

SUMMARY

Preparation characterization and catalytic activity of Pt/zeolite loaded with (0.5% Pt) catalysts have been investigated on hydroconversion (isomerization, cracking and cyclization of n-heptane).

Three types of a crystalline zeolites were used as supports, namely Faujasite types Y, X and Iraqi zeolite type A with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mole ratio of 5, 2.5 and 2 respectively.

All forms of zeolites the decationized and cationic divalent and trivalent ions such as calcium, magnesium and aluminum were prepared from a monovalent cationic sodium type by repeated ion-exchange at different conditions with appropriate salt solution. Samples with 40-97% of the exchanged sodium were prepared by one to three stages of ion-exchange.

The decationized (H-form) were prepared by exchanging sodium ions with ammonium ions by ammonium chloride solution (4N) and subsequently decomposing the ammonium ion at elevated temperature. The zeolite samples (H form) was then dealuminized using (0.05 and 0.01N) HCl solution. In dealuminization (aluminum removal), the catalyst acidity and the proportion of strong acid centers for isomerization or cracking should be increased. The molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ was also increased.

The cations calcium, magnesium and aluminum were then

toward n-heptane isomerization, hydrocracking and dehydrocyclization. The catalysts Pt/exchanged zeolite Y have a high activity toward isomerization at low temperatures. At higher temperature the selectivity toward hydrocracking is increased, while for Pt/exchanged zeolite X catalysts gives a lower isomerizing activity than on Y type at low temperature. The catalysts Pt/exchanged zeolite A have lower isomerizing activity than other two types and have a high cracking ability due to small pore sizes.

The catalytic activity of Pt-supported mixed zeolites (Y+A) catalysts, have lower isomerizing activity than Y component; while the activity of A type increased when mixed with Y or X types.

Fluorinated zeolites have been prepared by conducting the exchanged zeolites with different fluorinating solution such as ammonium fluoride (0.1M) and hydrofluoric acid solution (0.1N).

Catalytic activity of these catalysts showed an enhancement in hydroconversion reactions of n-heptane. Pt/exchanged fluorinated decationized zeolite A have a good activity toward isomerization and cyclization compared with unfluorinated Pt/HA catalyst.

The effect of total hydrogen pressure was studied under constant temperatures on iso-heptane and cracked product yields. Iso-heptane yield increases with increasing pressure, passes through a maximum and then decreasing. All types of

exchanged by using calcium chloride (5N), magnesium chloride (5N) and aluminum nitrate (0.04 and 0.02 N) solutions.

Zeolite supports were mixed mechanically with 15-20% montmorillonite clay as a binder and formed in an extrudates of (0.5 x 0.3) cm.

A 0.5 wt% Pt loaded zeolite have been prepared by impregnation with hexachloroplatinic acid. The prepared catalysts were calcined and reduced at different pretreatment conditions.

Characterization of selected types of catalysts were carried out by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Differential-Thermal Analysis (DTA), Chemisorption, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA). The surface area of Pt/exchanged zeolite Y is higher than those on X and A types. It is clearly evidenced that reduction temperature 350 °C causes an increase in the amount of metallic phase and a higher dispersion; this was shown in higher hydrogen uptake in Chemisorption and good catalytic activity.

The catalytic behaviour was studied on n-heptane hydroconversion in a fixed bed micro-catalytic reactor unit. The product was analysed on line by Gas Chromatography.

Catalytic activity of the prepared catalysts were studied in the temperature range 300 ° - 450 °C and a pressure range 5-35 bar. These catalysts exhibited different activities

the prepared catalysts have almost the same behaviour.

The Pt-free zeolite/catalysts have lower isomerizing activity and a high cracking ability at all operating conditions.

An extensive study was made on reaction rate and activation energies. Activation energy values fall in the range 7-37 kcal/mole.

Hydroconversion reaction scheme was used to formulate a differential equation to model the hydroconversion reactions of n-heptane on prepared Pt/exchanged zeolite catalysts. The equation were solved by using a package of computer programming to evaluate the rate constants. The rate constant k values increased as reaction temperature increases.

