

**CERCETĂRI PRIVIND HIDROGENAREA CATALITICĂ
A HIDROCARBURILOR AROMATICE POLINUCLEARE**

**RESEARCH REGARDING THE CATALYTIC
HYDROGENATION OF POLYCYCLIC AROMATIC
HYDROCARBONS**

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător științific,

Prof. univ. dr. ing. Ion BOLOCAN

Doctorand,

Chim. Andra-Ioana POPESCU(STĂNICĂ)

Research regarding the Catalytic Hydrogenation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

The performance of **naphthalene**, **2-methylnaphthalene** and **dimethylnaphthalene** (mixture of isomers) was investigated over catalytic hydrogenation. The hydrogenation of **naphthalene** was carried out on the following catalysts: CoMo/ γ -Al₂O₃; NiCoMoRe/ γ -Al₂O₃; PtPd/ γ -Al₂O₃; NiMo/ γ -Al₂O₃+PtPd/ γ -Al₂O₃ (double layer catalytic system); Ru/ γ -Al₂O₃ and Ru-Sn/Al-HMS+Al₂O₃. The most effective catalyst in naphthalene hydrogenation - PtPd/ γ -Al₂O₃ - was tested for **2-methylnaphthalene** and **dimethylnaphthalene** hydrogenation process. The catalysts were characterized by **pore distribution**, **specific surface** and **state of surface acidity**. The experimental program of hydrogenation was carried out in a continuous flow reaction unit with a fixed bed catalytic reactor and descendent flow of the reactants.

The catalyst with the best performance over naphthalene hydrogenation was PtPd/ γ -Al₂O₃ with conversions higher than 90 % in the temperature range of 230 - 270 °C. Values over 90 % in naphthalene conversion were also achieved on NiCoMoRe/ γ -Al₂O₃, but for temperatures between 280 °C and 350 °C, while CoMo/ γ -Al₂O₃ led to similar conversions for 370 °C. Significant conversion values were also obtained by using a double layer catalytic system NiMo/ γ -Al₂O₃+PtPd/ γ -Al₂O₃, for temperatures of 320 - 370 °C.

The zeolitic supported Ru-Sn/Al-HMS+Al₂O₃ catalyst led to hydrocracking and alkylation reactions, besides the expected hydrogenation function. The total hydrogenation reaction products were generally obtained with a trans- : cis-decaline ratio of 3:1. The experimental results showed that the rate of naphthalene hydrogenation and the yields of products were negatively influenced by high pressure (80 atm) compared to lower values of pressure – this fact being probably induced by the coke deposit on the catalyst surface, at high pressure.

2-Methyltetralin, 1-methyltetralin, 2-methyl-cis-decaline, 2-methyl-trans-decaline, 1-methyl-cis-decaline and 1-methyl-trans-decaline were the reaction products in **2-methylnaphthalene** hydrogenation in the presence of PtPd/ γ -Al₂O₃. The positive influence of pressure (30 - 50 atm) is more evident over the total hydrogenated products: trans- and 2-methyl-cis-decaline. The main reaction product was 2-methyl-trans-decaline with 52% yield at 50 atm. The yield in 2-methyl-cis-decaline is 3 - 4 times lower than the yield in the trans-isomer.

A **dimethylnaphthalene** mixture of isomers was tested in the catalytic hydrogenation on PtPd/ γ -Al₂O₃. The **dimethylnaphthalene** total hydrogenation into dimethyldecalines was positively influenced by higher pressure (over 40 atm), with the highest yield in the hydrocarbons resulted from the hydrogenation of β , β disubstituted naphthalenes (2,6; 2,7 and 2,3 dimethylnaphthalene). These are less voluminous molecules which could be easier absorbed on the active sites of the catalyst.

In the same reaction conditions the attained conversions decreased in the following order: **naphthalene** > **methylnaphthalene** > **dimethylnaphthalene**; the maximum conversion was about 90 % for naphthalene, 80 % for methylnaphthalene and 70 % in the case of dimethylnaphthalene. These experimental results prove that the surface diffusion factor has a higher contribution than the electronic effect of methyl groups, to the complex process of catalytic hydrogenation of naphthalene and methylnaphthalenes.

