejednorodności struktury kapilarnej i występowaniu porów obustronnie otwartych o kształcie regularnych i nieregularnych walców i graniastosłupów oraz porów o kształcie kałamarza. Wszystkie izotermy pary wodnej mają nieodwracalne pętle histerezy aż do małych ciśnień względnych, co można wytłumaczyć chemisorpcją pary wodnej, która z badanymi układami może tworzyć związki kompleksowe [338]. Przy założeniu, że powierzchnia całkowita jest sumą powierzchni mezoporów wyznaczoną metodą sorpcji benzenu i mikroporów wyznaczoną metodą sorpcji CO_2 możemy stwierdzić, że katalizator 19 charakteryzuje się zbliżoną polarnością do katalizatora na tlenku glinowym, natomiast polarność katalizatorów 20 i 21 jest nieco większa (**tab. 73**).

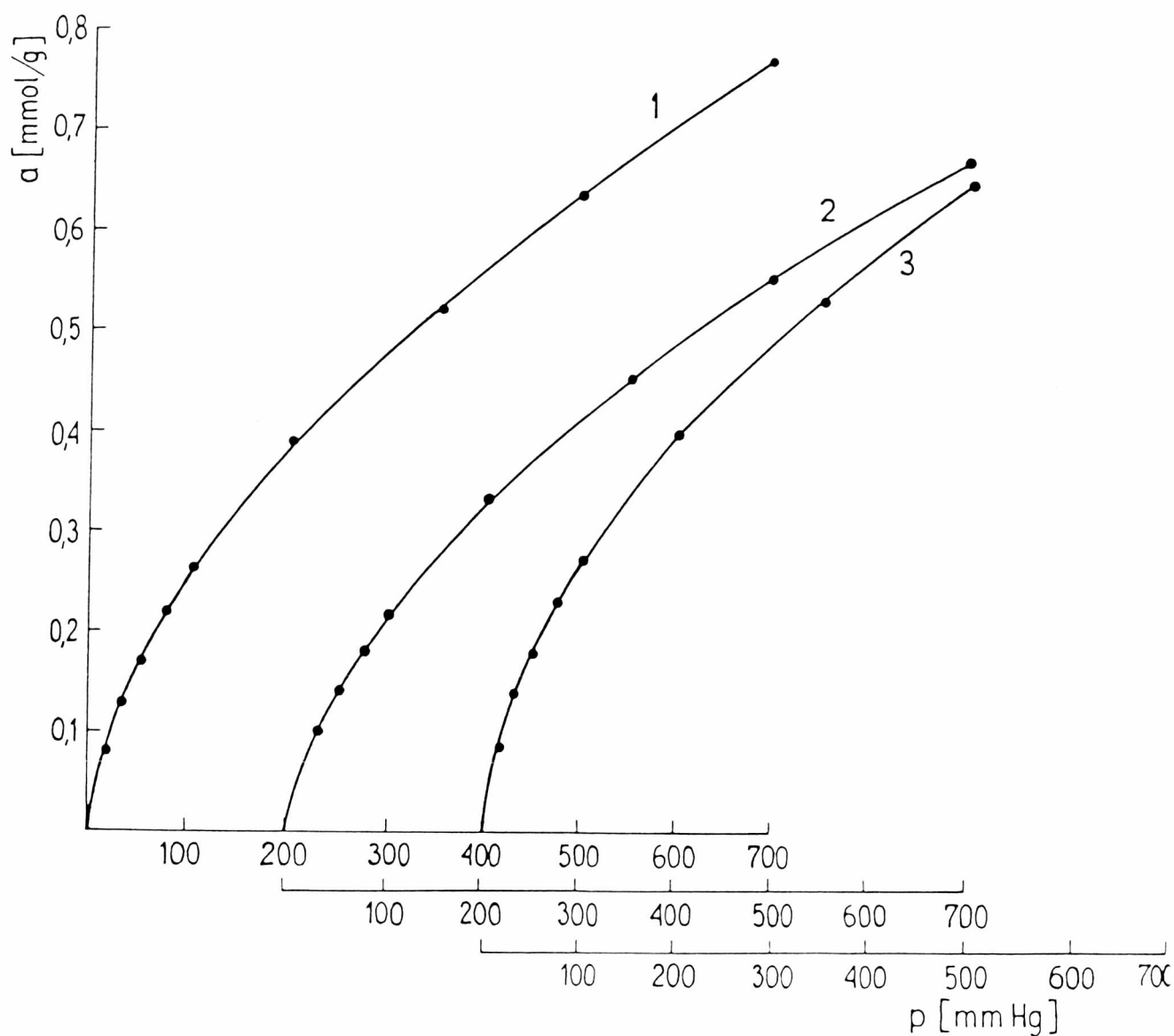
Ilość centrów aktywnych na gram katalizatora obliczono z równania BET przy założeniu, że na jednym centrum sorbuje się jedna cząsteczka H_2O . Dla katalizatora 19 liczba centrów aktywnych wynosi $25,4 \cdot 10^{20}/g$ i jest

podobna jak dla katalizatora 21 - $25,2 \cdot 10^{20}/g$. Ilość tych centrów dla katalizatora 20 jest mniejsza i wynosi $20,9 \cdot 10^{20}/g$.

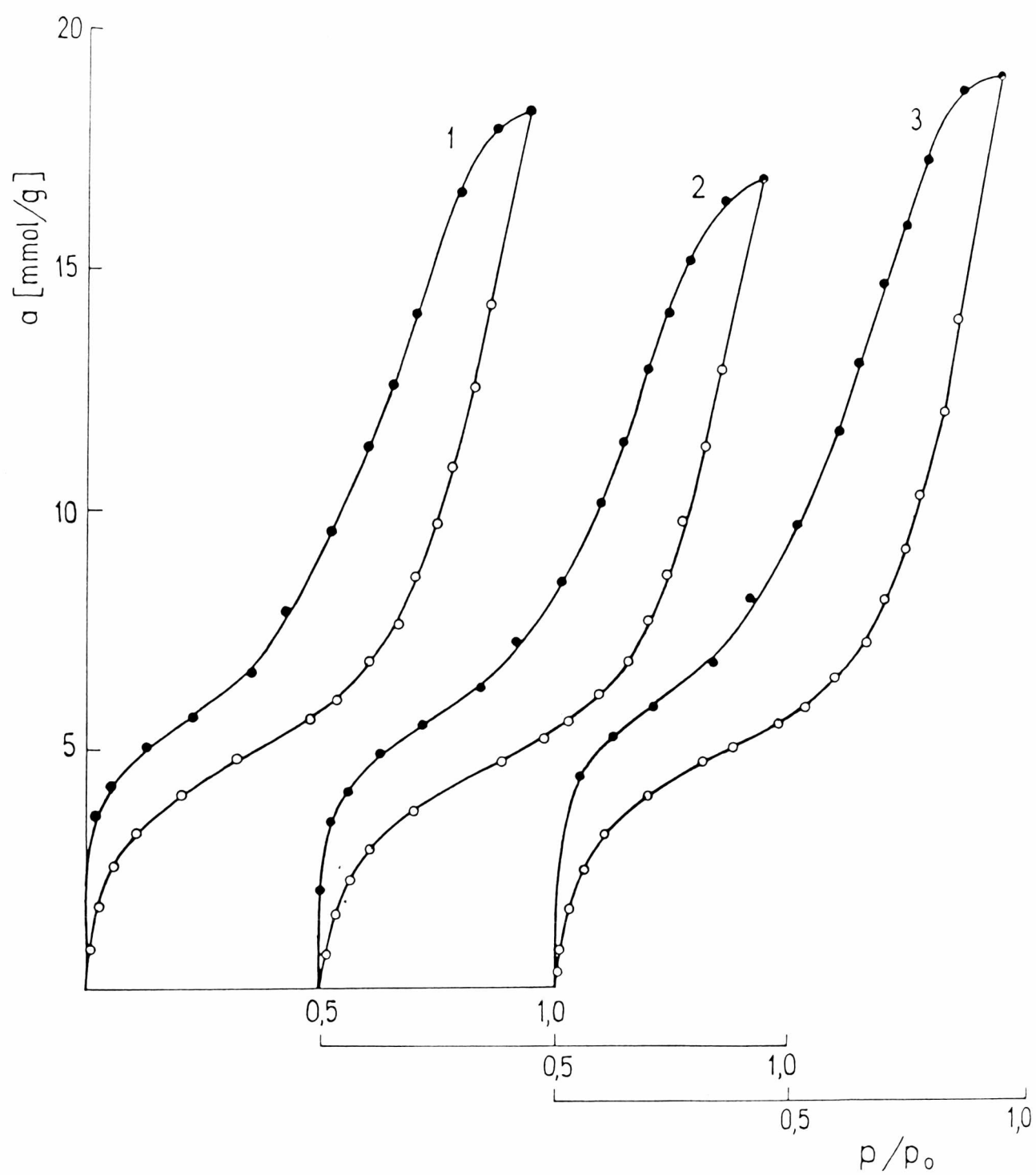
Tabela 73 Sorpcja pary wodnej na katalizatorach.

Kat.	Kolejność impregnacji	Liczba centrów aktywnych	
		N_{H_2O}/g	N_{H_2O}/m^{2*}
0K	$Al_2O_3 \rightarrow Mo \rightarrow Ni$	$18,1 \cdot 10^{20}$	$4,2 \cdot 10^{18}$
19	$Al_2O_3 \rightarrow Mo \rightarrow Ni \rightarrow Ti$	$25,4 \cdot 10^{20}$	$4,3 \cdot 10^{18}$
20	$Al_2O_3 \rightarrow Ti \rightarrow Mo \rightarrow Ni$	$20,9 \cdot 10^{20}$	$5,1 \cdot 10^{18}$
21	$Al(OH)_3 \rightarrow Ti \rightarrow Mo \rightarrow Ni$	$25,2 \cdot 10^{20}$	$5,5 \cdot 10^{18}$

* powierzchnia mezo- i mikroporów oznaczona metodą sorpcji benzenu i CO_2 .



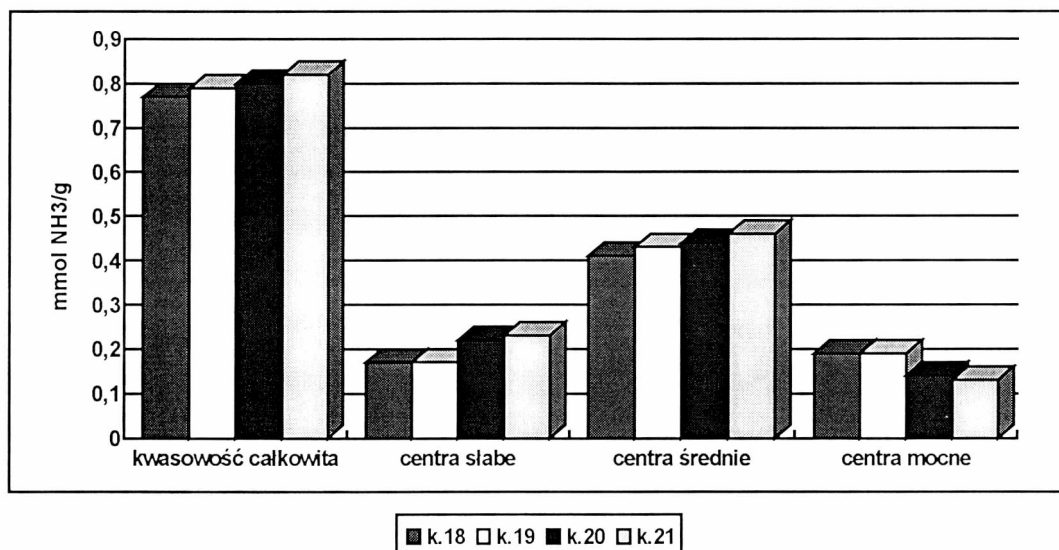
Rys. 91 Sorpcja dwutlenku węgla na katalizatorach 19 - 1, kat. 20 - 2, kat. 21 - 3.



Rys. 92 Sorpcja pary wodnej na katalizatorach 19 - 1, kat. 20 - 2, kat. 21 - 3.

4.2.2. Kwasowość katalizatorów

Wyniki programowanej termodesorpcji amoniaku potwierdziły, że w przypadku zastosowania w preparatyce katalizatorów nośników dotowanych tlenkiem tytanu (bez względu na sposób impregnacji) uzyskuje się nieznaczne zwiększenie kwasowości całkowitej (kat. 20 i 21). Wzrost kwasowości jest rezultatem zwiększenia kwasowości w zakresie centrów definiowanych jako słabe i średnie centra kwasowe (rys. 93). Kwasowość całkowita oraz rozkład siły centrów kwasowych katalizatora 19 jest porównywalny z katalizatorem MoNi/Al₂O₃ (kat. 18).



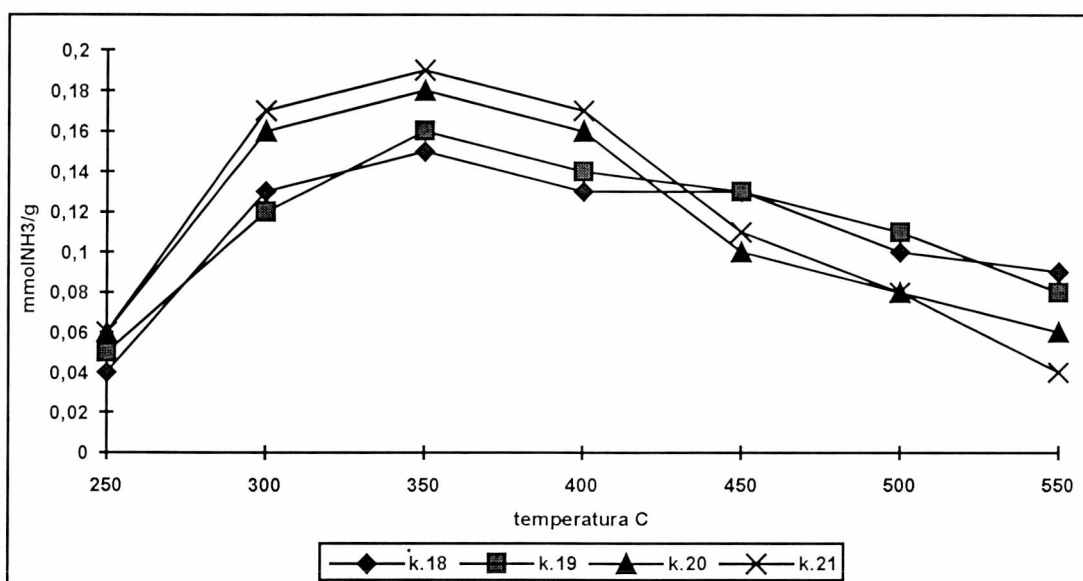
Rys. 90 Wpływ składu chemicznego oraz sposobu wprowadzania TiO₂ na kwasowość.

Charakter rozkładu centrów kwasowych katalizatorów 20 i 21 jest także zbliżony (tab. 74 i rys. 94). Maksimum kwasowości przypada na centra desorbujące amoniak w zakresie temperatur 300 - 400°C. W przedziale temperatur 450 - 550 °C charakterystyczne jest obniżenie kwasowości w porównaniu do katalizatorów 18 i 19.

W przypadku katalizatorów 18 i 19 nie obserwuje się tak jak to miało miejsce w przypadku katalizatorów 20 i 21 wyraźnie zaznaczonego maksimum kwasowości.

Tabela 74 Rozkład mocy kwasowej wyznaczony na podstawie TPD_{NH₃}.