الخلاصة

تضمن البحث دراسة تحفيز وخصائص الحفازات لنوع من البلاتين المحمل بنسبة ٠,٥% وزناً على الزيولايت وتم التحقق من فعاليتها في تفاعلات التحولات (الازمرة، التكسير، تكوين المركبات الحلقية) بوجود الهيدروجين للهبثان الاعتيادي.

لقد تم استخدام ثلاثة انواع من الزيولايت المتبلور كحامل للبلاتين من نوع الفوجاسايت (faujasite) صنف Y و X وكذلك الزيولايت العراقي نوع A. تمتاز هذه الانواع المذكورة اعلاه بنسب مولية من السليكا الى الالومينا (SiO_2/Al_2O_3) حيث تصل هذه النسب الى ٥ و ٢,٥ و ٢ على التوالي.

تم اجراء عمليات الاستبدال الايوني لايون الصوديوم احادي الشحنة بايونات من كل من الامونيوم وايونات ثنائية الشحنة كالسيوم والمغنيسيوم وثلاثية الشحنة كاللومنيوم حيث تتم عملية الاستبدال بمرحلة واحدة الى ثلاث مراحل حيث تتراوح نسبة الاستبدال بين ٤٠-٩٧%. وباستبدال ايون الصوديوم بايون الامونيوم استخدم محلول مماثل من كلوريد الامونيوم ذو تركيز (٤) غياري، وبعد ذلك يتم تحليل هذا الايون بدرجات حرارية عالية ونتيجة لذلك يتكون البروتون المستقر بشكل (H⁺). لقد اجريت عملية استخلاص الالومنيوم لانيواع الزيولايت بشكل (H) وذلك باستخدام حامض الهيدروكلوريك المخفف ذو تراكيز ٠,٠٥ و ٠,٠١ غياري.

اثبتت النتائج بان عملية الاستخلاص تؤدي الى زيادة نسبة الاستبدال بالاضافة الى تعزيز حامية العوامل المساعدة وقوة التجمع الحامية. بالاضافة الى ذلك ان هذه العملية ادت الى زيادة النسبة المولية من السليكا الى الالومينا (SiO_2/Al_2O_3) لانيواع المذكورة اعلاه. ان النتائج المتحققة تعزز من فعالية

٨٢٢١

١٩٩٤ ١٠ ٢٥

تمت الحفازات المحمولة على الزيولايت.

الحر اجري كذلك استبدال ايون الصوديوم بايون الكالسيوم،
الحف المغنيسيوم والالمنيوم باستخدام محاليل مماثلة من كلوريدات
تجا الكالسيوم والمغنيسيوم بتركيز (٥) عياري أو محللول نترات
الحف الالمنيوم تركيزه ٠,٠٢ و ٠,٠٤ مولاري.

الب استخدم نوع من الاطيان المونتموريلايت بنسبة ١٥-٢٠% كمادة
الا رابطة لتشكيل حفازات الزيولايت المحضرة على شكل استطلاات
الح اسطوانية ذات ابعاد (٠,٥ x ٠,٣) سم.

الا اجري تحميل البلاتين بنسبة ٠,٥% وزناً على الزيولايت
الح باستخدام حامض الهيدروكلوروبلاتينيك بطريقة التشبع. كما واجريت
عمليات الكلسنة والاختزال تحت ظروف مختلفة.

من تناول البحث دراسة خصائص انواع مختارة من الحفازات المحضرة
نو باستخدام الامتزاز الفيزيائي والتحليل الحراري الوزني والتحليل
مز الحراري التفاضلي والامتزاز الكيميائي والمجهر الالكتروني
الماسح واخيراً التحليل الكيميائي لطيف الالكترون.