The kinetic study of the naphthalene hydrogenation over the bimetallic PtPd/ γ -Al₂O₃ catalyst was performed at 260 - 350 °C, 40 - 80 atm for three different space velocity values: 1,5 ; 3 și 6 h⁻¹. The estimation of kinetic parameters denoted that the activation energy on naphthalene hydrogenation to tetralin (15,52 kJ/mol) was lower than the activation energy values obtained for the hydrogenation of tetralin to trans- and cis-decaline (17,48 kJ/mol and respectively 52,04 kJ/mol). This fact is in total accordance with the higher reactivity of naphthalene which has less aromaticity than tetralin. The lower activation energy estimated for tetralin hydrogenation to trans-decalin suggests also that the intermediate which leads to cis-decaline is less stable than the intermediate for the trans isomer.

Cuprinsul rezumatului

Cuprinsul tezei de doctorat	2
Introducere	4
PARTEA EXPERIMENTALĂ	5
2. PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA CATALIZATORILOR STUDIAȚI	5
2.2. Caracterizarea catalizatorilor	5
3. EXPERIMENTAREA HIDROGENĂRII HIDROCARBURILOR AROMATICE BICICLICE CU NUCLEE CONDENSATE	7
3.1. Descrierea condițiilor experimentale	7
3.1.1. Materii prime	8
3.1.2. Instalația de hidrogenare	8
3.1.3. Metoda de analiză	8
3.1.4. Prelucrarea datelor	8
3.2. Rezultate experimentale obținute la hidrogenarea naftalinei	8
3.2.1. Catalizatorul NiCoMoRe/ γ -Al ₂ O ₃	8
3.2.1.1. Influența temperaturii	9
3.2.1.2. Influența presiunii	11
3.2.1.4. Influența cobaltului și molișdenului asupra hidrogenării naftalinei	12
3.2.2. Catalizatorul PtPd/ γ -Al ₂ O ₃	13
3.2.2.1. Influența temperaturii	14
3.2.2.2. Influența presiunii	15
3.2.2.3. Influența vitezei volumare	15
3.2.2.4. Studiul influenței catalizatorului PtPd/ γ -Al ₂ O ₃ parțial dezactivat la hidrogenarea naftalinei	17
3.2.3. Catalizatorul Ru/ γ -Al ₂ O ₃	18
3.2.3.1. Influența temperaturii	18
3.2.4. Catalizatorul RuSn/Al-HMS+ γ -Al ₂ O ₃	19
3.2.4.1. Influența temperaturii	19
3.2.5. Catalizatorul în dublu strat NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ +PtPd/ γ -Al ₂ O ₃	20
3.2.5.1. Influența temperaturii	21
3.2.5.2. Influența presiunii	21
3.2.5.3. Influența vitezei volumare	22
3.3. Rezultate experimentale obținute la hidrogenarea 2-metilnaftalinei și a dimetilnaftalinei	22
3.3.1. Hidrogenarea 2-metilnaftalinei	23
3.3.1.1. Influența temperaturii	23
3.3.1.2. Influența presiunii	24
3.3.1.3. Influența vitezei volumare	26
3.3.2. Rezultate experimentale obținute la hidrogenarea dimetilnaftalinei	27
3.3.2.1. Influența temperaturii	28
3.3.2.2. Influența presiunii	29
3.3.2.3. Influența vitezei volumare	30
3.3.3. Prezentarea comparativă a rezultatelor obținute experimental la hidrogenarea naftalinei, 2-metilnaftalinei și dimetilnaftalinei, pe catalizatorul PtPd/ γ -Al ₂ O ₃	31
4. CALCULE CINETICE	33
4.1. Modelul cinetic al reacției de hidrogenare a naftalinei	34
4.3. Rezultate obținute	36
5. CONCLUZII	38
Contribuții originale	42
Lucrări publicate cu rezultate prezentate în teză	43
Direcții viitoare de cercetare	43
Bibliografie	44