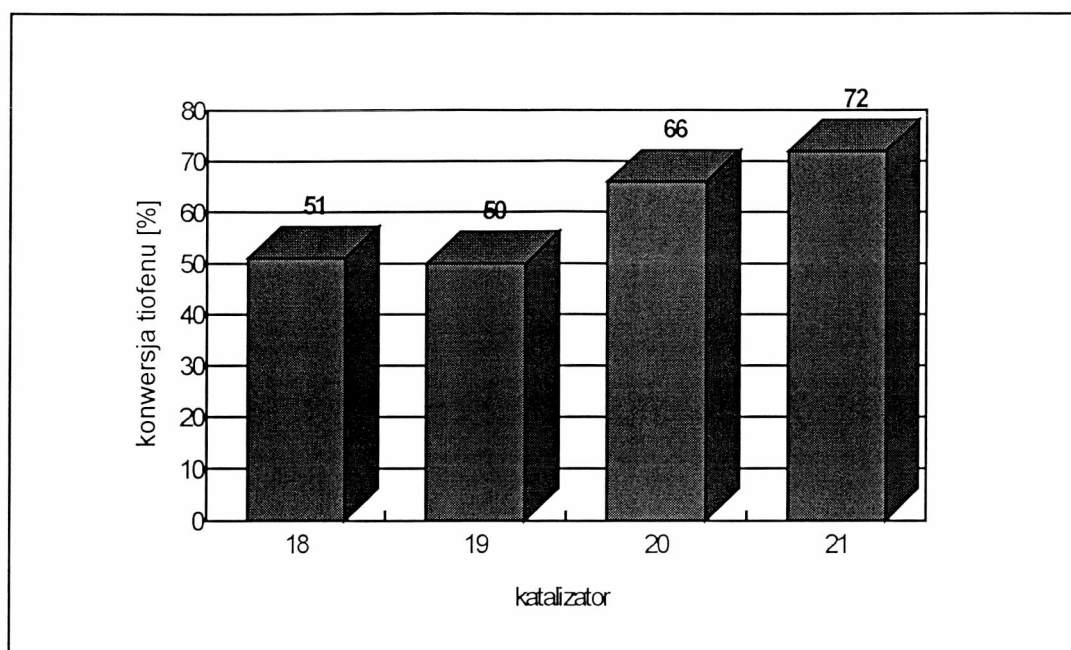
Kat.	Temperatura [°C]						
	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C
	Udział centrów kwasowych [mmol/g]						
18	0,04	0,13	0,15	0,13	0,13	0,1	0,09
19	0,05	0,12	0,16	0,14	0,13	0,11	0,08
20	0,06	0,16	0,18	0,16	0,1	0,08	0,06
21	0,06	0,17	0,19	0,17	0,11	0,08	0,04



Rys. 94 Wpływ składu chemicznego oraz sposobu wprowadzania TiO₂ na rozkład centrów kwasowych o różnej mocy wyznaczony na podstawie TPD_{NH₃}.

4.3. Aktywność katalizatorów

Na podstawie wyników konwersji tiofenu (rys. 95) stwierdzono, że najbardziej aktywnymi katalizatorami są katalizatory 20 i 21. Konwersja tiofenu na tych katalizatorach wynosi odpowiednio 66 i 72 % i jest o około 20 % wyższa aniżeli na katalizatorach 18 oraz 19.



Rys. 95 Wpływ składu chemicznego oraz sposobu wprowadzania TiO_2 na aktywność katalizatorów w reakcji hydrogenolizy tiofenu.

Wyniki oznaczeń aktywności katalizatorów na podstawie odsiarczenia destylatu próżniowego (surowiec 3) zawierającego 1,44 %mas. siarki przedstawiono w tabeli 75. Proces prowadzono w temperaturze 340 °C i 370 °C, przy ciśnieniu 5 MPa, przy szybkości objętościowej podawania surowca 3 h⁻¹ i stosunku $\text{H}_2:\text{CH}$ wynoszącym 350:1 Nm³/m³.

Tabela 75 Wpływ składu chemicznego oraz sposobu wprowadzania TiO_2 na proces odsiarczenia surowca 3 (p - 5 MPa, LHSV - 3 h⁻¹).

Kat.	Kolejność impregnacji	Zawartość siarki [%mas.]		Stopień odsiarczenia [%]		Wzrost stopnia odsiarczenia [%]
		340°C	370°C	340°C	370°C	
18	$\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{Ni}$	0,72	0,39	50	73	22
19	$\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Ti}$	0,89	0,47	38	67	29
20	$\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ti} \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{Ni}$	0,66	0,34	54	76	25
21	$\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Ti} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2^* \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{Ni}$	0,57	0,32	60	78	18

Obserwowane w teście tiofenowym zależności między sposobem preparatyki katalizatorów dotowanych tytanem, a ich aktywnością znalazły potwierdzenie w badaniach technologicznych. Największą aktywnością charakteryzuje się katalizator 21, w przypadku którego tytan wprowadzono na etapie peptyzacji wodorotlenku glinowego. Różnice w aktywności katalizatorów 20 i 21 maleją wraz ze zwiększeniem temperatury procesu.

Katalizator 19 (impregnowany tytanem na ostatnim etapie preparatyki katalizatora) charakteryzuje się najniższą aktywnością odsiarczającą. W przypadku tego katalizatora stwierdzono największe różnice w stopniu odsiarczenia spowodowane zwiększeniem temperatury procesu z 340 °C do 370 °C. Aktywność tego katalizatora jest niższa aniżeli aktywność katalizatora nie zawierającego tytanu (kat. 18).

Na podstawie otrzymanych wyników badane katalizatory pod względem ich wzrastającej aktywności można uszeregować następująco:

kat. 19 < kat.18 < kat. 20 < kat. 21.

Różnice w aktywności katalizatorów 19 i 18 nie znajdują potwierdzenia w wynikach testu tiofenowego co można wytłumaczyć różnicami w ich strukturze porowatej.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że w obecności katalizatorów dotowanych tytanem otrzymuje się, podobnie jak w przypadku wcześniej badanych katalizatorów (rozdziały 2.6. i 3.5.3.), produkty o mniejszej zawartości azotu (**tab. 76**). Najniższy stopień odazotowania uzyskano w obecności katalizatora najbardziej aktywnego w procesie hydroodsiarczania (kat. 21).

Tabela 76 Wpływ składu chemicznego oraz sposobu wprowadzania TiO_2 na proces odazotowania surowca 3 (433 ppm N) ($T - 370\text{ }^\circ\text{C}$, $p - 5\text{ MPa}$, LHSV - 3 h^{-1}).

Kat.	Kolejność impregnacji	Zawartość azotu [ppm]	Stopień odazotowania [%]
18	$\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{Ni}$	257	41
19	$\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Ti}$	144	67
20	$\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ti} \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{Ni}$	188	57
21	$\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Ti} \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{Ni}$	206	52

Porównanie wyników oznaczeń aktywności katalizatora 21 z zastosowaniem dwóch różnych surowców wskazuje, że stopień odsiarczenia uzyskany z zastosowaniem lżejszego surowca był o około 20 % większy w porównaniu z odsiarczeniem uzyskanym przy zastosowaniu surowca cięższego (tab. 77).

Tabela 77 Wpływ surowca na aktywność katalizatora 21 ($p - 5\text{ MPa}$, LHSV - 3 h^{-1}).

	Surowiec 1	Surowiec 3	Zmiana stopnia odsiarczenia [%]
Zawartość siarki w surowcu [%mas.]	0,85	1,44	
Temperatura procesu	340 °C		
Odsiarczenie [%]	83	60	23
Zawartość siarki [%mas.]	0,14	0,58	
Temperatura procesu	370 °C		
Odsiarczenie [%]	96	78	18
Zawartość siarki [%mas.]	0,03	0,32	

4.4. Wpływ zawartości tytanu na aktywność katalizatorów

Wpływ zawartości tytanu (10 i 15 %mas. TiO_2) na aktywność katalizatorów otrzymanych z zastosowaniem nośników otrzymanych tą samą metodą (impregnacja uformowanego i wykalcynowanego Al_2O_3 roztworem TiCl_4) można prześledzić na podstawie porównania aktywności katalizatorów 23 i 20. Katalizatory te charakteryzowały się porównywalną zawartością składników aktywnych (12 %mas. MoO_3 , 3 %mas. NiO). Wyniki odsiarczenia surowca 1 (0,85 %mas. siarki) wskazują, że zwiększenie zawartości TiO_2 , wprowadzonego tą metodą pozwala uzyskać katalizator o nieco większej aktywności odsiarczającej (tab. 78). W rezultacie zwiększenia zawartości tlenku tytanowego o 5 % mas. uzyskano zwiększenie stopnia odsiarczenia o 5 procent w temperaturze procesu 340 °C i o 3 procent w temperaturze 370 °C.

Tabela 78 Wpływ zawartości TiO_2 na aktywność katalizatorów impregnowanych chlorkiem tytanu (surowiec 0,85 %mas. S) (p - 5 MPa, LHSV - 3 h⁻¹).

	Katalizator 20 (nośnik - 10 %mas. TiO_2)	Katalizator 23 (nośnik - 15 %mas. TiO_2)
Temperatura procesu [°C]	340	
Zawartość siarki [%mas.]	0,19	0,15
Odsiarczenie [%]	77	82
Temperatura procesu [°C]	370	
Zawartość siarki [%mas.]	0,07	0,04
Odsiarczenie [%]	92	95

4.5. Porównanie wpływu parametrów procesu hydroodsiarczania na aktywność

W celu określenia przydatności katalizatorów modyfikowanych tytanem w procesie hydroodsiarczania destylatu próżniowego przeprowadzono badania w szerokim zakresie parametrów. Porównanie wpływu parametrów procesu na

aktywność katalizatorów przeprowadzono z zastosowaniem frakcji P-11 (frakcja o zakresie wrzenia $T_p=270$ i $T_{70\%}=357$ °C) charakteryzującej się dużą zawartością siarki (1,44 %mas.). Badania przeprowadzono dla najbardziej aktywnego katalizatora MoNi/Al₂O₃TiO₂* (kat. 21) i katalizatora MoNi/Al₂O₃ (kat. 18).

Matematyczny planu doświadczeń uwzględniał trzy czynniki zmienne: temperaturę (T), ciśnienie (p) i prędkość objętościową surowca (v). Wpływ parametrów odsiarczania odniesiono do katalizatora MoNi/Al₂O₃ (kat. 18).

4.5.1. Plan eksperymentu

Statystyczny plan doświadczeń zawiera 15 punktów doświadczalnych. Jest to plan symetryczny zbudowany na podstawie planu czynnikowego - dwupoziomowego typu 2⁴. Aby zbudować ten plan dokonano standaryzacji zmiennych niezależnych tak, aby każdy z czynników x_1, x_2, x_3, x_4 zmieniał się w tych samych granicach od -2 do +2. W tabeli 79 przedstawiono wielkości liczbowe czynników wchodzących do planu doświadczeń oraz odpowiadające im wartości standaryzowane.

Tabela 79 Wartości liczbowe czynników wchodzących do planu doświadczeń w jednostkach zakodowanych i rzeczywistych.

Kod	Parametr	-2	-1	0	1	2
x_1	temperatura procesu (T) [°C]	340	355	370	385	400
x_2	ciśnienie procesu (p) [MPa]	30	35	40	45	50
x_3	szybkość objętościowa (v) [h ⁻¹]	2	2,5	3	3,5	4

Plan doświadczeń w jednostkach zakodowanych i rzeczywistych wraz z wynikami eksperymentów przedstawiono w tabeli 80.

Tabela 80 Plan doświadczeń i wyniki eksperymentu .

Nr	Plan doświadczeń w jednostkach						Zawartość siarki [%mas.]	
	zakodowanych			rzeczywistych			kat. 18	kat. 21
1	-1	-1	-1	355	2,5	35	0,66	0,46
2	1	-1	-1	385	2,5	35	0,39	0,27
3	-1	-1	1	355	2,5	45	0,51	0,53
4	1	-1	1	385	2,5	45	0,24	0,28
5	-1	1	-1	355	3,5	35	0,58	0,61
6	1	1	-1	385	3,5	35	0,35	0,31
7	-1	1	1	355	3,5	45	0,59	0,53
8	1	1	1	385	3,5	45	0,32	0,32
9	2	0	0	400	3,0	40	0,27	0,26
10	-2	0	0	340	3,0	40	0,69	0,72
11	0	0	2	370	3,0	50	0,42	0,36
12	0	0	-2	370	3,0	30	0,40	0,42
13	0	2	0	370	4,0	40	0,46	0,43
14	0	-2	0	370	2,0	40	0,38	0,29
15	0	0	0	370	3,0	40	0,45	0,44

4.5.2. Równania wielomianowe

Realizacja planu doświadczeń pozwoliła na zbudowanie równań regresji II stopnia przez wyestymowanie (metodą najmniejszych kwadratów) współczynników w góry przyjętej postaci modelu opisującego zmianę zawartości siarki w produktach w zależności od temperatury procesu, ciśnienia i prędkości objętościowej surowca. Model ma postać równania:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_{12} + b_{13}x_{13} + b_{23}x_{23} + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 \quad (1)$$

gdzie: $b_0 \dots b_{33}$ - współczynniki modelu

4.5.3. Metody analizy równań wielomianowych

Analiza postaci kanonicznej równań

Aby analiza wpływu poszczególnych parametrów była bardziej przejrzysta, przekształcono równanie (1) do postaci kanonicznej:

$$Y = B_{00} + B_{11}X_1^2 + B_{22}X_2^2 + B_{33}X_3^2 \quad (2)$$

gdzie: X_1, X_2, X_3 - zmienne niezależne równania kanonicznego związane ze zmiennymi x_1, x_2, x_3 nieosobliwym przekształceniem liniowym

$B_{00}, B_{11}, B_{22}, B_{33}$ - współczynniki równania kanonicznego

Po ustaleniu wartości jednego a trzech czynników w równaniu (1) na określonym poziomie równanie kanoniczne przybiera postać:

$$Y = B_{00} + B_{ii}X_i^2 + B_{jj}X_j^2 \quad (3)$$

gdzie: $i = j$ mogą przybierać wartości 1,2,3

Równanie kanoniczne (3) ułatwia uzyskanie graficznego obrazu powierzchni odpowiedzi Y . W oparciu o równanie postaci (3) wykreślono izolinie zawartości siarki w układzie dwóch zmiennych.

- Metoda Hoerle'a.

Wygenerowane równania regresji (1) posłużyły także do analizy wyników metodą linii grzbietowych Hoerle'a (rys. 96) pozwalających na określenie zmian parametrów procesu pod kątem minimalizacji zawartości siarki w produkcie.