ا لقد بينت النتائج بان المساحة السطحية الكلية للعوامل
المساعدة من نوع البلاتين المحمل على زيولايت Y أكبر من بقية
الحفازات المحملة على زيولايت X و A مما يسبب في زيادة فعالية
هذا النوع من الحفازات وقد اظهرت النتائج ايضاً بان درجة حرارة
الاختزال عند (٣٥٠°م) لها تاثير في الحصول على البلاتين في
الطور الفلزي وكذلك في الحصول على نسبة اعلى في انتشار البلاتين
(dispersion) ويتبين من ذلك بان كمية الهيدروجين الممتز على
السطح يكون اعلى ما يمكن ومما يؤدي الى اعطاء فعالية جيدة.

ا اجريت دراسة سلوكية الحفازات البلاتينية المحضرة في مفاعل
ا ائبوبي صغير (microcatalytic reactor unit). وقد تم تحليل
النتائج بشكل مباشر (on-line) بجهاز كروماتوغرافيا الغاز. لقد

تمت دراسة فعالية الحفاز البلاتيني المحضر تحت تأثير درجات الحرارة بين ٣٠٠-٤٥٠°م وضغط بين ٥-٣٥ جو. لقد اظهرت النتائج بان الحفاز البلاتيني المحمل على الزيولايت نوع Y هو اكثر فعالية تجاه الازمرة بدرجات الحرارة بين ٣٠٠-٣٥٠°م، بينما بزداد التفاعل باتجاه التكسير عند درجات الحرارة العالية. اما الحفاز البلاتيني المحمل على زيولايت X فيكون له فعالية اقل اتجاه الازمرة وخصوصا في درجات الحرارة الاقل من ٣٥٠°م. ويتمتع الحفاز البلاتيني المحمل على زيولايت A بفعالية واطئة اتجاه الازمرة بينما يعتبر فعال اتجاه التكسير وذلك لصغر الفراغات المسامية.

بينت النتائج بان فعالية الحفاز البلاتيني المحمل على مزيج من الزيولايت (Y+A) اقل باتجاه الازمرة بالمقارنة مع الزيولايت نوع Y، بينما اثبتت النتائج بان فعالية النوع A ازدادت عند مزجها مع نوع Y أو X.

تم كذلك تحضير الزيولايت المطور باستخدام محاليل فلوريد الامونيوم (١٠،١ مولاري) وحامض الهيروفلوريك (١٠،١ عياري). أن اضافة الفلور ادى الى زيادة فعالية الحفازات البلاتينية المحملة على الزيولايت في تفاعلات تحول الهبتان. ولقد اظهرت النتائج بان فلورة الحفازات ادت الى زيادة ملحوظة في انتقائية تفاعلات الازمرة وتكوين المركبات الحلقية وخاصة لنوع (HA) المطور.

ثم كذلك دراسة تأثير الضغط الهيدروجيني تحت ظروف ثبات درجات الحرارة على معدل تكون المركبات الايزومرية للهبتان ومركبات التكسير. ولقد بينت النتائج بان معظم الحفازات البلاتينية لها نفس السلوكية في زيادة تكون المركبات الايزومرية مع زيادة الضغط، حيث تمر بلامة عليا ومن ثم تنخفض مع زيادة الضغط. ان

يوم
ادات
ترات
ادة
الات
لايت
ريت
خضرة
حل
وني
امل
لية
ية
ارة
في
تين
على
اعل
ليل
لقد

موقع هذه القيمة يتغير بشكل ملحوظ مع درجة الحرارة .
لقد اجريت ايضا دراسة معدلات التفاعل وطاقة التنشيط
لتفاعلات التحولات حيث اثبتت النتائج بان طاقة التنشيط تتراوح
بين ٧-٣٧ كيلوسعرة /مول .
لقد استخدم موديل رياضي لتكوين معادلة رياضية تشمل تفاعلات
التحولات للهبتان الاعتيادي ولكل انواع الحفازات البلاتينية
المحضرة . وقد تم حل هذه المعادلة باستخدام برنامج حاسوبي لايجاد
ثابت التفاعل . وقد لوحظ بان قيم ثوابت التفاعل تزداد مع زيادة
درجة حرارة التفاعل .