Cuprinsul tezei de doctorat

INTRODUCERE	4
1. DATE DE LITERATURĂ PRIVIND HIDROGENAREA HIDROCARBURILOR AROMATICE BICICLICE CU NUCLEE CONDENSATE	7
1.1 Catalizatori utilizați în procesul de hidrogenare catalitică a hidrocarburilor aromatice polinucleare cu nuclee condensate	12
1.1.1. Metode de preparare a catalizatorilor	12
1.1.1.1. Prepararea prin precipitare	12
1.1.1.2. Prepararea prin impregnare	15
1.1.2. Metale active	17
1.1.3. Suporturi	19
1.1.4. Promotori	22
Parametrii ce influențează procesul de hidrogenare catalitică a hidrocarburilor aromatice	23
Temperatura	23
1.1.5. Presiunea	26
1.1.6. Timpul de reacție	27
1.1.7. Influența naturii catalizatorilor asupra performanțelor procesului	28
1.1.8. Rezistența la transferul de masă	29
1.2. Hidrogenarea catalitică a alchilnaftalinelor	31
1.3. Cinetica hidrogenării naftalinei	35
PARTEA EXPERIMENTALĂ	38
2. PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA CATALIZATORILOR STUDIAȚI	39
2.1. Descrierea metodelor de preparare	39
2.1.1. Catalizatorul 4%Co-8%Mo/ γ -Al ₂ O ₃	39
2.1.2. Catalizatorul 2%Co-11,5%Mo-0,8%Ni-0,5%Re/ γ -Al ₂ O ₃	40
2.1.3. Catalizatorul 1%Pt-0,25%Pd/ γ -Al ₂ O ₃	40
2.1.4. Catalizatorul 4%Ni-8%Mo/ γ -Al ₂ O ₃	40
2.2. Caracterizarea catalizatorilor	41
2.2.1. Prezentarea datelor privind aciditatea catalizatorilor studiați	42
2.2.2. Analiza texturală a catalizatorilor obținuți	48
2.2.2.1. Izotermele de adsorbție/desorbție a azotului	48
2.2.2.2. Distribuția volumului de pori	54
3. EXPERIMENTAREA HIDROGENĂRII HIDROCARBURILOR AROMATICE BICICLICE CU NUCLEE CONDENSATE	64
3.1. Descrierea condițiilor experimentale	64
3.1.1. Materii prime	64
3.1.2. Instalația de hidrogenare	65
3.1.3. Metoda de analiză	71
3.1.4. Prelucrarea datelor	72
3.2. Rezultate experimentale obținute la hidrogenarea naftalinei	74
3.2.1. Catalizatorul NiCoMoRe/ γ -Al ₂ O ₃	74
3.2.1.1. Influența temperaturii	74
3.2.1.2. Influența presiunii	78
3.2.1.3. Influența vitezei volumare	82
3.2.1.4. Influența cobaltului și moliบดีnului asupra hidrogenării naftalinei	84
3.2.2. Catalizatorul PtPd/ γ -Al ₂ O ₃	87
3.2.2.1. Influența temperaturii	88
3.2.2.2. Influența presiunii	92
3.2.2.3. Influența vitezei volumare	94
3.2.2.4. Studiul influenței catalizatorului PtPd/ γ -Al ₂ O ₃ parțial dezactivat la hidrogenarea naftalinei	99
3.2.3. Catalizatorul Ru/ γ -Al ₂ O ₃	103
3.2.3.1. Influența temperaturii	104
3.2.3.2. Influența vitezei volumare	105
3.2.4. Catalizatorul RuSn/Al-HMS+ γ -Al ₂ O ₃	106
3.2.4.1. Influența temperaturii	107
3.2.4.2. Influența vitezei volumare	110
3.2.5. Catalizatorul în dublu strat NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ +PtPd/ γ -Al ₂ O ₃	112
3.2.5.1. Influența temperaturii	112
3.2.5.2. Influența presiunii	114
3.2.5.3. Influența vitezei volumare	116