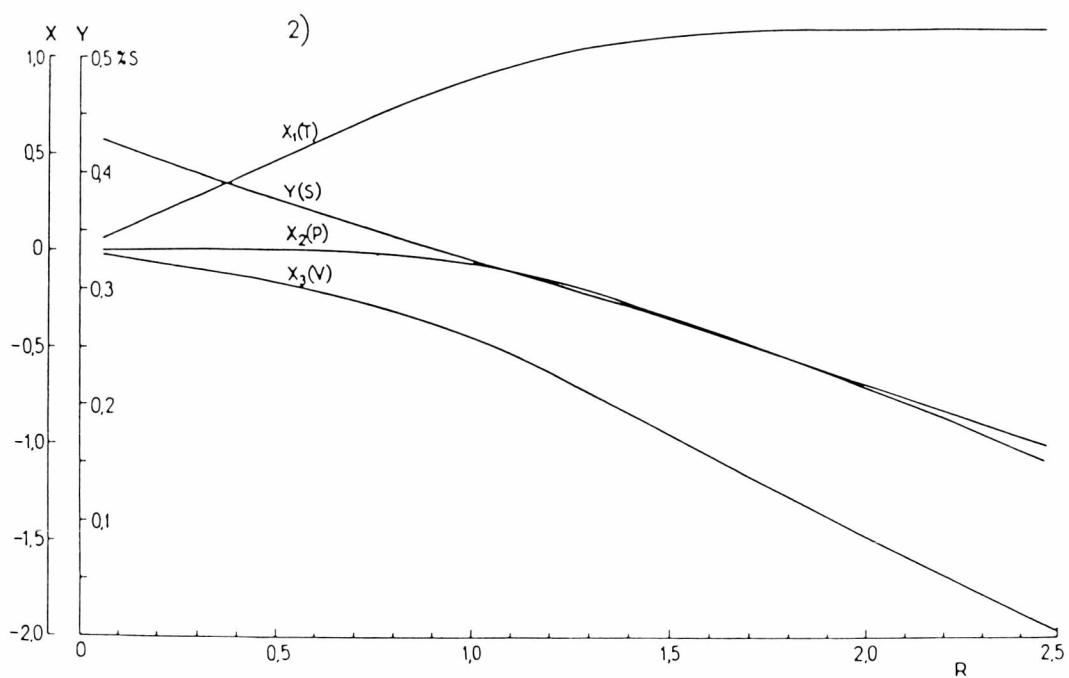
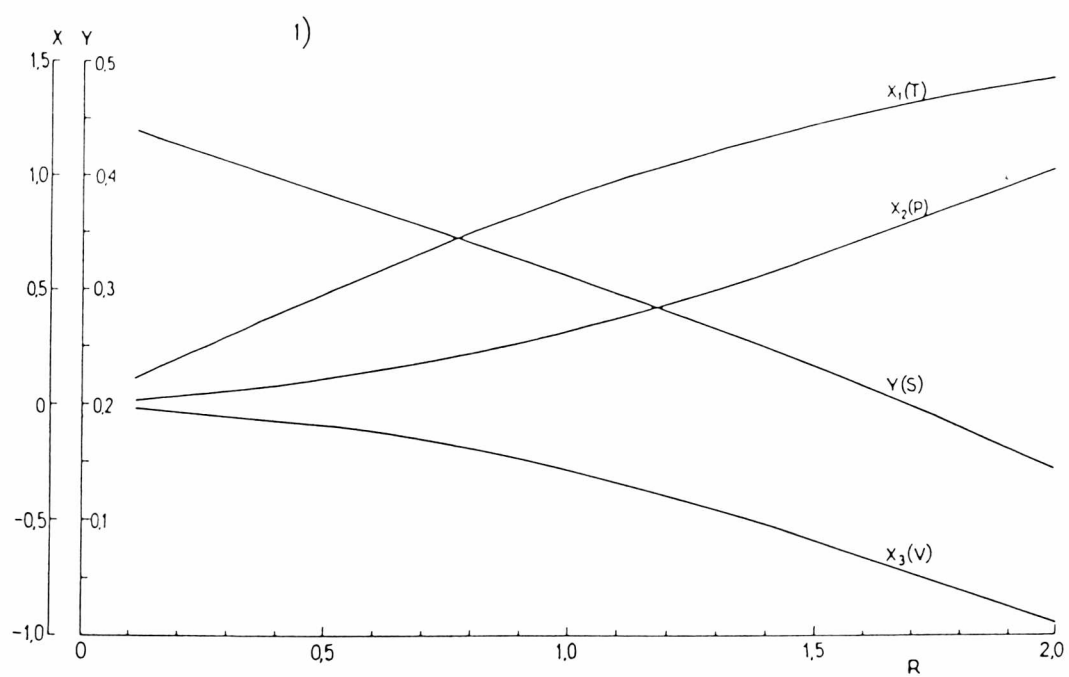
Wyniki badań wskazują, że do temperatury 385 °C wpływ temperatury na stopień usunięcia siarki jest w przypadku obu katalizatorów porównywalny. W zakresie wyższych temperatur w przypadku katalizatora 18 zwiększenie temperatury procesu ma znacznie większy wpływ na zawartość siarki w produktach aniżeli w przypadku katalizatora 21. W zakresie szybkości objętościowych powyżej 2,5 h⁻¹ wpływ szybkości objętościowej na odsiarczenie surowca dla katalizatora 18 jest mniejszy aniżeli dla katalizatora 21. Analiza wpływu parametrów procesu metodą linii grzbietowych Hoerle'a wskazuje, że katalizator 18, w porównaniu do katalizatora 21 wymaga stosowania wyższych ciśnień.

Zróznicowanie wpływu poszczególnych parametrów procesu na zawartość siarki w produktach przedstawiono na **rysunkach 97 - 99**.

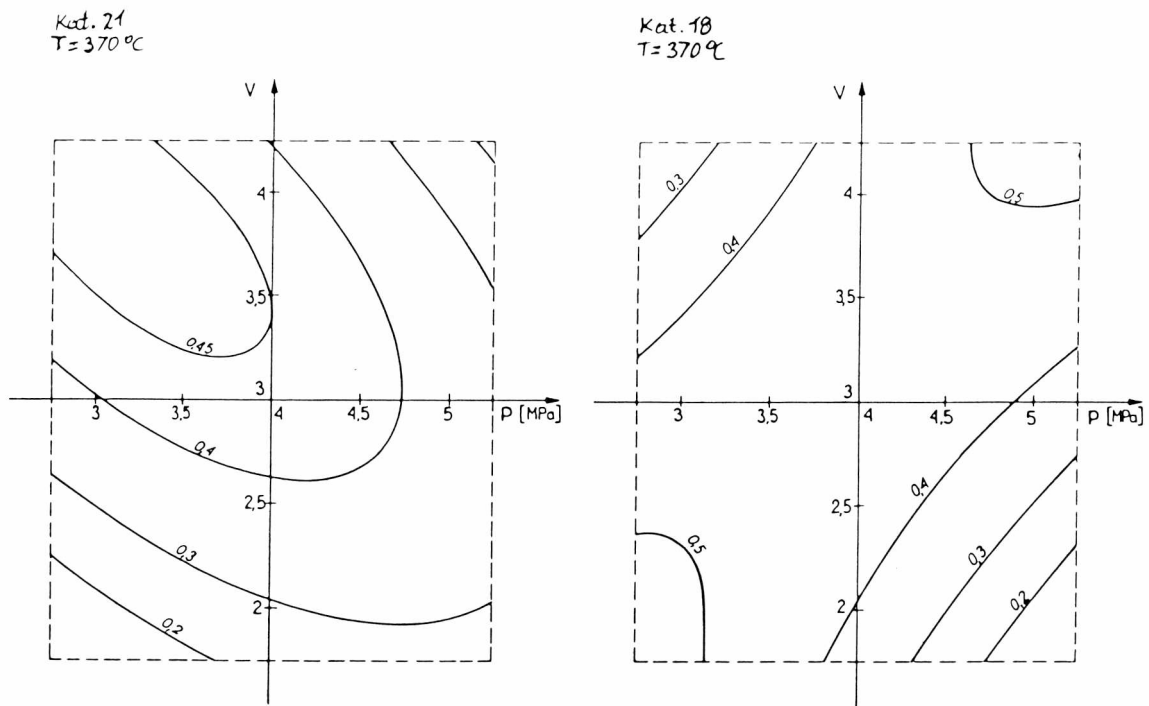
Porównanie izolinii zmian zawartości siarki w zależności od ciśnienia i szybkości objętościowej (temperatura procesu 370 °C) przedstawiono na **rysunku 97**. W prowadzonych badaniach stwierdzono, że w przypadku stosowanych katalizatorów w celu uzyskania produktów o zawartości siarki nie większej niż 0,3 %mas. proces hydroodsiarczania powinien być prowadzony przy szybkości objętościowej poniżej 2,7 h⁻¹. Ponadto stwierdzono, że katalizator 18 wymaga stosowania ciśnień powyżej 4 MPa zaś katalizator modyfikowany tytanem pozwala na uzyskanie porównywalnego z katalizatorem 18 stopnia hydrrafinacji surowca w całym badanym zakresie ciśnień (3 - 5 MPa).

Analiza wpływu ciśnienia i temperatury na zawartość siarki w produktach otrzymanych przy szybkości objętościowej 3 h⁻¹ (**rys. 98**) wskazuje, że w przypadku katalizatora 18 produkty o zawartości siarki nie większej niż 0,3 %mas. są otrzymywane w badanym zakresie ciśnień i w temperaturach procesu powyżej 376 °C. Stosując katalizator 21 istnieje możliwość uzyskania porównywalnych wyników w badanym zakresie ciśnień przy temperaturze o około 10 stopni niższej.

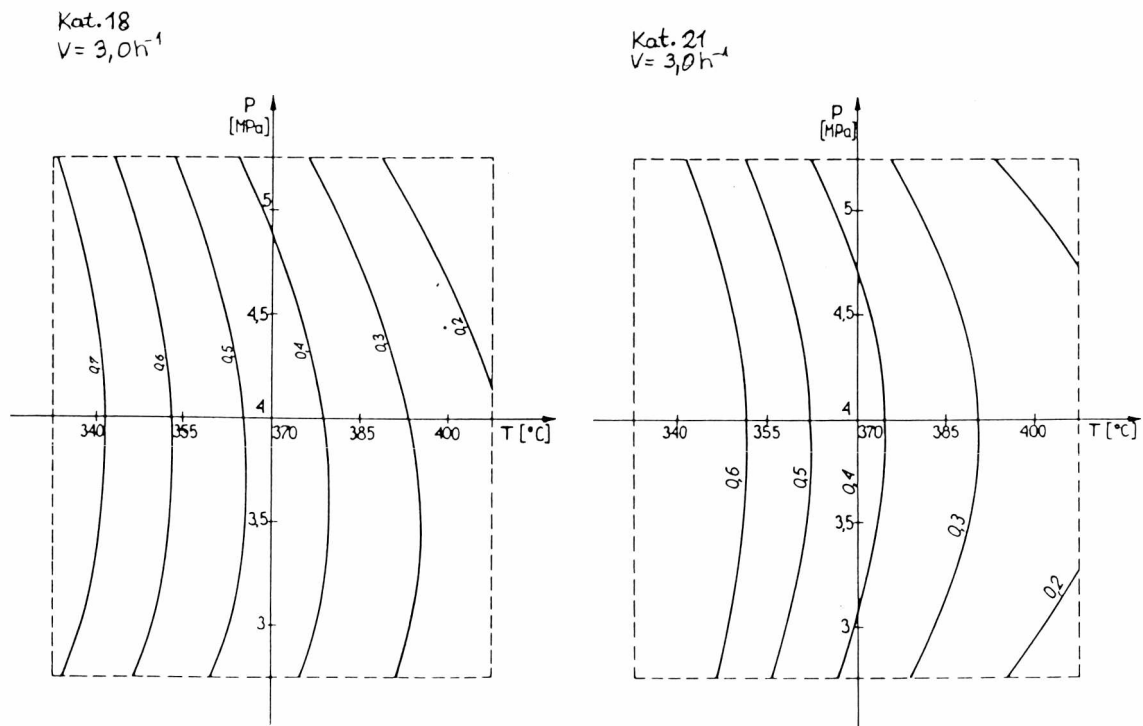
Porównanie izolinii zawartości siarki na poziomie 0,3 %mas. otrzymanych dla katalizatora 18 przy ciśnieniu 4 MPa (**rys. 99**) wskazuje, że zwiększając szybkość objętościową z 2 do 4 h⁻¹ założone odsiarczenie produktów uzyskuje się w wyniku zwiększenia temperatury procesu o 20 stopni (380 - 399 °C). Wymagane zwiększenie temperatury procesu dla katalizatora 21 leży w zakresie niższych temperatur (368 - 385 °C).



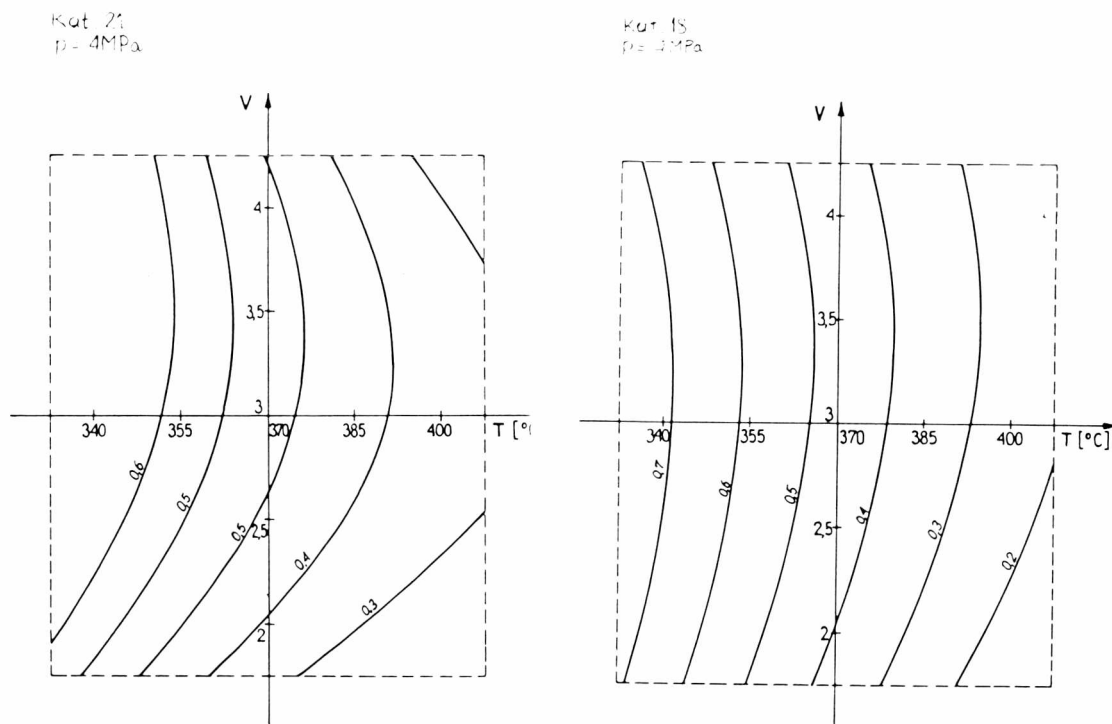
Rys. 96 Wpływ parametrów procesu hydroodsiarczania na zmiany zawartości siarki w produktach otrzymanych z zastosowaniem kat. 18 - 1 i kat. 21 - 2.



Rys. 97 Izolinie zawartości siarki jako funkcja ciśnienia i szybkości objętościowej ($T = 370^{\circ}\text{C}$).



Rys. 98 Izolinie zawartości siarki jako funkcja ciśnienia i temperatury ($v = 3,0\text{ h}^{-1}$).



Rys. 99 Izolinie zawartości siarki jako funkcja szybkości objętościowej i temperatury ($p = 4 \text{ MPa}$).

4.6. Omówienie wyników

Przeprowadzone w tej części pracy doświadczenia miały na celu ocenę aktywności katalizatorów w procesie hydrowodorafinacji destylatu próżniowego P-11 (1,44 %mas. S). Przedmiotem badań były katalizatory molibdenowo-niklowe (12 %mas. MoO_3 , 3 %mas. NiO) dotowane tytanem (10 %mas. TiO_2) na różnych etapach ich preparatyki:

Katalizator	Typ nośnika	Metoda dotowania tlenkiem tytanowym
18	Al_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{Ni}$
19	Al_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Ti}$
20	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ti} \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{Ni}$
21	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2^*$	$\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Ti} \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{Ni}$

W tej serii doświadczeń aktywność katalizatora otrzymanego z zastosowaniem nośnika typu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (kat. 20) porównano z katalizatorem, do którego tytan wprowadzano metodą impregnacji układu $\text{MoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ roztworem TiCl_4 (kat. 19) oraz z katalizatorem, w preparatyce którego

zastosowano nośnik formowany roztworem TiCl_4 (nośnik $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2^*$ - kat. 21).

Na podstawie wyników testu tiofenowego (rys. 95) katalizatory można pod względem ich malejącej aktywności uszeregować następująco:

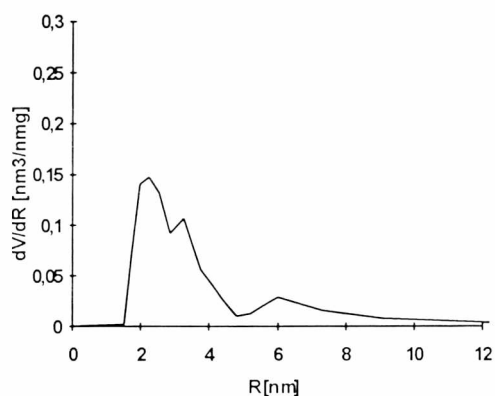
$$\text{kat. 21} > \text{kat. 20} > \text{kat. 18} \cong \text{kat. 19}$$

Wyniki doświadczeń wskazują na możliwość dalszej poprawy aktywności katalizatorów przez zastosowanie w ich preparatyce nośnika formowanego roztworem TiCl_4 (nośnik $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2^*$). Stopień odsiarczenia destylatu P-11 (340°C , 5 MPa) na katalizatorze 21 wynosi 60 %, zaś na katalizatorze 20 - 54 % (tab. 75). W rezultacie zastosowania katalizatora 21 w procesie hydroodsiarczania surowca 1 (0,85 %mas. S) uzyskano w temperaturze procesu 340°C hydrorafinat o zawartości siarki 0,14 %mas., a w temperaturze 370°C hydrorafinat o zawartości 0,03 %mas. siarki (tab. 77).

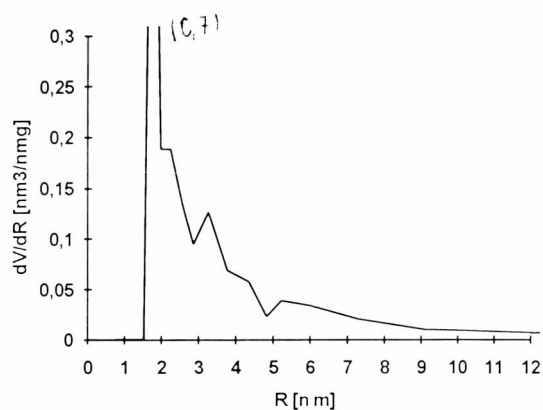
Wyniki oznaczeń zawartości siarki w hydrorafinatach otrzymanych w układzie parametrów zgodnych ze statystycznym planem doświadczeń wskazują, że katalizator 21 pozwala, w porównaniu do katalizatora 18, na stosowanie w procesie hydroodsiarczenia niższych ciśnień (rys. 96).

Stwierdzono, że podobnie jak w przypadku wcześniej omówionych katalizatorów zawierających TiO_2 (rozdziały 2.5. i 3.6.) największą aktywność w hydroodazotowaniu surowca wykazuje katalizator o najmniejszej aktywności hydroodsiarczającej (kat. 19) (tab. 76).

Katalizator 21 charakteryzuje się, w porównaniu do katalizatora 20 większą objętością mezoporów ($v_{\text{MEZ}} - 0,53 \text{ cm}^3/\text{g}$); różnice w objętości mezoporów ($\Delta_{\text{MEZ}} = 0,11 \text{ cm}^3/\text{g}$) są spowodowane zwiększeniem objętości w zakresie 10 - 100 nm (tab. 71). Wprowadzenie tlenku tytanowego na etapie formowania wodorotlenku glinowego zmienia w sposób istotny rozkład objętości porów:



katalizator 20
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ti} \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{Ni}$



katalizator 21
 $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Ti} \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{Ni}$

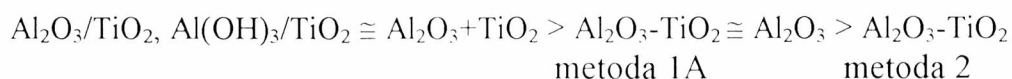
Porównanie tekstury katalizatorów 18 ($\text{MoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$) i 19 ($\text{MoNiTi}/\text{Al}_2\text{O}_3$) wskazuje, że wprowadzenie tytanu metodą impregnacji katalizatora molibdenowo-niklowego (kat. 18) roztworem TiCl_4 powoduje zwiększenie udziału objętości porów o w zakresie 1,5 - 3 nm ($v_{1,5-3}/v_{1,5-100}$: kat. 18 - 47 %, kat. 19 - 67 %).

Wyniki oznaczeń kwasowości katalizatorów 18 (nośnik Al_2O_3) i 20 (nośnik $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) (rys. 93, 94, tab. 74) wskazują, że podobnie jak w przypadku katalizatorów 24 i 23 (rozdział 3.2.) (tab. 50, 51, rys. 62) wprowadzenie tlenku tytanowego metodą impregnacji uformowanego tlenku glinowego roztworem TiCl_4 prowadzi do zwiększenia kwasowości. Kwasowość katalizatorów 20 i 21 jest porównywalna co wskazuje na to, że stosowane metody wprowadzenia tytanu do nośnika mają podobny wpływ na zmiany kwasowości tlenku glinowego.

Na podstawie wyników hydroodsiarczenia surowca 1 (0,85 %mas. S.) na katalizatorach, których w przypadku których uformowany i wykalcynowany Al_2O_3 impregnowano roztworem TiCl_4 (kat. 20 i 23) stwierdzono, że większą aktywnością charakteryzował się katalizator, którego nośnik zawierał 15 %mas. TiO_2 (tab. 78).

IV. WNIOSKI

1. Powierzchnia właściwa i objętość porów nośników binarnych otrzymanych metodą współstrącania (metody 1A i 1B) zwiększa się wraz ze zwiększeniem zawartości TiO_2 . Własności nośników glinowo-tytanowych zawierających 5 %mas. TiO_2 są zbliżone do tlenku glinowego.
2. Nośniki Al_2O_3 - TiO_2 charakteryzują się, w porównaniu do Al_2O_3 , większą kwasowością (zwiększenie udziału kwasowości w zakresie średnich i mocnych centrów kwasowych). Nie stwierdzono wpływu TiO_2 na charakter kwasowości (centra Lewisa i Brønsteda).
3. Tlenek tytanowy ułatwia przemianę fazową wodorotlenku glinowego do bemitu. Porządkowanie struktury fazy γ - Al_2O_3 w obecności TiO_2 zachodzi w niższych temperaturach. Nośniki binarne zawierające 5 i 20 %mas. TiO_2 charakteryzują się obecnością tlenku tytanowego w formie amorficznej lub drobnokrystalicznej. Nośnik binarny zawierający 50 %mas. TiO_2 charakteryzuje się obecnością tlenku tytanowego w formie anatazu.
4. Stabilność termiczna nośników (kalcynacja do temperatury 650 °C) zależy od zawartości TiO_2 w nośniku. Największe zmiany powierzchni właściwej i objętości porów stwierdzono w przypadku nośnika zawierającego 50 %mas. TiO_2 .
5. Przydatność nośników glinowo-tytanowych w preparatyce katalizatorów hydrolaminacji zależy od zawartości TiO_2 oraz od sposobu jego wprowadzenia do nośnika. Zwiększenie zawartości TiO_2 w nośniku powyżej 20 %mas. prowadzi do obniżenia aktywności odsiarczającej katalizatorów. Stwierdzono, że katalizatory te charakteryzują się większą aktywnością w procesie HDN.
6. Katalizatory w zależności od użytego nośnika można pod względem ich malejącej aktywności odsiarczającej uszeregować następująco:



7. Na podstawie wyników badań stwierdzono, że optymalną metodą preparatyki nośników glinowo-tytanowych jest impregnacja uformowanego i wykalcynowanego tlenku glinowego lub wodorotlenku glinowego (na etapie jego formowania) wodnym roztworem TiCl_4 .
8. Metoda preparatyki nośników glinowo-tytanowych ma wpływ na zawartość fazy $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Stwierdzono, że zastosowanie metody jednoetapowego współstracania, w odróżnieniu od metod: dwuetapowego współstracania (metoda 1A), zmieszania wodorotlenku glinowego z TiO_2 , a także impregnacji tlenku glinowego roztworem TiCl_4 powoduje wykrystalizowanie mniejszej ilości $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Metoda jednoetapowego współstracania (metoda 2) nośnika glinowo-tytanowego wpływa ponadto na obniżenie temperatury wykrystalizowania korundu.
9. Metoda mechanicznego zmieszania tlenku tytanowego i wodorotlenku glinowego (nośnik $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$) prowadzi do otrzymania katalizatorów charakteryzujących się, w porównaniu do katalizatorów otrzymanych z zastosowaniem innych metod preparatyki nośników glinowo-tytanowych, obecnością aglomeratów tlenku tytanowego o większych rozmiarach.
10. Katalizatory $\text{MoNi/Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_3$ kalcynowane w temperaturze 450°C , a także poddane reutlenieniu w temperaturze 700°C charakteryzują się, w porównaniu do katalizatora $\text{MoNi/Al}_2\text{O}_3$, większą podatnością na redukcję do temperatury 900°C . Metoda otrzymania nośnika glinowo-tytanowego ma wpływ na podatność katalizatorów na redukcję. Największą podatnością na redukcję do temperatury 900°C charakteryzuje się katalizator, którego nośnik otrzymano metodą mechanicznego zmieszania wodorotlenku glinowego i TiO_2 (rutył) - (nośnik $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$). Największy jest też w przypadku tego katalizatora wpływ nośnika na promotujące działanie niklu.
11. Obecność tytanu (10 - 20 %mas. TiO_2) w nośniku zwiększa aktywność katalizatorów molibdenowych oraz pozwala na obniżenie zawartości molibdenu w katalizatorach molibdenowo-niklowych.

12. Stopień odsiarczenia destylatu olejowego (0,85 %mas. S), w parametrach zbliżonych do stosowanych w przemyśle, na katalizatorze (12 %mas. MoO_3 , 3 %mas. NiO - nośnik $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{TiO}_2$ zawierający 10 %mas. TiO_2) wynosił 83 % i było o 10 % większy aniżeli na katalizatorze $\text{MoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ zawierającym tę samą ilość składników aktywnych. Aktywność tego katalizatora w procesie hydroodsiarczania destylatu próżniowego P-11 była, w porównaniu do katalizatora $\text{MoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ również o 10 % większa.
13. Analiza wpływu parametrów procesu hydrrafinacji na aktywność katalizatorów $\text{MoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2$ oraz $\text{MoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ wykazała, że zastosowanie TiO_2 jako komponentu nośników katalizatorów hydroodsiarczania pozwala na otrzymanie katalizatora bardziej aktywnego w zakresie niższych ciśnień.
14. Obecność tlenku tytanowego wpływa na podatność katalizatorów molibdenowo-niklowych na sulfidację. Wyniki badań w tym zakresie wskazują na konieczność określenia wpływu procesu aktywacji katalizatorów $\text{MoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2$ na ich aktywność.
15. Stwierdzone rozbieżności między wynikami oznaczeń aktywności w procesie hydroodsiarczania surowca rzeczywistego, a wynikami oznaczeń aktywności w teście tiofenowym były także stwierdzone przez innych autorów cytowanych w części literaturowej niniejszej pracy.
16. Otrzymane wyniki wpływu kolejności impregnacji tlenku glinowego solami molibdenu, niklu i tytanu potwierdzają rezultaty opisane w pracy [116]: ze względu na poprawę własności hydroodsiarczających jak i hydrokrakujących katalizatora korzystne jest wprowadzenie do nośnika soli tytanu przed solami molibdenu i niklu.

V. LITERATURA CYTOWANA

- [1] T.Huizinga, J.M.H.Theunissen, H.Minderhoud, R. van Veen, Oil & Gas J. Jun. 26 (1995) 40 „New hydrocracking catalysts increase throughput, run length”
- [2] J. W. M. Sonnemans, „Catalysts in Petroleum Refining and Petrochemical” (1995) „New Development in Hydroprocessing” (eds. M. Absi-Halabi) 1996 Elsevier Science B.V.
- [3] 48 NPRA - Question & Answer Session of Refining and Petrochemical Technology IV, (1994), 114 National Petroleum Association, Washington, D.C.
- [4] A.Stanislaus, B.H.Cooper, Catal. Rev.-Sci. Eng. 36(1) (1994) 75 „Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review”
- [5] J. Lesinsky Petroleum and Coal, 40 (1998) 14 „Automobile and the environmental in the next decade”
- [6] J.Kuśmierczyk, J.Smerka, „Propozycje Rafinerii Gdańskiej w polskim sektorze naftowym. Perspektywa rozwoju do 2000 roku” Semiarium „Polski Przemysł Rafineryjny 2000” Płock 10.06.1997
- [7] CPN, Nafta - Gas 3 (1998) 133 „Unowocześnianie dystrybucji produktów naftowych w Polsce”
- [8] E. Abrysowska-Tymińska, J. Kozłowski, Nafta, nr 10-12 (1998) 167 „Nowe kierunki w produkcji olejów napędowych”
- [9] T.Takatsuka, S-I.Inoue, Y.Wada, Catal. Today, 39 (1997) 69 „Deep hydrodesulfurization process for diesel oil”
- [10] P.Grange, X.Vanhaeren, Catal. Today, 36 (1997) 375 „Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges”
- [11] M.Cukras, J.Bedyk, M.Gardziński, W.Żylik, Przemysł Chem. 73/6 (1996) 217 „Nowe produkty Petrochemii Płock S.A. w aspekcie jakości i ochrony środowiska”
- [12] H.Kowalewska-Zagrodnik, T.Chrapek, Nafta-Gaz, 2 (1995) 111 „Kierunki zmian technologicznych w przemyśle rafineryjnym w związku z zaostrzeniem wymagań jakościowych dla olejów napędowych”
- [13] P.Hodges, The 7-th EFOA Conference, 24-25 October, Bruselles, (1996) „Global Gasoline Trends”
- [14] W.Drechsler, The 7-th EFOA Conference, 24-25 October, Brussels, (1996) „Impact of Gasoline Quality on Road Traffic Emission in Germany”
- [15] H. Von Schultz, G.Bandeirade de Melo, F.Ousmanov, „Über die Benzolbildung beider dieselmotorischen Verbrennung von Modelkraftstoffen in einem Prüfmotor”, 112, Jahrgang, Heft 4, April
- [16] S.Peake, Financial Times Automotive Publishing, London 1997 „Vehicle and Fuel Challenges Beyond 2000, Market Impacts of the EU'S Auto Oil Programme”
- [17] S.Oleksiak, I.Skręt, Nafta-Gaz, 2 (1997) 65 „Własności smarne olejów napędowych w świetle najnowszych wymagań europejskich i amerykańskich”

- [18] I.Skręt, Nafta-Gaz 4 (1993) 141 „Światowe i europejskie tendencje zmian jakości olejów napędowych”
- [19] L.Kossowicz, I.Skręt „Podstawowe problemy jakości olejów napędowych” Seminarium Polski przemysł Rafineryjny 2000, Płock (1997)
- [20] P.Zamfirache, I.Blidisel „Environmentally Friendly Diesel Fuels Produced from Middle Distillates Generated by Conversion Processes” Catalysis in Petroleum Refining and Petrochemical Industries 1995 (eds. M.Absi-Halabi) 1996 Elsevier Science B.V
- [21] W.E.Betts, Petroleum Review June (1991) „Automotive Fuels for the Future”
- [22] D.Hall, Petroleum Review, Nov. (1991) „Diesel Particulate Analysis-Formation of IP St-G-10”
- [23] C.S.J.Bartlett „The sulphur of Diesel Fuel and Its Relationship with Particulate Emission from Diesel Engines” CONCAWE Report No 90/54, Brussels, July (1990)
- [24] T.Ch.Hare, L.R.Smith „Light-Duty Diesel FTP Emission as Function of Fuel Volatility and Aromatic Content”, SAE Technical Paper Series 861120
- [25] J.Lasota, J.Szuba „Koks, Smoła, Gaz” 2 (1991) 41 „Konwersja policyklicznych węglowodorów aromatycznych do węglowodorów jednopierścieniowych i ich alkilowych pochodnych”
- [26] Ethyl Corp. , European Diesel Fuel Survey (1989/90) 21
- [27] I.Skręt, J.Lubowicz „Oleje napędowe reformułowane jako paliwa w środkach komunikacji dużych aglomeracji miejsko-przemysłowych” Petrochemia Płock S.A. Paliwa 2000, Seminarium IX 1994
- [28] S.Patzau, Nafta, 1-3 (1991) 33 „Problemy zawartości siarki w olejach napędowych w kraju i za granicą”
- [29] J.Grzechowiak „Chemia ropy naftowej”, P.Wrocł. (1976)
- [30] T.Kabe, A.Ishihara, H.Tajima, Ind. Eng. Chem. Res. 31 (1992) 1577 „Hydrodesulfurization of Sulfur-Containing Polyaromatic Compounds in Light Oil”
- [31] J.Naber, W.H.J.Stork, P.M.M.Blauwhoft, Tagungsbericht 9001 „Vortrage der DGMK-Haupttagung 1900”, 19-21 Sept. 1990 Munster/W
- [32] N.Nag, A.V.Sapre, D.H.Broderick, B.C.Gates, J. Catal. 57 (1996) 2487 „Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in vacuum gas oil”
- [33] B.C.Gates, J.R.Katzer, G.C.A.Schuit „Chemistry of Catalytic Processes” McGraw-Hill, New York, (1979)
- [34] S.S.Shih, S.Mizrahi, L.A.Green, M.A.Sarli, Ind. Eng. Chem. Res. 31 (14) (1992) 1232 „Deep Desulfurization of Distillates”
- [35] X.Ma, K.Sakanishi, I.Mochida, Ind. Eng. Chem. Res. 33 (1994) 218 „Hydrodesulfurization Reactives of Various Sulphur Compounds in Diesel Fuel”
- [36] I.Mochida, K.Sakanishi, X.Ma, S.Nagao, T.Isoda, Catal. Today 29 (1996) 185 „Deep hydrodesulfurization of diesel fuel: design of reaction process and catalysts”