3.3.	Rezultate experimentale obținute la hidrogenarea 2-metilnaftalinei și a dimetilnaftalinei	117
3.3.1.	Hidrogenarea 2-metilnaftalinei	117
3.3.1.1.	Influența temperaturii	118
3.3.1.2.	Influența presiunii	121
3.3.1.3.	Influența vitezei volumare	125
3.3.2.	Rezultate experimentale obținute la hidrogenarea dimetilnaftalinei	127
3.3.2.1.	Influența temperaturii	129
3.3.2.2.	Influența presiunii	132
3.3.2.3.	Influența vitezei volumare	134
3.3.3.	Prezentarea comparativă a rezultatelor obținute experimental la hidrogenarea naftalinei, 2-metilnaftalinei și dimetilnaftalinei, pe catalizatorul PtPd/ γ -Al ₂ O ₃	137
4.	CALCULE CINETICE	143
4.1.	Modelul cinetic al reacției de hidrogenare a naftalinei	145
4.2.	Modelul matematic al reactorului	149
4.3.	Rezultate obținute	151
5.	CONCLUZII	156
	Contribuții originale	162
	Lucrări publicate cu rezultate prezentate în teză	163
	Direcții viitoare de cercetare	165
	BIBLIOGRAFIE	164

INTRODUCERE

Saturarea hidrocarburilor aromatice și creșterea cifrei cetanice a combustibililor diesel a căpătat o atenție sporită în ultimii ani, datorită normelor europene din ce în ce mai riguroase. Hidrocarburile poliaromatice pot fi îndepărtate din carburanți prin metode fizice, însă limitele impuse de normativele în vigoare, evidențiază necesitatea utilizării metodelor chimice – hidrogenarea catalitică fiind cea mai eficientă. Cele mai abundente hidrocarburi aromatice din fracțiunile petroliere medii (kerosen și motorina) sunt alchilbenzenii și naftalinele. Prezența naftalinei și a alchilnaftalinelor în aceste fracțiuni petroliere are ca efect arderea cu flacără cu fum, precum și caracteristici slabe la ardere, privind cifra cetanică și indicele diesel, care au valori reduse.

Obiectivul acestei teze este cercetarea procesului de hidrogenare catalitică a unor hidrocarburi aromatice cu scheletul naftalinei, în scopul obținerii de rezultate experimentale și teoretice privind influența unor catalizatori asupra procesului, dependent de principalii parametri de operare și de prezența grupărilor metil la nucleul naftalinei. Pentru realizarea acestui obiectiv cercetările au fost orientate în următoarele direcții:

- Sinteza și caracterizarea unor catalizatori metalici activi în reacțiile de hidrogenare a hidrocarburilor aromatice cu nuclee condensate.
- Studiul performanțelor catalizatorilor pentru hidrogenarea naftalinei dependent de variația parametrilor procesului.
- Studiul hidrogenării catalitice a 2-metilnaftalinei și dimetilnaftalinelor.
- Stabilirea influenței grupărilor metil asupra performanțelor procesului de hidrogenare catalitică a hidrocarburilor cu scheletul naftalinei.
- Obținerea unor date cinetice privind hidrogenarea naftalinei.

Teza este structurată în cinci capitole.

În primul capitol sunt prezentate date de literatură privind prepararea și caracterizarea fizico-chimică a unor catalizatori studiați în procesul de hidrogenare a hidrocarburilor aromatice polinucleare, precum și rezultate reprezentative privind influența principalilor parametrii asupra hidrogenării acestor hidrocarburi în prezența diferiților catalizatori.

Capitolul al doilea cuprinde descrierea modului de preparare a catalizatorilor utilizați în cadrul programului experimental la studiul hidrogenării naftalinei, 2-metilnaftalinei și dimetilnaftalinelor, precum și datele obținute la caracterizarea acestor catalizatori, prin determinarea următoarelor proprietăți: tăria acidă, suprafața specifică, volumul de pori, diametrul mediu al porilor.

Capitolul al treilea prezintă rezultatele experimentale obținute la hidrogenarea catalitică a naftalinei, 2-metilnaftalinei și dimetilnaftalinelor, cât și interpretări ale performanțelor catalitice, coroborate cu parametrii reacției (temperatură, presiune, viteză volumară) și cu natura hidrocarburii. S-a urmărit totodată să se stabilească modul în care prezența grupărilor metil influențează comportarea la hidrogenare a nucleului naftalinei, în același condiții de reacție.