- [37] S.Kasztelan, T. des Courieres, M.Breysse, Catal. Today 10 (1991) 433 „Hydrodenitrogenation of petroleum distillates: industrial aspects”
- [38] O.Weisser, S.Landa „Sulphide catalysts, their properties and applications”. Publishing Hous of the Czech. Acad. of Scien., Prague (1972) 176, 179, 244
- [39] J.Molenda, A.Rutkowski „Procesy wodorowe w przemyśle rafineryjno-petrochemicznym” Wyd. Nauk. Tech. W-wa (1980)
- [40] E.F.Kaminskij, V.A.Khavkin, V.M.Kurganov, L.N.Osipov, D.M.Bychkova, Khimiya i Teknol. Topliv i Masel 2 (1996) 14 „Production of ecologically pure diesel fuels
- [41] G.Perot, Catal. Today 10 (1991) 447 „The reactions involved in hydrodenitrogenation”
- [42] E.W.Stern, J. Catal. 57 (1979) 390 „Reaction Networks in Catalytic Hydrodenitrogenation”
- [43] D.Rollmann, J. Catal. 46 (1977) 243 „Catalytic hydrogenation of model nitrogen, sulphur and oxygen compounds”
- [44] M.J.Ledoux, P.E.Puges, G.Maire, J. Catal. 76 (1982) 285 „The HDN reaction mechanism of cyclic amines on $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst under normal H_2 pressure”
- [45] H.Singhal, R.L.Espino, J.E.Sobel, J. Catal. 67 (1981) 446 „Hydrodesulfurization on Sulphur Heterocyclic Compounds Reaction Mechanisms”
- [46] W.J.Dahoner, P.A.Johnston „Single and dual-stage hydroprocessing can improve diesel cetane” Oil & Gas J. No30 Aug. (1992) 88
- [47] B.H.Cooper, A.Stanislaus, P.N.Hannerup „Hydrotreating catalysts for diesel aromatics saturation” Hydrocarbon Processing June (1993) 83
- [48] K.Pecka, Petroleum and Coal 40 (1998) 7 „Current status and perspectives of diesel fuel reformation”
- [49] I.E.Maxwell, Catal. Today 1 (1987) 385 „Zeolite Catalysis in Hydroprocessing Technology”
- [50] B.P.Dufresne, P.H.Bigeard, A.Billon Catal. Today (1987) 367 „New developments in Hydrocracking: Low Pressure High Conversion Hydrocracking”
- [51] S. Sivasanker, A.V.Ramaswamy, P.Ratnasamy „Design of catalyst and process for the dewaxing of petroleum oils” Appl. Catal. A: General 138 (1996) 369
- [52] F.A.Smith, R.W.Bortz, Oil & Gas J. Aug. (1990) 51 „Application vary for dewaxing process over 10-year span”
- [53] L.Bouyssieres, C.Flores, J.Poblete, F.J.G.Llambias, Appl. Catal. 23 (1986) 271 „About the relative hydrodesulfurization activity of $\text{Co-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Ni-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts”
- [54] A.Morales, M.M.Ramirez de Agudelo, Appl. Catal. 23 (1986) 23 „Promoter role of octahedral Co (and Ni) in modified $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for hydrodesulfurization reactions”

- [55] G.L.M.Souza, A.C.B.Santos, D.A.Lovate, A.C.Faro Jr. *Cat. Tod* 5 (1989) 451 „Characterisation of Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts prepared by simultaneous impregnation of the active components”
- [56] M.Zdrazil, *Catal. Today* 3 (1988) „Recent advances in catalysis over sulphides”
- [57] D.E.Resasco, *Catal. Today* 15 (1992) 339 „Progress in catalyst preparation”
- [58] J.R.Grzechowiak, E.Myszka, J.Grzechowiak, *Przem. Chem.* 6 (1979) 292 „Badania nad otrzymywaniem katalizatorów do hydroodsiarczania destylatów próżniowych”
- [59] L.Bouyssieres, R.Poblete, F.J.Gil-Llambias, 8-th Cong. DECHEMA (1984) 411 Frankfurt am Mein „Comparative study of activities of Co-Mo/ γ -Al₂O₃ and Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts”
- [60] B.Radomyski, J.Szczygieł, J.Trawczyński *Appl. Catal.* 25 (1986) 295 „Reaction of thiophene with hydrogen over CoMo/ γ -Al₂O₃ catalysts. The role of cobalt”
- [61] B.Scheffer, E.M. van Oers, P.Arnoldy, V.H.J. de Beer, J.A.Moulijn, *Appl. Catal.* 25 (1986) 303 „Sulfidability and HDS activity of Co-Mo/Al₂O₃ catalysts”
- [62] Y.Okamoto, T.Gomi, Y.Mori, T.Inanaka, S.Teranishi, *React. Kinet. Catal. Lett.* 22 (1983) 417 „12-Molybdenophosphoric acid as starting material for NiMo/Al₂O₃ Hydrodesulfurization Catalysts”
- [63] K.Gishti, A.Iannibello, S.Marengo, G.Morelli, P.Tittarelli, *Appl. Catal.*, 12 (1984) 381 „On the role of phosphate anion in the MoO₃-Al₂O₃ based catalysts”
- [64] D.Chadwick, K.Senkiw, K.Weisenberger „8-th Cong. Cat.” DECHEMA (1984) Frankfurt a Mein, p. 420 „Role of phosphorus in P-Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ hydrotreating catalysts”
- [65] S.M.A.M.Bouwens, J.P.R.Vissers, V.H.J. de Beer, R.Prins, *J. Catal.* 112 (1988) 401 „Phosphorus Poisoning of Molybdenum Sulfide Hydrodesulfurization Catalyst Supported on Carbon and Alumina”
- [66] P.Atanasova, T.Halacher, J.Uchylit, M.Kraus, *Appl. Catal.* 39 (1988) 235 „Effect of Phosphorus on the surface Concentration of Molybdenum and Nickel in the Oxide Form of Nickel-Molybdenum/Alumina Catalysts and on their Hydrodesulphurization Activity”
- [67] A.Morales, M.M.Ramirez, M.M.R. de Agudelo, F.Hernandez, *Appl. Catal.* 41 (1988) 261 „Adsorption Mechanism of Phosphorus on Alumina”
- [68] L.P.Atanasova, T.Halcher, *Appl. Catal.*, 48 (1989) 295 „Influence of phosphores concentration on the type and structure of the compounds formed in the oxide form of phosphorus-nickel-molybdenum/alumina catalysts for hydrodesulphurization”
- [69] R.Z.Cordero, N.Esquivel, J.Lazaro, J.L.G.Fierro, A.Lopez Aqudo, *Appl. Catal.* 48 (1989) 341 „Effect of phosphorus on molybdenum-based hydrotreating catalysts. I. Characterisation of the oxidic state of P-Mo/Al₂O₃ systems”

- [70] J.L.G.Fierro, A.Lopez Agudo, N.Esquivel, R.Lopez Cordero, Appl. Catal. 48 (1989) 353 „Effect of Phosphorus on Molybdenum-Based Hydrotreatin Catalysts II. Hydrodesulphurization Activity and Characterization of the Suphided State of P-Mo/Al₂O₃ Systems”
- [71] D.J.Sajkowski, J.T.Miller, G.W.Zajac, I.Morrison, H.Chen, D.R.Frazzini, Appl. Catal. 62 (1990) 2105 „Phosphorus Promotion of Mo/Al₂O₃ Hydrotreating Catalysts”
- [72] P.Atanasova, J.Uchylit, M.Kraus, T.Halachev, Appl. Catal. 65 (1990) 53 „Effect of calcination and water extraction on the distribution of the active components in the oxide form of phosphorus-nickel-molybdenum/alumina catalysts for hydrodesulfurization”
- [73] P.J.Magnus, V.H.J. de Beer, J.A.Moulijn, Appl. Catal., 67 (1990) 119 „Influence of phosphorus on the structure and the catalytic activity of sulfided carbon-supported Co-Mo catalysts”.
- [74] R.L.Cordero, S.L.Guerra, J.L.G.Fierro, A.Lopez Agudo, J. Catal. 126 (1990) 8 „Formation of Al₂(MoO₄)₃ and MoO₃ Phases Inducted by Phosphate in Molybdene-Phosphorus Catalysts
- [75] J.Walendziewski, React. Catal. Lett. 43 (1991) 107 „Physicochemical Properties and HDS Activity of CoMo-P-Al₂O₃ Catalysts”
- [76] S. M.A.M. Bouwens, A.M. van der Kraan, V.H.J. de Beer, R.Prins, J.Catal.128 (1991) 559 „The Influence of Phosphorus on the Structure and Hydrodesulphurization Activity of sulfided Co and Co-Mo Catalysts Supported on Carbon and Alumina”
- [77] S.Eijsbouts, J.N.M. van Gestel, J.A.R. van Veen, V.H.J. de Beer, R.Prins J., Catal. 131 81991) 412 „The Effect of Phosphate on the Hydrodenitrogenization Activity and Selectivity of Alumina-Supported Sulfided Mo, Ni and Mo-Ni Catalysts”
- [78] J.Ramirez, V.M.Castano, C.Leclercq, A.Lopez Agudo, Appl. Catal. A: General 83 (1992) 252 „High-resolution electron microscopy study of phosphorus-containing MoS₂/Al₂O₃ hydrotreating catalysts”
- [79] J.M.Lewis, R.A.Kydd, J. Catal. 136 (1992) 478 „The MoO₃- Al₂O₃ Interaction. Influence of Phosphorus on MoO₃ Impregnation and Reactivity in Thiophene HDS”
- [80] P.Atanasova, T.Halachur, Appl. Catal. A 108 (1994) 123 „Phosphorus induced formation of a NiWO₄ phase in the oxide form of P-Ni-W/ Al₂O₃ catalysts”
- [81] B.Radomyski, Z.Tomasik, Chemia Stosowana 3-4 (1960) 501 „Hydrorafinacja benzyny wyciekowej”
- [82] Ch.Papadopoulou, A.Lycourghiotis, P.Grangé, B.Delmon, Appl. Catal. 38 (1988) 255 „Fluorinated Hydrotreatment Catalysts Characterization and Hydrodesulphurization Activity of Fluorine-Nickel-Molybdenum/ γ -Alumina Catalysts”
- [83] H.K.Matrialis, A.Lycourghiotis, P.Grangé, B.Delmon, Appl. Catal. 38 (1988) 273 „Fluorinated Hydrotreatment Catalysts Characterization and Hydrodesulphurization Activity of Fluorina-Cobalt-Molybdenum/ γ -Alumina Catalysts”

- [84] J.Miciukiewicz, Q.Quader, F.E.Massoth, Appl. Catal. 49 (1989) 247 „Studies of Molybdena-Aluminum Catalysts XV. Effect of Fluorine-Modified Alumina of Catalyst Properties”
- [85] J.Ramirez, R.Cuevas, A.Lopez Agudo, S.Mendiroz, J.L.G.Fierro, Appl. Catal. 57 (1990) 223 „Effect of Fluorine on Hydrogenation of Cyclohexene on Sulfided Ni (or Co)-Mo/ Al₂O₃ Catalysts”
- [86] Ch.Korolulis, A.Gouromihou, A.Lycourghiotis, Ch.Papadopoulou, H.K.Matrialis, Appl. Catal. 67 (1990) 39 „Fluorinated hydrotreatment catalysts Hydrodeoxygenation and hydrocracking on fluorine-nickel-molybdenum/ γ -alumina catalysts”
- [87] Ch.Korolulis, F.Dalas, P.G.Koutsoukos, A.Lycourghiotis, React. Kinet. Cat. Lett. 45 (1991) 277 „Fluorinated Hydrotreatment Catalysts: Promotion of the „Catalytic Activity of unsupported MoS₂ by doping with F⁻ ions”
- [88] Z.Sarbak, S.L.T.Andersson, Appl. Catal. 69 (1991) 235 „Effect of metal-organic compounds on thiophene hydrodesulphurization over sulphided forms of fluoride-containing CoMo/ Al₂O₃ catalysts”
- [89] A.Benitez, J.Ramirez, J.L.G.Fierro, A.Lopez Agudo, Appl. Catal. A. General 144 (1996) 343 „Effect of fluoride on the structure and activity of NiW/Al₂O₃ catalysts for HDS of thiophene and HDN of pirydyne”
- [90] Z.Sarbak, Appl.Catal. 164 (1997) 13 „Acidity and catalytic activity of cobalt - molybdena catalyst supported on alumina. The effect of incorporation sequence of sodium and fluoride ions”
- [91] R.L.Chin, D.M.Hercules, J. Catal. 74 (1982) 121 „The Influence of Zinc on the Surface Properties of Cobalt-Alumina Catalysts”
- [92] V.H.J. de Beer, T.H.M. van Sint Fiet, G.H.A.M. van der Steen A.C. Zwaga, G.C.A. Schuit „The CoO-MoO₃- γ -Al₂O₃ Catalyst V. Sulphide Catalysts Promoted by Cobalt, Nickel, and Zinc”
- [93] M.Kantschewa, F.Delannay, H.Jeziorkowski. E.Delgado, S.Eder, J. Catal. 87 (1984) 482 „Nature and Properties of a Pottasium-Promoted NiMo/Al₂O₃ Wates Gas Shift Catalyst”
- [94] C.Geantet, S.Göbölös, J.A.De Los Reyes, M.Cattenot, M.Vrinat, M.Breysse, Cat. 10 (1991) 665 „Ruthenium molybdenum sulphide catalysts: physicochemical characterisation and catalytic properties in HDS, hydrogenation and HDN reactions”
- [95] F.-S.Xiao, Q.Xin, X-X.Guo, Appl. Catal. A: General 95 (1993) 21 „Catalytic activity of ruthenium promoted Co-Mo/Al₂O₃ and infrared investigation of carbon monoxid and nitric oxide adsorption”
- [96] K.Stańczak, K.Miga, G.Fabiś, Ch.Sun, Przemysł Chem. 77/3 (1998) 95 „Nowe katalizatory procesów wodorowych”
- [97] .Petrov, Ch.Vladov, D.Shopor, V.Friebova, L.Beranek Collection of Czechoslovak Chemical Communications 48 (1983) 691 „Effect of the pretreatment conditions on the activity of an industrial CoMo/Al₂O₃ catalyst”