Capitolul al patrulea descrie modelul matematic și cinetic utilizat la calculul parametrilor cinetici ai hidrogenării naftalinei.

Capitolul al cincilea prezintă concluziile generale ale lucrării, precum și unele direcții viitoare de cercetare.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

2. PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA CATALIZATORILOR STUDIAȚI

În cadrul tezei au fost sintetizați și caracterizați catalizatorii $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiCoMoRe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ și $\text{PtPd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ care apoi au fost testați în procesul de hidrogenare a hidrocarburilor aromatice biciclice. Au mai fost selectați de asemenea doi catalizatori metalici sintetizați anterior, care au fost studiați în alte procese /134, 135/ și care au fost cercetați la hidrogenarea naftalinei, după cum urmează: $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ și $\text{RuSn}/\text{Al-HMS}+\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Catalizatorii utilizați au fost sintetizați prin **impregnare**, prin **metoda umplerii porilor**, pentru $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ și prin **metoda umectării incipiente**, în cazul catalizatorilor $\text{PtPd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ și $\text{NiCoMoRe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2.2. Caracterizarea catalizatorilor

Catalizatorii studiați au fost caracterizați sumar prin următoarele proprietăți: tăria acidă, izotermele de adsorbție, suprafața specifică, volumul de pori și diametrul mediu al porilor. În fig. 2.6 sunt prezentate distribuția tăriei acide și aciditatea totală, raportate la unitatea de suprafață a catalizatorului. Se observă că cea mai mare aciditate corespunde catalizatorului monometalic $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (72,58 meq/cm²) /134/, urmat de catalizatorul bimetalic $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (62,77 meq/cm²) și de $\text{NiCoMoRe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (30,65 meq/cm²). Catalizatorul cu cea mai mică valoare a tăriei acide a fost $\text{PtPd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (19,85 meq/cm²). Catalizatorul cu cea mai mare concentrație a centrilor acizi tari, raportată la unitatea de suprafață, este catalizatorul monometalic $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (43,28 meq/cm²) /134/, iar apoi catalizatorul $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (23,54 meq/cm²).

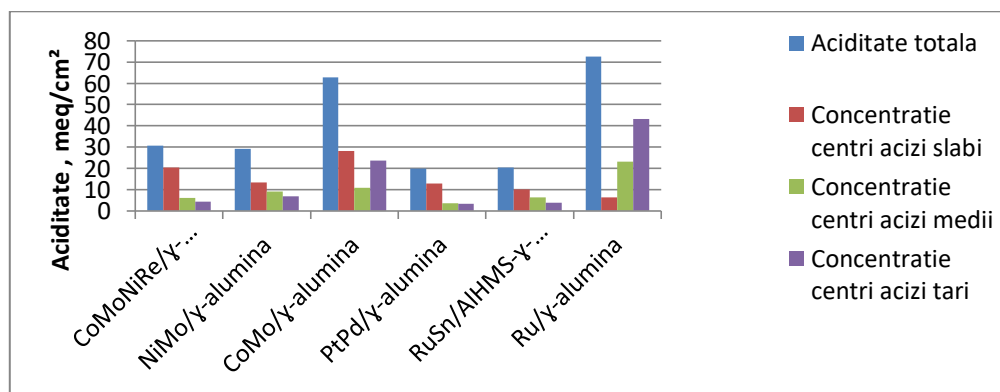


Fig. 2.6 Distribuția centrilor acizi și a acidității totale pe unitatea de suprafață

Caracteristicile texturale au fost determinate prin efectuarea de măsurători prin adsorbție de azot. Aria suprafeței specifice a catalizatorilor s-a calculat prin metoda Brunauer, Emmett, Teller (BET), în partea liniară a izotermei de adsorbție, în timp ce volumul total, aria totală și diametrul mediu al porilor au fost calculate prin metoda Barrett, Joyner, Halenda (BJH), utilizând ramura de desorbție a izotermei. Rezultatele obținute prin metodele BET și BJH sunt prezentate în tabelul 2.5.