- [98] V.Stuchly, H.Zahradnikova, L.Beranek, Appl. Catal. 35 (1987) 23 „Activation of a hydrotreating cobalt-molybdenum catalyst. I. Formation of surface groups and sites during activation”
- [99] S.Kasahara, Y.Udagawa, M.Yamada, Appl. Catal. B: Environmental 12 (1997) 225 „Relationship between HDS activity and Mo site fine structure of variously pretreated Co-Mo/Al₂O₃ and Mo/Al₂O₃”
- [100] R.Prada da Silvy, J.L.G.Fierro, P.Grange, B.Delmon: „Preparation of Catalysts IV (1987)” s. 605, (eds. B.Delmon, P.Grange, P.A.Jacobs, G.Poncelet), „Influence of activation procedure on the nature and concentration of the active phase in HDS catalysts”
- [101] B.Grzybowska-Świerkosz „Elementy katalizy heterogennej” PWN Warszawa (1993) 106
- [102] Z.Wei, Q.Xin, G.Xiong, Cat. Lett. 15 (1992) 255 „Investigation of the sulfidation of Mo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts by TPS and LRS”
- [103] K.Jiratova, M.Kraus, Appl. Catal. 27 (1986) 21 „Effect of support properties on the catalytic activity of HDS catalysts”
- [104] D.L.Trimm, A.Stanislaus, Appl. Catal. 21 (1986) 215 „The control of pore size in alumina catalyst supports: A Review”
- [105] J.Trawczyński, Przem. Chem. 72 (1993) 279 „Środowisko wytrącania wodorotlenku glinu a struktura porów tlenku glinu”
- [106] J.Trawczyński, Appl. Catal. A: General 144 (1996) 195 „Effect of ammonium salts on alumina surface properties”
- [107] J.Walendziewski „Wybrane problemy wytwarzania i stosowania w przemyśle katalizatora CoMo-Al₂O₃” P.N.I.Ch.T.NiW, P.Wr. (1991) 6
- [108] B.G.Linsen „Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts”, London, Academic Press, 1970
- [109] R.K.Oberlander „Applied Industrial Catalysis”, Orlando, Florida, Academic Press (1984) 564
- [110] J.R.Anderson „Structure of Metallic Catalysts”, Academic Press, London (1975) 48
- [111] W.Kania, K.Jurczyk, Appl. Catal. 61 (1990) 27 „Proton Acidity in Modified γ -Alumina”
- [112] K.Tanabe, „Twierdyje kisłoty i osnowanja” Mir, Moskwa (1973) 61
- [113] A.Corma, C.Rodellas, V.Fornes, J. Catal. 88 (1987) 374 „Characterization of Acid Surfaces by Adsorption of 2,4-Dimethylpyridyne”
- [114] T.N.Antypina, O.W.Bułkow, A.W.Udanow „Osnowy przewidzenia katalityczeskjego dzejstwa” T.II Nauka (1970) 345
- [115] H.Makishima, Y.Tanaka, Y.Kato, S.Kure, H.Shimada, N.Matsubayashi, A.Nishijima, M.Nomura, Catal. Today 29 (1996) 267 „Characterization of Ni-W/Al₂O₃-SiO₂ aromatics saturation catalysts used in a one-year commercial HDS run”
- [116] G.Muralidhar, F.E.Massoth, J.Shabtai, J. Catal. 85 (1984) 44 „Catalytic functionalities of supported sulphides I. Effect of support and additives on the CoMo catalyst”

- [117] F.E.Massoth, G.Muralidhar, J.Sabtai, J. Catal. 85 (1984) 53 „Catalytic functionalities of supported sulphides. II. Effect of support on Mo dispersion”
- [118] J.Ramirez, S.Fuentes, G.Diaz, M.Vrinat, M.Breysse, M.Lacroix, Appl. Catal. 52 (1989) 211 „Hydrodesulphurization activity and characterisation of sulphided molybdenum and cobalt molybdenum catalysts. Comparison of alumina, silica-alumina and titania- supported catalysts”
- [119] C.V.Caceres, J.L.G.Fierro, J.Lazaro, A.Lopez Agudo, J.Soria, J. Catal. 122 (1990) 113 „Effect of Support on the Surface Characteristics of Supported Molybdena Catalysts”
- [120] M.Henker, K.P.Wendland, E.S.Shapiro, O.P.Tkachenko, Appl. Catal. 61 (1990) 253 „Phase and Surface Composition and Dispersion of MoO₃ in MoO₃/Al₂O₃-SiO₂ catalysts”
- [121] M.Henker, K.P.Wendland, J.Valyon, P.Bormann, Appl. Catal. 69 (1991) 205, „Structure of MoO/Al₂O₃-SiO₂ catalysts”
- [122] M.Breysse, J.L.Portefaix, M.Vrinat, Catal. Today 10 (1991) 489 „Support effects on hydrotreating catalysts”
- [123] R.Navarro, B.Pawelec, J.L.G.Fierro, P.T.Vasudevan, Appl. Catal. A: General 148 (1996) 23 „Dibenzothiophene hydrodesulfurization on silica-alumina-supported transition metal sulphide catalysts”
- [124] D.Li, T.Sato, M.Imamura, H.Shimada, A.Nishijima Appl. Catal. B: Environmental 16 (1998) 255 „The effect of boron on HYD, HC, and HDS activities of model compounds over Ni-Mo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃ catalysts:”
- [125] O.I.Goucharowa, A.A.Davydov, T.M.Yurieva, T.Kh.Shokhireva, React. Kinet. Kat. Lett. 20 (1982) 119 „On the possibility of formation of Ti-Mo heteropolyacids on Ti-Mo catalysts”
- [126] K.Y.S.Ng, E.Gulari, J. Catal. 92 (1985) 340 „Molybdena on Titania I. Preparation and Characterisation by Raman and Fourier Transform Infrared Spectroscopy”
- [127] K.Y.S.Ng, E.Gulari, J. Catal. 95 (1985) 33 „Molybdena on Titania. II Thiophene Hydrodesulfurization Activity and Selectivity”
- [128] A.Spojakina, S.Damyanova, D.Shopow, T.Kh.Shokhireva, T.M.Yureva, React. Kinet. Cat. Lett. 27 (1985) 333 „Thiophene Hydrodesulfurization on P-Mo, Si-Mo, and Ti-Mo Catalysts”
- [129] T.Kohno, T.Yokono, Y.Sanada, K.Yamashita, H.Hattori, K.Makino, Appl. Catal. 22 (1986) 201 „High temperature, High Pressure ESR Study of Molybdenum-containing Catalysts”
- [130] S.K.S.Stampf, Y.Chen, J.A.Dumesic, N.Chunming, C.G.Hill Jr., J. Catal. 105 (1987) 445 „Interactions of Molybdenum Oxide with Various Oxide Supports: Calcination of Mechanical Mixtures”
- [131] R.B.Quincy, M.Houalla, D.M.Hercules, J. Catal. 106 (1987) 85 „Quantityve Raman Characterisation of Mo/TiO₂ Catalysts”
- [132] H.Shimada, T.Sato, Y.Yoshimura, J.Hiraishi, A.Nishijima, J. Catal. 110 (1998) 275 „Support Effect on the Catalytic Activity and Properties of Sulfided Molybdenum Catalysts”

- [133] Y.Okamoto, A.Maezawa, T.Imanaka, J. Catal. 120 (1989) 29 „Active Sites of Molybdenum Sulfide Catalysts Supported on Al_2O_3 and TiO_2 for Hydrodesulfurization and Hydrogenation”
- [134] J.Ramirez, R.Cuevas, L.Gasque, M.Vrinat, M.Breyse, Appl. Catal. 71 (1991) 351 „Promoting effect of fluorine on cobalt-molybdenum/titania hydrodesulfurization catalysts”
- [135] O.Rodriguez, F.Gonzalez, P.Bosh, M.Portilla, T.Vivenos, Catal. Today 14 (1992) 243 „Physical characterisation of TiO_2 and Al_2O_3 prepared by precipitation and sol-gel methods”
- [136] S.Damyanova, A.Spojakina, React. Kinet. Catal. Lett. 51 (1993) 465 „Characterisation of CoMo/TiO_2 Catalysts for Thiophene Hydrodesulfurization”
- [137] S.E.Lott, T.J.Gardner, L.I.Mclaughlin, B.John, „Evaluation of Hydrous Titanium Oxide-Supported NiMo Catalysts for Pyrene Hydrogenation and Upgrading Coal-Derived Liquids”
- [138] A.K.Datye, S.Srinivasan, L.F.Allard, C.H.F.Peden, J.R.Brenner, L.T.Tompson, J.Catal. 158 (1996) 205 „Oxide-Supported MoS_2 Catalysts of Unusual Morphology”
- [139] S.Damyanova, J.L.G.Fierro, Appl. Catal. A: General 144 (1996) 59 „Surface properties of titania-supported 12-molybdophosphoric acid hydrodesulphurization catalysts”
- [140] R.G.Leliveld, A.J.Vandillen, J.W.Geus, D.C.Koningsberger „A Mo-K Edge XAFS Study of the Metal Sulphide-Support Interaction in (Co) Mo Supported Alumina and Titania Catalysts”
- [141] S.Damyanova, J.G.Fierro, „Chemistry of Materials” 10 (1998) 871 „Structural Features and Thermal-Stability of Titania - Supported 12-Molybdophosphoric Heteropoly Compounds”
- [142] E.O.Orozco, M.Vrinat, Appl. Catal. A: General 170 (1998) 195 „Kinetics of dibenzothiophene hydrodesulfurization over MoS_2 supported catalysts: modelization of the H_2S partial pressure effect”
- [143] US Patent 4206036 (1980)
- [144] M.J.Ledoux, A.Peter, T.A.Blekkan, F.Luck, Appl. Catal. 133 (1995) 321 „The role of the nature and the purity of the alumina support on the hydrodesulfurization activity of CoMo sulphides”
- [145] R.B.Quincy, M.Houalla, A.Proctor, D.M.Hercules, J.Phys. Chem. 93 (1989) 5882 „Surface structure and thiophene hydrodesulfurization activity of Mo/TiO_2 catalysts”
- [146] G.C.Bond, S.Flamerz, L.van Wijk, Catal. Today 1 (1987) 229 „Structure and Reactivity of Titania-Supported Molybdenum and Tungsten Oxides”
- [147] K.C.Pratt, J.v.Sanders, B.Christov, J. Catal. 124 (1990) 416 „Morphology and Activity of MoS_2 on Various Supports: Genesis of the Active Phase”
- [148] K.V.R.Chany, T.Bhaskar, G.Kishan, V.Vijayakumar, J. Phys. Chem. 102 (1998) 3936 „Characterization of $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (Anatase) catalysts by ESR, H-1 MAS NMR, and oxygen chemisorption”
- [149] F.P.Daly, H.Ando, J.L.Schmitt, E.A.Sturm, J. Catal. 108 (1987) 401 „Hydrodesulfurization over a $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ -Supported CoO-MoO_3 catalyst”

- [150] F.P.Daly, J. Catal. 116 (1989) 600 „The Use of Binary Oxides as Catalyst Supports for Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation”
- [151] I.Wang, R.-Ch.Chang, J.Catal. 117 (1989) 266 „Catalytic Hydrodesulfurization and Hydrogenation over Co-Mo on $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ ”
- [152] J.G.Weissman, E.I.Ko, S.Kaytall, Appl. Catal. A: General, 94 (1993) 45 „Titania-zirconia mixed oxides aerogels as support for hydrotreating catalysts”
- [153] J.Miciukiewicz, T.Mang, K.Knözinger, Appl. Catal. A: General, 122 (1995) 151 „Raman spectroscopy characterisation of molybdena supported on titania-zirconia mixed oxide”
- [154] US Patent 4,128,505 Dec.5, 1978.
- [155] G.Muralidhar, B.E.Concha, G.L.Bartolomew, C.H.Ba, J. Catal. 89 (1984) 274 „Characterization of Reduced and Sulfided, Supported Molybdenum Catalysts by O_2 Chemisorption, X-Ray Diffraction, and ESCA”
- [156] F.Mauge, J.C.Duchet, J.C.Lavalley, S.Housenbay, E.Payen, J.Gimblot, Catal. Today 10 (1991) 561 „The sulphided state of nickel molybdenum catalysts supported on zirconia and aluminates”
- [157] D.S.Kim, K.Segawa, T.Soeya, I.E.Wachs, J. Catal. 136 (1992) 539 „Surface Structures of Supported Molybdenum Oxide Catalysts under Ambient Conditions”
- [158] C.Pophal, F.Kameda, K.Hoshino, S.Yoshinaka, K.Segawa, Catal. Today 39 (1997) 21 „Hydrodesulfurization of dibenzothiophene derivatives over $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ supported sulfided molybdenum catalyst”
- [159] Z.B.Wei, X.Qin, G.Xiexian, E.L.Sham, P.Grangé, B.Delmon, Appl. Catal. 63 (1990) 305, „Titania-Modified Hydrodesulphurization Catalysts. I. Effect of Preparation Techniques on Morphology and Properties of $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Carrier”
- [160] Z.B.Wei, X.Qin, G.Xiexian, P.Grangé, B.Delmon, Appl. Catal. 75 (1991) 179 „Titania-modified hydrodesulfurization catalysts. II. Dispersion state and catalytic activity of molybdena supported on titania-alumina carrier”.
- [161] P.Lulić, Petroleum. and Coal, 40 (1998) 20 „Preparation and hydrotreatment catalysts selection”
- [162] J.Ramirez, J.Ruiz-Ramirez, L.Cedeno, V.Harle, M.Vrinat, M.Breyse, Appl. Catal. A: General, 93 (1993) 163 „Titania-alumina mixed oxides as supports for molybdenum hydrotreating catalysts”
- [163] J.Ramirez, T.Klimova, Y.Huetra, J. Aracil, Appl. Catal. A: General 118 (1994) 73 „Control of porosity and surface area in $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mixed oxides catalytic supports. A statistical approach”
- [164] E.Olguin, M.Vrinat, L.Cedeno, J.Ramirez, M.Borque, A.Lopez Agudo, Appl. Catal. 165 (1997) 1 „The use of $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ binary oxides as supports for Mo-based catalysts in hydrodesulfurization of thiophene and dibenzothiophene”
- [165] S.Damyanova, A.Spojakina, K.Jinatowa, Appl. Catal. A: General, 125 (1995) 257 „Effect of mixed titania-alumina supports on the phase composition of Ni-Mo/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts”

- [166] C.Martin, I.Martin, V.Rives, S.Damyanova, A.Spojakina, *React. Kinet. Cat. Lett.* 54 (1995) 203 „Catalytic Activity of NiMo/TiO₂-Al₂O₃ System in Thiophene Hydrodesulfurization”
- [167] K.Foger, J.R.Anderson, *Appl. Catal.* 23 (1986) 139 „Termal Stable SMSI Supports: Irydium Supported on TiO₂-Al₂O₃ and Ce-stabilized Anatase”
- [168] M.Tanaka, M.Boulinguez, M.Vrinat, *Catal. Today* 29 (1996) 209 „Hydrodesulfurization of thiophene and gas oil on various Co-Mo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts”
- [169] K.Segawa, M.Katsuta, F.Kameda, *Catal. Today* 29 (1996) 215 „TiO₂-coated on Al₂O₃ support prepared by the CVD method for HDS catalysts”
- [170] Z.B.Wei, W.Yan, H.Zhang, T.Ren, Q.Xin, Z.Li, *Appl. Catal. A: General* 167 (1998) 39 „Hydrodesulfurization activity of NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts”
- [171] J.Ramirez, A.Gutierrezalejandro, *J. Catal.* 170 (1997) 108 „Characterization and Hydrodesulfurization Activity of W-Based Catalysis Supported on Al₂O₃-TiO₂ Mixed Oxides”
- [172] J.D.Weaver, E.L.Tasset, W.E.Fry, *Catal. Today* 14 (1992) 195 „Supported Fluorocarbonsulfonic Acid”
- [173] A.J.A.Konings, A.M. van Dooren, D.C.Koningsbergerer, V.H.J. de Beer, A.L.Farragher, G.C.A.Schuit, *J. Catal.* 54 (1978) 1 „ESR Studies on Hydrodesulfurization Catalysts: Supported and Unsupported Sulfided Molybdenum and Tungsten Catalysts”
- [174] J.R.Thomas, E.M.van Oers, V.H.J. de Beer, J.A.Moulijn, *J. Catal.* 84 (1983) 275 „Characterisation of Silica-Supported Molybdenum Oxide and Tungsten Oxide. Reducibility of the Oxidic State versus Hydrodesulfurization Activity of the Sulfided State”
- [175] A.N.Startsev, V.A.Burmistrov, Yu.I.Yermakow, *Appl. Catal.* 45 (1988) 191 „Sulphide Catalysts on Silica as a Support. VIII. Peculiarities of Thiophene Hydrogenolysis and Probable Nature of „Synergetic Effect”
- [176] B.Scheffer, P.Arnoldy, J.A.Moulijn, *J. Catal.* 112 (1988) 516 „Sulfadibility and Hydrodesulfurization Activity of Mo Catalysts Supported on Alumina, Silica and Carbon”
- [177] H.M.Ismail, M.I.Zaki, G.C.Bond, R.Shukri, *Appl. Catal.* 72 (1991) L1 „Temperature-programmed reduction of MoO_x/SiO_x and MoO_x/Al₂O₃ catalysts. Surface structural consequences of impregnation acidity”.
- [178] J.Laine, J.L.Brito, F.Severino, *J. Catal.* 131 (1991) 385 „Structure and Activity of NiCo-Mo/SiO₂ Hydrodesulfurization Catalysts”.
- [179] R.Cid, J.Villasenor, F.Orellana, J.L.G.Fierro, A.Lopez-Agudo, *Appl. Catal.* 18 (1985) 357 „Surface and Catalytic Properties of Alumina, Silica- and NaY Zeolite-Supported CoMo Catalysts”
- [180] B.Pawelec, B.Navarro, J.L.G.Fierro, J.F.Combra, F.Zugazaga, M.B.Guemez, P.L.Arias, *Fuel* 76 (1997) 61 „Hydrodesulfurization over Pd Mo/HY zeolite catalysts”
- [181] T.Wada, K.Kaneda, S.Murata, M.Nomura, *Catal. Today* 31 (1996) 113 „Effect of modified Pd metal on hydrocracking of polyaromatic

- compounds over Ni-doped Y-type zeolite and its application as hydrodesulfurization catalyst”
- [182] L.Kornoblit, S.Urbańczyk, Nafta 9 (1983) 263 „NiMo/Al₂O₃ zeolit: nowy rodzaj katalizatorów hydroodsiarczających”
 - [183] M.L.Occelli, T.P.Debies, J.Catal. 97 (1986) 357 „Boron Effects in a Zeolite-Based Hydrotreating Catalyst”
 - [184] J.A.Anderson, B.Pawelec, J.L.G.Fierro, Appl. Catal. A: General 99 (1993) 37 „Mo-USY zeolites for hydrodesulphurization I. Structure and distribution of molybdenum oxide phase”
 - [185] J.A.Anderson, B.Pawelec, J.L.G.Fierro, Appl. Catal. A: General 99 (1993) 55 „II. Surface properties of sulfided catalysts and activity for thiophene hydrodesulphurization”
 - [186] T.Tatsumi, M.Taniguchi, S.Yasuda, Y.Ishii, T.Murata, M.Hidai, Appl. Catal. A: General 139 (1996) L5 „Zeolite - supported hydrodesulfurization catalysts prepared by ion exchange with Mo and Mo-Ni sulphide clusters”
 - [187] R.Cid, F.Orellana, A.Lopez Agudo, Appl. Catal. 32 (1987) 327 „Effect of Cobalt on Stability and Hydrodesulfurization Activity of Molybdenum Containing Y Zeolites”
 - [188] M.Yumoto, K.Usui, K.Watanabe, K.Idei, H.Yamazaki, Catal. Today 35 (1997) 45 „Development of a Cosmo deep HDS catalysts for diesel fuel”
 - [189] M.Sugioka, F.Sado, Y.Matsumoto, N.Maesaki, Catal. Today 29 (1996) 255 „New hydrodesulfurization catalysts: noble metals supported on USY zeolite”
 - [190] R.Cid, J.Neira, J.Godoy, J.M.Palacios, A.Lopez Agudo, Appl. Catal. A: General 125 (1995) 169 „Thiophene hydrodesulfurization on sulfided nickel-exchanged USY zeolites. Effect of the pH of the catalyst preparation”
 - [191] R.Cid, F.J.Gil Llambias, J.L.G.Fierro, A.Lopez Agudo, J.Villasenor, J.Catal. 89 (1984) 478 „Physicochemical character of MoO₃-NaY Zeolite Catalysts”
 - [192] J.Leglise, A.Janin, J.C.Lavalley, D.Cornet, J.Catal. 114 (1988) 255 „Nickel and Molybdenum Sulfides Loaded into Zeolites: Activity for Catalytic Hydrogenation”
 - [193] F.P.Daly, J.S.Brinen, J.L.Schmitt, Appl. Catal. 11 (1984) 161 „A Wide Pore Carbon-Supported Hydrodesulfurization Catalyst”
 - [194] M.J.Ledoux, O.Michaux, Y.Agostini, P. Pannissad, J. Catal. 96 (1985) 189 „CoMo Sulphide Catalysts Studies by Metal Solid NMR: The Question of the Existence of the Chemical Synergy”
 - [195] B.M.Reddy, V.S.Subrahmanyam, Appl. Catal. 27 (1986) 1 „Oxygen chemisorption and activity studies on alumina - and carbon - supported hydrodesulphurization catalysts”
 - [196] F.J.Derbyshire, V.H.J. de Beer, G.M.K.Abotsi, A.W.Scaroni, J.M.Solar, D.J.Skrovanek, Appl. Catal. 27 (1986) 117 „The influence of surface functionality on the activity of carbon-supported catalysts”

- [197] F.P.Daly, J.S.Brinen, Appl. Catal. 30 (1987) 91 „Reaction of Carbon Supports with Ammonia. Effect on Molybdenum-Carbon Interaction”
- [198] J.P.R.Vissers, B.Scheffer, V.H.J. de Beer, J.A.Moulijn, R.Prins, J. Catal. 105 (1987) 277 „Effect of Support on the Structure of Mo-Based Hydrodesulfurization Catalysts: Activated Carbon Versus Alumina”
- [199] Yu.I.Yermakov, V.F.Surovkin, G.V.Plaksin, V.A.Semikolenkov, U.A.Likholobov, L.V.Chuvilin, S.V.Bogdanov, Reac. Kinet. Cat. Lett. 33 (1987) 435 „New carbon material as support for catalysts”
- [200] A.N.Starcev, S.A.Szkuropat, W.I.Zajkowski, E.M.Moroz, Yu.I.Jermakov, G.W.Plaksin, M.S.Cjechanowicz, W.F.Surovkin, Kinet. i Kataliz 29 (1988) „Struktura i katalityczeskie swojstwa sulfidnych katalizatorow gidrobezsierowania na uglem nosicielem”
- [201] A.M.van der Kraan, M.V.Craje, E.Gerkema, W.L.T.M.Ramselaar, V.H.J. de Beer, Appl. Catal. 39 (1988) L7 „So-Called „Co-Mo-S” Phase Observed in Carbon-Supported Cobalt Surface Catalyst by Mössbauer Emission Spectroscopy”
- [202] J. van Doorn, P.Staugaard, J.A.Moulijn, Appl. Catal. 48 (1989) 253 „Novel type of carbon-supported catalysts. I. Preparation and Characterisation”
- [203] J. van Doorn, J.P.Wakker, J.A.Moulijn, V.H.J. de Beer, Appl. Catal. 49 (1989) 319 „Novel Type of Carbon-supported Catalysts. II. Activity Measurements”
- [204] G.M.K.Abotsi, A.W.Scaroni, Fuel Proc. Tech. 22 (1989) 107 „A review of carbon supported hydrodesulfurization catalysts”
- [205] E.Hillerova, Z.Vit, M.Zdrazil, Appl. Catal. 67 (1991) 231 „Comparison of carbon and alumina supported nickel-molybdenum sulphide catalysts in parallel hydrodenitrogenation and hydrodesulphurization”
- [206] J.M.Solar, F.J.Derbyshire, V.H.J. de Beer, L.R.Radovic, J. Catal. 129 (1991) 330 „Effects of Surface and Structural Properties of Carabons on the Behavior of Carbon Supported Molybdenum Catalysts”
- [207] S.M.A.M.Bouwens, F.B.M. van Zon, M.P.van Dijk, A.M. van der Kraan, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, D.C.Koningsberger, J. Catal. 146 (1994) 375 „On the Structural Differences between Alumina-Supported CoMoS Type I and Alumina-, Silica-, and Carbon-Supported CoMoS Type II Phases studied by XAFS, MES, and XPS.
- [208] E.Hillerova, M.Zdrazil, Appl. Catal. A: General 138 (1996) 13 „Effect of loading on hydrodesulfurization activity of Mo/Al₂O₃ and Mo/C sulfide catalysts prepared by slurry impregnation with molybdic acid”
- [209] J.M.J.G.Lipsch, G.C.A. Schuit, J. Catal. 15 (1969) 179 „The CoO-MoO₃-Al₂O₃ catalysts II. Catalytic properties”
- [210] M.Lewandowski, Z.Sarbak, Przemysł Chem.75/1 (1996) 5 „Struktura katalizatorów hydrotorafinacji”
- [211] G.C.A.Schuit, B.C.Gates, A.I.Ch.E.Journal 19 (1973) 417 „Chemistry and Engineering of Catalytic Hydrodesulfurization”
- [212] V.H.J. de Beer, T.H.M. van Sint Fiet, J.F.Engelen, A.C. van Haandel, N.W.J.Wolfs, C.H.Amberg, G.C.A.Schuit, J.Catal. 35 (1974) 297 „The

- CoO-MoO₃- γ -Al₂O₃ Catalyst V. Sulphide Catalysts Promoted by Cobalt, Nickel, and Zinc”
- [213] V.H.J. de Beer, G.C.A.Schuit, „Preparation of Catalysts” (eds. B. Delmon, P.A.Jacobs, G.Poncelet eds) Elsevier, Amsterdam, (1976) 343
 - [214] F.Luck, F.Viez „Structure and Reactivity of Surface” vol. 48, (eds. C.Mortier, A.Zecchina, G.Costal), Amsterdam (1989) 611
 - [215] W.K.Hall „Proc. 4-th Intern. Conf., Chemistry and uses of Molybdenum, Climax Molybdenum Co. (eds. P.C.H. Mitchell, H.F.Barry) Golden, Colorado (1982) 1244
 - [216] R.I.H.Voorhoeve, J. Catal., 23 (1971) 236
 - [217] R.I.H.Voorhoeve, I.C.M.Stuiver, J. Catal., 23 (1971) 228
 - [218] I.H.Voorhoeve, I.C.M.Stuiver, J. Catal., 23 (1971) 243
 - [219] J.Grzechowiak, „Syntetyczne glinokrzemiany bezpostaciowe. Nośniki i katalizatory” Prace Nauk. IChTNIW P.Wr. (1987)
 - [220] A.L.Farragher, P.Cossee „Proc. 5th Int. Congr. Cat, Miami Beach (1972) (ed. I.W.Hightower) 1301, Amsterdam 1973.
 - [221] J.B.Delmon „Proc. 3-th Int. Conf. Chemistry and uses Molybdenum, Climax Molybdenum Co (eds. M.F.Barry, P.C.H.Mitchell) Michigan (1979) 73
 - [222] P.Canesson, B.Delmon, G.Delvaux, P.Grange, J.M.Zabala „Proc. 6-th Int. Congr. Cat. (eds. G.C.Bond, P.B.Wells, F.C.Tompkins) London (1976) 927 „The origin of synergy between MoS₂ and Co₉S₈ in hydrotreating catalysts”
 - [223] M.Karroua, P.Grange, B.Delmon, Appl. Catal. 50 (1989) 15 „Existence of synergy between „CoMoS” and Co₉S₈ New Proof of Remote Control in Hydrodesulfurization”
 - [224] M.Karroua, A.Centeno, H.K.Matrialis, P.Grange, B.Delmon, Appl. Catal. 51 (1989) L21 „Synergy in Hydrodesulphurization and Hydrogenation on Mechanical Mixtures of Cobalt Sulphide on Carbon and MoS₂ on Alumina”
 - [225] H.Topsøe, B.S.Clausen, R.Candia, C.Wivel, S.Mørup, J.Catal. 68 (1981) 433 „In situ Mössbauer Emission Spectroscopy Studies of Unsupported and Supported Sulfided Co-Mo Hydrodesulfurization Catalysts: Evidence for Nature of a Co-Mo-S phase”
 - [226] I.Alstrup, I.Chorkendorff, R.Candia, B.S.Claussen, H.Topsøe, J. Catal. 77 (1982) 397 „A Combined X-Ray Photoelectron and Mossbauer Emission Spectroscopy Study of the State of Cobalt in Sulfided, Supported, and Unsupported Co-Mo Catalysts”
 - [227] R.Candia, B.S.Claussen, H.Topsøe, J. Catal. 77 (1982) 564 „The Origin of Catalytic Synergy in Unsupported Co-Mo HDS Catalysts”
 - [228] E.G.Derouane, E.Pedersen, B.S.Clausen, Z.Gabelica, R.Candia, H.Topsøe, J. Catal. 99 (1986) 253 „EPR studies on unsupported and alumina supported sulfided Co-Mo hydrodesulfurization catalysts”

- [229] H. Topsøe, B.S.Clausen, N.Burriesci, R.Candia, S.Mørup „Preparation of Catalyst II” (eds. B.Delmon, P.Grangé, G.Poncelet) Elsevier, Amsterdam New York (1979) 479
- [230] C.Wivel, R.Candia, B.S.Clausen, S.Mørup, H. Topsøe, J. Catal. 68 (1981) „On the catalytic significance of a Co-Mo-S phase in Co-Mo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts: Combined in situ Mössbauer Emission spectroscopy and activity studies”
- [231] N-Y.Topsøe, H.Topsøe, J. Catal. 84 (1983) 386 „Characterisation of the structures and active sites in sulfided Co-Mo/ Al₂O₃ and Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts by NO chemisorption”
- [232] B.S.Claussen, H.Topsøe, R.Candia, B.Lengeler, „Catalytic Materials; Relationship between structure and reactivity” ACS Symp. Series No 248, San Francisco, California (1983) 71
- [233] H.Topsøe, B.S.Claussen, Appl. Catal. 25 (1986) 273 „Active sites and support effects in hydrodesulfurization catalysts”
- [234] R.Candia, B.S.Claussen, J.Bartholdy, N-Y.Topsøe, B.Lengeler, H.Topsøe, „Nature of active sites in sulfided HDS catalysts”, 8-th Cong. on Cat. (1984) DEHEMA
- [235] J.Bachelier, M.J.Tilliette, J.C.Duchet, D.Cornet, J. Catal. 87 (1984) 292. „Surface phase in sulfided Ni-Mo/ Al₂O₃ catalyst”
- [236] S.Harris, R.R.Chianelli, J. Catal. 98 (1986) 17 „Catalysis by Transition Metal Sulfides: A theoretical and Experimental Study of the Relation between the Synergic Systems and the Binary Transition Metal Sulfides”
- [237] J.L.Brito, J.Laine, J. Catal. 139 (1993) 540 „Reducibility of NiMo/Al₂O₃ Catalyst: A TPR Study”
- [238] T.Kabe, W.Qian, A.Ishihara, J. Catal. 149 (1994) 171 „Study of Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene on Ni-Mo/Al₂O₃, Mo/Al₂O₃, and Ni/Al₂O₃ Catalysts by the Use of Radioisotope ³⁵S Tracer”
- [239] A.E.Hergreaves, J.R.Ross, J. Catal. 56 (1979) 363 „An investigation of the mechanism of the hydrodesulfurization of thiophene over sulfided CoMo/Al₂O₃ catalysts”
- [240] K.F.McCarthy, G.L.Schrader, J. Catal. 103 (1987) 261 „Deuterodesulfurization of thiophene: An investigation of the reaction mechanism”
- [241] R.Lopez, R.Peter, M.Zdrazil, J. Catal. 73 (1982) 406 „The Bifunctional Character of Hydrorefining Catalysts in Benzothiophene Hydrodesulfurization”
- [242] A.N.Startsev „Proc. 10th Int. Congr. Catal. „Elsevier, Amsterdam (1992) 108
- [243] A.N.Startsev, V.A.Burmistrov, Y.Yermakov, Appl. Catal. 45 (1988) 191 „Sulphide Catalysts on Silica as a Support. VIII Peculiarities of Thiophene Hydrogenolysis and Probable Nature of „Synergetic Effect”
- [244] A.N.Startsev, Cat. Rev.-Sci. Eng. 37 (3) (1995) 353 „The mechanism of HDS Catalysis”

- [245] J.Devanneaux, J.Maurin, J. Catal. 69 (1981) 202 „Hydrogenolysis and hydrogenation of thiopenic compounds on a Co-Mo/Al₂O₃ catalyst”
- [246] H.Kwart, G.A.Schuit, B.C.Gates, J. Catal. 61 (1980) 128 „Hydrodesulfurization of thiopenic compounds. The reaction mechanism”
- [247] S.Betteridge, R.Burch, Appl. Catal. 23 (1986) 413 „Reducibility - activity correlations for Ni/Mo/Al₂O₃ and Co/Mo/Al₂O₃ hydrodesulphurization catalysts”
- [248] M.J.Ledoux, C.Huu, Y.Segura, F.Luck, J. Catal. 121 (1990) 70 „Correlation between low-pressure thiophene HDS and high-pressure dibenzothiophene HDS”
- [249] Y.Miki, Y.Sugimoto, S.Yamadaya, J. Japn. Pet. Inst. 35 (1992) 332 „Desulfurization of Thiophene-type Compounds and Addition Reactions of the Products (Part 1): The Relation between Skeletal Structure and Reactivity”
- [250] D.R.Kilanowski, B.C.Gates, J. Catal. 62 (1980) 70 „Kinetics of hydrodesulfurization of benzothiophene catalysed by sulfided Co-Mo/Al₂O₃”
- [251] M.Vrinat, Appl. Catal 6 (1983) 137 „The kinetics of the hydrodesulphurization process - A review”
- [252] T.C.Ho, J.E.Sobel, J. Catal. 128 (1991) 581 „Kinetics of dibenzothiophene hydrodesulfurization”
- [253] E.Lecrenay, K.Sakanishi, I.Mochida, Catal. Today 39 (1997) 13 „Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulphur compounds over commercial and laboratory - made CoMo and NiMo catalysts: Activity and reaction scheme”
- [254] V.Lamure-Meille, E.Schulz, M.Lemaire, M.Vrinat, Appl. Catal. A: General 131 (1995) 143 „Effect of experimental parameters on the relative reactivity of dibenzothiophene and 4-methylodibenzothiophene”
- [255] P.T.Vasudevan, J.L.G.Fierro, Cat. Rev.-Sci. Eng. 38 (2) (1996) 161 „A review of deep hydrodesulfurization catalysts”
- [256] T.Miller, M.F.Hinemann, J.Catal. 85 (1984) 117 „Non-First-Order Hydrodenitrogenation Kinetics of Quinoline”
- [257] M.Jian, R.Prins, Catal. Today 30 (1996) 127 „Existence of different catalytic sites in HDN catalysts”.
- [258] G. Perot, Catal. Today, 19(1991) 447 „The reaction involved in hydrodenitrogenation”
- [259] M.Schneider, A .Beiker, Catal. Today 35 (1997) 339 „Titania-based aerogels”
- [260] S.Matsuda, A.Kato, Appl. Catal. 8 (1983) 149 „Titanium Oxide Based Catalysts - A Review”
- [261] K.Skudlarski, pr. zbiorowa, Prac. Nauk. P.Wr., Wrocław (1974) „Technologia produkcji tytanu i dwutlenku tytanu”
- [262] A.Przepiera, J.Sosnowski, Przemysł Chem. 77/9 (1998) 328 „Możliwości udoskonalenia siarczanowej technologii produkcji ditlenku tytanu”
- [263] Pat. Szwajc., 272, 991, 1951, Chem. Abstr., t. 46, 4180.
- [264] German. Pat. DE-PS 870 247 (1953).