Tabelul 2.5 Caracteristici texturale ale catalizatorilor

Catalizatori	Suprafața specifică (m ² /g)	Volumul total de pori (cm ³ /g)	Diametrul porilor (nm)
CoMo/ γ -Al ₂ O ₃	140,181	0,164	3,268
NiCoMoRe/ γ -Al ₂ O ₃	248,9	0,342	4,31
PtPd/ γ -Al ₂ O ₃	407,032	0,860	6,254
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	277,151	0,336	3,633
Ru/ γ -Al ₂ O ₃ /134/	255,297	0,628	7,225
RuSn/Al-HMS+ γ -Al ₂ O ₃ /135/	411,907	0,409	3,291

În fig. 2.18 este prezentată, de asemenea comparativ, suprafața specifică pentru catalizatorii utilizați; cea mai mare suprafață o prezintă catalizatorul RuSn/Al-HMS γ -Al₂O₃ (411,907 m²/g) /135/, urmat de catalizatorul PtPd/ γ -Al₂O₃ (407,032 m²/g). Catalizatorul monometalic pe suport de alumina Ru/ γ -Al₂O₃ are suprafața specifică de 2 ori mai mare decât catalizatorul bimetalic CoMo/ γ -Al₂O₃. Catalizatorul tetrametalic NiCoMoRe/ γ -Al₂O₃ are suprafața specifică (248,9 m²/g) cu valoare apropiată de cea a catalizatorului monometalic Ru/ γ -Al₂O₃ (255,297 m²/g) /134/. Catalizatorul bimetalic NiMo/ γ -Al₂O₃ are suprafața specifică (277,151 m²/g) de 2 ori mai mare decât catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃ (140,181 m²/g).

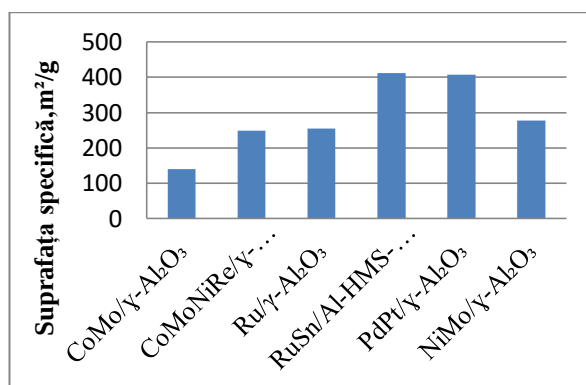


Fig. 2.18. Suprafața specifică a catalizatorilor

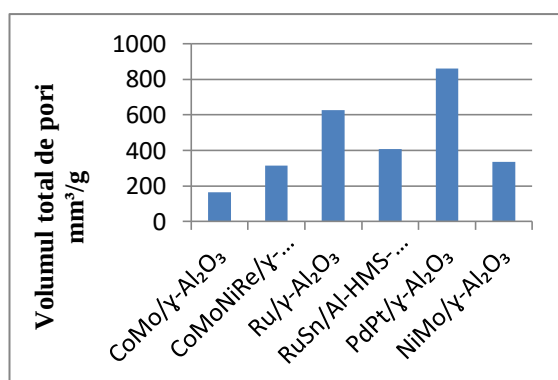


Fig. 2.19. Volumul de pori

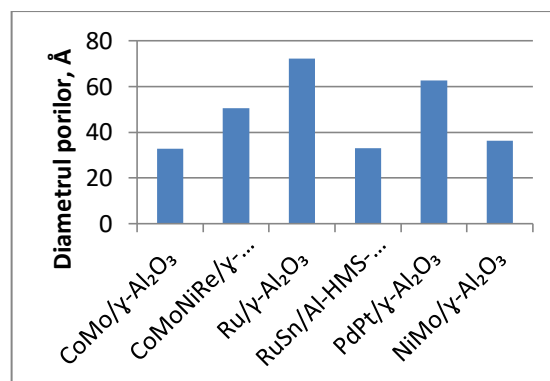


Fig. 2.20. Diametrul mediu al porilor

Volumul de pori, distribuția mărimii porilor și diametrul mediu al porilor au fost evaluate din ramura de desorbție a izotermelor cu histereză, prin aplicarea metodei BJH. În fig. 2.19 este reprezentată variația volumului de pori pentru catalizatorii studiați. Cel mai mare volum de pori corespunde catalizatorului PtPd/ γ -Al₂O₃ (860 mm³/g), cu o valoare dublă față de catalizatorul bimetalic