- [265] German Pat., 959 365, 1957, Chem. Abstr., t. 54, 842.
- [266] Pat. USA, 2975 753, 1960, Chem. Abstr., t. 55, 5988.
- [267] Pat. USA, 334 0008, 1967, Chem. Abstr., t. 67, 101513.
- [268] M.Bankmann, B.Brand, B.H.Engler, J.Ohmer, Catal. Today, 14 (1992) 225 „Forming of High Surface Area TiO₂ to Catalysts Supports”
- [269] M.Formenti, S.J.Teichner, Specialist Periodical Report of the Royal Society of Chemistry, Catalysis 2 (1978) 87 „Heterogenous Photocatalysis”
- [270] R.T.Bickley, T.Gonzalez-Carreno, L.Palmisano „The Preparation and the Characterisation of some Ternary Titanium Oxide Photocatalysts” Preparation of Catalysts IV. (eds. B.Delmon, P.Grange, P.A.Jacobs, G.Ponclet) (1987).
- [271] A.L.Linsebigler, L.Guangquan, J.T.Yates Jr., Chem. Rev. 95 (1995) 735 „Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results.”
- [272] J.F.Tanguay, S.L.Suib, R.W.Coughlin, J. Catal. 2 (1989) 335 „Dichloromethane Photodegradation Using Titanium Catalysts”
- [273] V.S.Zakharenko „Photoadsorption and photoadsorption oxidation on the metal oxides” Catal. Today 39 (1997) 243
- [274] S.Cheng, S-J.Tsai, Y.F.Lee, Catal. Today 26 (1995) 87 „Photocatalytic decomposition of phenol over titanium oxide of various structures”
- [275] V.Augugliaro, L.Palmisano, M.Schiavello, A.Scalafani, L.Marchese, G.Matra, F.Miano, Appl. Catal. 69 (1991) 323 „Photocatalytic degradation of nitrophenols in aqueous titanium dioxide dispersion”
- [276] Sh.-J.Tsai, S.Cheng, Catal. Today 33 (1997) 227 „Effect of TiO₂ crystalline structure in photocatalytic degradation of phenolic contaminants”
- [277] J.Blanco, P.Avila, A.Bahamonde, E.Alvarez, B.Sanchez, M.Romero, Catal. Today 29 (1996) 437 „Photocatalytic destruction of toluene and xylene at gas phase on a titania based monolithic catalyst”
- [278] Y.C.Liu, G.L.Griffin, S.S.Chan. I.E.Wachs, J.Catal. 94 (1985) 108 „Photo-oxidation of Methanol Using MoO₃/TiO₂: Catalyst Structure and Reaction Selectivity”
- [279] K.Tennakone, U.S.Ketiperachchi, Appl. Catal. B: Environmental 5 (1995) 343 „Photocatalytic method for removal of mercury from contamination water”
- [280] F.Nakajima. I.Himada, Catal. Today 29 (1996) 109 „The state-of-the-art technology of NO_x control”
- [281] Jpn. Patent 1010563 (1973).
- [282] Jpn. Patent 1034771 (1973).
- [283] Jpn. Patent 1015421 (1973).
- [284] Jpn. Patent 1213543 (1973).
- [285] Jpn. Patent 141763 (1974).
- [286] Jpn. Patent 1159815 (1974).
- [287] Jpn. Patent 1215760 (1974).
- [288] Jpn. Patent 1159918 (1974).

- [289] US Patent 4085193 (1978).
- [290] US Patent 4929586 (1980).
- [291] German Patent 245 8888.
- [292] L.Lietti, J.L.Alemaný, P.Forzatti, G.Busca, G.Ramis, G.Giamello, F.Bregani, *Catal. Today* 29 (1996) 143 „Reactivity of V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 catalysts in the selective catalytic reduction of nitrogen oxide by ammonia”
- [293] P.Ciambelli, M.E.Fortuna, D.Sannino, A.Baldacci, *Catal. Today* 29 (1996) 161 „The influence of sulphate on the catalytic properties of V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 in the reduction of nitric oxide with ammonia”
- [294] L.Lietti, J.Svachula, P.Forzatti, G.Busca, G.Ramis, F.Bregani, *Catal. Today* 17 (1993) 121 „Surface and catalytic properties of vanadia-titania and tungsta-titania systems in the selective catalytic reduction of nitrogen oxides”
- [295] R-Y.Weng, J.F.Lee, *Appl. Catal.* 105 (1993) 41 „Catalytic performance and active sites determination of niobium”
- [296] V.H.J. de Beer „Preparation, characterisation and activity tests of wearresistant catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 ”, 3RD Nordic Symp. on Cat. Espoo, Finland, 1990.
- [297] M-C.Gong, J.-L.Zhou, Z-H.Xu, Y-Q.Chen, Y.Chen, *Catal. Today* 24 (1995) 259 „Study on the oxidative coupling of methane: XRD and XPS study of TiO_2 -based catalysts promoted by different additives”
- [298] R.Grabowski, B.Grzybowska, K.Somson, J.Słóńczyński, J.Stach, K.Wcisło, *Appl. Catal. A: General* 125 (1995) 129 „Effect of alkaline promoters on catalytic in oxidative dehydrogenation of propane and in isoproanol decomposition”
- [299] A.Parmaliana, V.Sokolaskii, D.Miceli, N.Giordano, *Appl. Catal. A: General* 135 (1996) L1 „Highly effective vanadia-silica catalysts for propane oxidative dehydrogenation”
- [300] T.Ioannides, A.M.Efstathiou, Z.L.Zhang, X.E.Venykios, *J. Catal.* 156 (1995) 265 „CO Oxidation over Rh Dispersed on SiO_2 , Al_2O_3 and TiO_2 : Kinetic Study and Oscillatory Behavior”
- [301] Y.Chen, W.Li, S.Sheng, *Appl. Catal.* 63 (1990) 107 „Sulphur-Resistant Character of Titania-Supported Platinum Catalysts”
- [302] B.C.Bond, A.J.Savkany, G.D.Porfitt, *J. Catal.* 57 (1979) 476 „The Vanadium Pentoxide-Titanium Dioxide System. Structural Investigation and Activity for the Oxidation of Butadiene”
- [303] W.E.Slinkard, P.B.DeGroot, *J. Catal.* 68 (1981) 423 „Vanadium Titanium Oxide Catalysts for Oxidation of Butene to Acetic Acid”
- [304] F.Roozeboom, P.D.Cordlingley, P.J.Gellings, *J. Catal.* 68 (1981) 464 „Vanadium Oxide Monolayer Catalysts. The Vapor-Phase Oxidation of Methanol”
- [305] J.Jones, J.R.H.Ross, *Catal. Today*, 35 (1997) 97 „The development of supported vanadia catalysts for the combined catalytic removal of the oxides of nitrogen and of chlorinated hydrocarbons from flue gases”
- [306] H.K.Matialis, Ch.Papadopoulou, Ch.Kordulis, A.Aguilar Elguezabal, V.Cortes Corberan, *Appl. Catal. A: General* 126 (1995) 365 „Selective

- oxidation of toluene over V_2O_5/TiO_2 catalysts. Effect of vanadium loading and of molybdenum addition on the catalytic properties”
- [307] A.Hess, K.Kemnitz, Appl. Catal. A: General 149 (1997) 373 „Surface acidity and catalytic behavior of modified zirconium and titanium dioxides”
- [308] G.Centi, Appl. Catal. A: General 147 (1996) 267 „Nature of active layer in vanadium oxide supported on titanium oxide and control of its reactivity in the selective oxidation and ammoxidation of alkylaromatics”
- [309] M.Boutonnet, Kizling, C.Bigey, R.Touroude, Appl. Catal. A: General 135 (1996) L13 „Novel method of catalyst preparation for selective hydrogenation of unsaturated aldehydes”
- [310] J.Farbotko, J.Rynkowski, R.Touroude „Efekty SMSI w katalizatorach $Pt/WO_3/Al_2O_3$ ” Zeszyty Naukowe P.L. Chemia 46 (1998) 133
- [311] J.A.Dumesic, S.A.Stevenson, R.D.Sherwood, R.T.K.Baker, J. Catal. 99 (1986) 79 „Migration of Nickel and Titanium Oxide Species as Studied by in situ Scanning Transmission Electron Microscopy”
- [312] A.J.Simoens, R.T.K.Baker, D.J.Dwyer, C.R.F.Lund, R.J.Madon, J. Catal. 86 (1984) 359 „A Study of the Nickel-Titanium Oxide Interaction”
- [313] P.K.de Bokx, R.L.C.Bonne, J.W.Geus, Appl. Catal. 30 (1987) 33 „Oxygen Vacancy Model in Strong Metal-Support Interaction”
- [314] M.G.Sanchez, J.L.Gazquez, J. Catal. 104 (1987) 120 „Oxygen Vacancy Model in Strong Metal - Support Interaction”
- [315] H.G.J.Lansink Rotgerink, P.D.L.Merceva, J.G. van Ommen, J.H.R.Ross, Appl. Catal. 45 (1988) 239 „Studies on the Promotion of Nickel-Alumina Coprecipitation Catalysts I. Titanium Oxide”
- [316] J.S.Rick, A.T.Bell, J. Catal. 99 (1986) 262 „Studies of the Interactions of H_2 with Pd/TiO_2 and TiO_2 -Promoted Pd/SiO_2 ”
- [317] M.A.Stranick, M.Houalla, D.M.Hercules, J. Catal. 125 (1990) 214 „The influence of TiO_2 on the speciation and hydrogenation activity”
- [318] E.Rodenas, T.Yamaguchi, H.Hattori, K.Tanabe, J. Catal. 69 (1981) 434 „Surface and Catalytic Properties of $TiO_2-Al_2O_3$ ”
- [319] H.K.Matrialis, M.Ciardelli, M.Ruvet, P.Grangé, J. Catal. 157 (1995) 368 „Vanadia Catalysts Supports on Mixed $TiO_2-Al_2O_3$ Supports: Effect of Composition on the Structure and Acidity”
- [320] G.B.McVicker, J.J.Ziemiak, J. Catal. 95 (1985) 473 „Chemisorption Properties of Platinum and Iridium Supported on $TiO_2-Al_2O_3$ Mixed-Oxide Carriers: Evidence for Strong Metal-Support Interaction Formation”
- [321] M.A.Stranick, M.Houalla, D.M.Hercules, J. Catal. 106 (1987) 362 „Spectroscopic Characterization of $TiO_2-Al_2O_3$ and $Co/Al_2O_3-TiO_2$ Catalysts”
- [322] K.Czaja, B.Dawidowska, Polimery-Tworzywa-Wielkocząsteczkowe, (1991) 277 „Wpływ tlenku glinu jako nośnika katalizatora tytanowo-glinowego na aktywność katalizatora w polimeryzacji etylenu”
- [323] J.M.Rynkowski, T.Paryjczyk, M.Lenik, Appl. Catal. A: General 106 (1993) 73 „On the nature of oxidic nickel phases in $NiO/\gamma-Al_2O_3$ catalysts”

- [324] P.Duffresne, E.Payen, J.Grimblot, J.P.Bonnelle, J. Phys. Chem. 85 (1981) 2344
- [325] Q.Qusro, F.E.Masoth, Appl. Catal. 29 (1987) 375 „Comparison of high and low pressure HDS activities for Mo/Al₂O₃ catalysts”
- [326] B.Ch.Kang, S.-T.Wu, H-H.Tsai, J.-Ch.Wu, Appl. Catal. 45 (1988) 221 „Effect of Catalysts Composition on the Hydrodesulphurization and Hydrodemetalization of Atmospheric Residual Oil”
- [327] A.Masalska „Z badań nad preparatyką matryc i katalizatorów zeolitowych krakingu katalitycznego ich właściwościami fizykochemicznymi i aktywnością” Praca doktorska P.Wr. (1982)
- [328] M.Jasieńko-Hałat „Kształtowanie się struktury kapilarnej węgla kamiennych w skali uwęglania od płomiennego do antracytu w procesie karbonizacji” Praca doktorska P.Wr. (1996)
- [329] J.Ościk „Adsorpcja” Warszawa, PWN (1979) 225
- [330] J.B.Peri, J. Phys. Chem., „The Effect of Fluoride on Surface Acid Sites on γ -Alumina and Silica-Alumina” 70(1966) 3168
- [331] S.Brunauer „The Adsorption of Gases and Vapors” Princeton University Press, Princeton, New York (1945)
- [332] J.H.de Boer „The Structure and Properties of Porous Materials” (eds. D.H.Everett, F.S.Stone) Butterworths, London (1958) 68
- [333] J.R.Anderson „Structure of Mettalic Catalysts” Academic Press INC. London (1975)
- [334] J.Więckowska „Termiczna analiza różnicowa w badaniach kinetyki reakcji” PNICH TNiW, P.Wr., Wrocław (1989)
- [335] D.Schultze „Termiczna analiza różnicowa” Warszawa, P.W.N. (1974) 210
- [336] K.Tanabe, M.Misano, Y.Ono, H.Hattoru „New Solid and Acid” Kodausha Tokyo, (1989)
- [337] „Przetwory Naftowe. Metody badań” Tom II, Wydawnictwa Normalizacyjne - Warszawa (1968)
- [338] I.J.Nejmark „Syntetyczne adsorbenty mineralne” WNT Warszawa 1988, s.119
- [339] J.Trawczyński, J.Walendziewski, Wiad. Chem. nr 5/6 (1996) 455 „Azotki i węglik metalu przejściowych - nowa grupa katalizatorów hydrrafinacji”
- [340] J.Trawczyński „Effect of the nitriding temperature on the Mo₂N HDS activity” EuropaCat-3. The European Congress on Catalysis Book of Abstracts, vol.2 (1997) 591
- [341] J.Trawczyński „Azotek molibdenu - nowy typ katalizatorów hydrrafinacji” II Kongres Technologii Chemicznej TECHEM 2, Oficyna Wydaw. P.Wroc. (1997) 295