RuSn/Al-HMS- γ -Al₂O₃(409 mm³/g) /133/, urmat de catalizatorul monometalic Ru/ γ -Al₂O₃ și de catalizatorul tetrametalic NiCoMoRe/ γ -Al₂O₃ (342 mm³/g). Cea mai mică valoare a volumului porilor a fost înregistrată pentru catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃ (164 mm³/g).

Diametrul mediu al porilor catalizatorilor poate fi analizat și din fig. 2.20. Catalizatorul cu cel mai mare diametru mediu al porilor este catalizatorul monometalic pe suport de alumina Ru/ γ -Al₂O₃ (72,25Å), urmat de catalizatorul bimetalic pe suport de alumina PtPd/ γ -Al₂O₃ (62,54Å) și NiCoMoRe/ γ -Al₂O₃ (43,1Å). Valoarea cea mai mică a diametrului porilor s-a înregistrat în cazul catalizatorului CoMo/ γ -Al₂O₃ (32,68Å). Toți catalizatorii au diametre medii de pori în domeniul mezoporelor (>20Å). S-a calculat de asemenea numărul de atomi-gram raportat la unitatea de suprafață, pentru catalizatorii investigați. Valoarea cea mai mică este specifică catalizatorului monometalic Ru/ γ -Al₂O₃, cu cei mai puțini centri metalici raportați la unitatea de suprafață (0,310 atomi-gram/mm²). Cel mai mare număr de atomi-gram de metale îl prezintă NiCoMoRe/ γ -Al₂O₃ (7,803 atomi-gram/mm²), urmat de NiMo/ γ -Al₂O₃ (5,467 atomi-gram/mm²) și CoMo/ γ -Al₂O₃ (3,079 atomi-gram/mm²); centrii metalici sunt centrii pe care de fapt se desfășoară reacțiile de hidrogenare.

3. EXPERIMENTAREA HIDROGENĂRII HIDROCARBURILOR AROMATICE BICICLICE CU NUCLEE CONDENSATE

3.1. Descrierea condițiilor experimentale

Hidrogenarea naftalinei a fost experimentată pe catalizatorii: CoMo/ γ -Al₂O₃; NiCoMoRe/ γ -Al₂O₃; Ru/ γ -Al₂O₃; RuSn/Al-HMS+ γ -Al₂O₃; PtPd/ γ -Al₂O₃ ; NiMo/ γ -Al₂O₃+PtPd/ γ -Al₂O₃; hidrogenarea 2-metilnaftalinei și a dimetilnaftalinelor s-a experimentat pe catalizatorul care a dat rezultate mai bune în cazul hidrogenării naftalinei: PtPd/ γ -Al₂O₃. Cercetările experimentale s-au desfășurat în condițiile de temperatură de la 200 °C până la 350 °C, presiuni cuprinse în intervalul 20 - 80 atm și viteze volumare de 1 h⁻¹ - 6 h⁻¹, pentru următoarele amestecuri:

- naftalină + n-hexan (cu concentrațiile 3 %, 5 % masă naftalină) ,
- 2-metilnaftalină + n-hexan (cu concentrația 3 % masă metilnaftalină),
- dimetilnaftalină + n-hexan (cu concentrația 1 % masă dimetilnaftalină),
- naftalina + 2,2,4-trimetilpentan (cu concentrația 3 % masă naftalină).

3.1.1. Materii prime

Naftalina a fost de proveniență Lach-Ner, puritate 99 %; 2-metilnaftalina: Aldrich, puritate 97 %, dimetilnaftalina: TCI, sub forma unui amestec de izomeri (1,6-dimetilnaftalină: 29,75 %, 2,6-dimetilnaftalină: 27,37 %, 1,2-dimetilnaftalină + 2,7-dimetilnaftalină + 1,4-dimetilnaftalină + 2,3-dimetilnaftalină: 43,07 %).

3.1.2. Instalația de hidrogenare

Programul experimental de hidrogenare catalitică s-a realizat în sistem continuu și echicurent, într-un reactor metalic, cu catalizator în strat fix, cu circulație descendentă a reactanților.

3.1.3. Metoda de analiză

Materia primă supusă hidrogenării și amestecul de reacție s-au analizat prin cromatografie de gaze cuplată cu un spectrometru de masă, pe un sistem GC-MS CP-3800 Triple Quad Agilent Technologies.

3.1.4. Prelucrarea datelor

Pe baza analizelor cromatografice, s-au calculat conversiile hidrocarburilor aromatice (X) supuse hidrogenării și randamentele în producții rezultați, utilizându-se următoarele formule:

$$X = \frac{\text{cantitate de materie primă total transformată}}{\text{cantitate materie primă introdusă}} \times 100$$

$$\eta_i = \frac{\text{cantitate de materie primă transformată în produsul } i}{\text{cantitate de materie primă introdusă}} \times 100$$

Producții de reacție decelați în procesul de hidrogenare, sunt prezentați în tabelul 3.1:

Tabelul 3.1 Producții de reacție identificați în procesul de hidrogenare

Materie primă supusă hidrogenării/Producții de reacție identificați		
Naftalină	2-metilnaftalină	Dimetilnaftalină (amestec de izomeri)
tetralină	2-metiltetralină	2,7-dimetiltetralină
cis-decalină	1-metiltetralină	2,6-dimetiltetralină
trans-decalină	propilbenzen	2,3-dimetiltetralină
etilbenzen	1-etil-2-metilbenzen	1,2-dimetiltetralină
6-metiltetralina	2-metiltetralină	1,4-dimetiltetralină
5-metiltetralina	2-metil-trans-decalină	1,6-dimetiltetralină
1-metilnaftalina	2-metil-cis-decalină	2,7-dimetildecalină
5-etiltetralina	1-metil-trans-decalină	2,6-dimetildecalină
2-etilnaftalina	1-metil-cis-decalină	2,3-dimetildecalină
2-izopropilnaftalina		1,2-dimetildecalină
2-metil-1-propilnaftalina		1,4-dimetildecalină
		1,6-dimetildecalină

3.2. Rezultate experimentale obținute la hidrogenarea naftalinei

3.2.1 Catalizatorul NiCoMoRe/ γ -Al₂O₃

Din cercetarea bibliografică rezultă că acest catalizator nu a mai fost studiat anterior la hidrogenarea hidrocarburilor aromatice biciclice cu nuclee condensate, rezultatele obținute în cadrul prezentei teze fiind deja publicate [140]. Catalizatorul NiCoMoRe/ γ -Al₂O₃ conține pe lângă substanța

activă de bază-Ni și un amestec de metale (Co,Mo, Re), a căror prezență ar putea să crească activitatea și selectivitatea catalizatorului în reacția de hidrogenare a hidrocarburilor aromatice polinucleare. În alegerea acestor metale, s-a avut în vedere faptul că molibdenul și cobaltul sunt componentele active de bază pentru catalizatorii de hidrofinare, utilizați la hidrogenoliza compușilor cu sulf, azot, oxigen, prezenți în fracțiunile petroliere; astfel, catalizatorul pe bază de CoMo, pe diferite suporturi și cu raport Co/Mo diferit de cel utilizat de noi, a fost investigat în lucrările /58, 88, 134, 141 - 144, 145, 146/, inclusiv pentru studiul altor procese catalitice. Reniul ar putea să contribuie și el la creșterea performanțelor catalitice și datorită influenței favorabile asupra acidității totale a catalizatorului. Hidrogenarea naftalinei a fost studiată în intervalul de temperatură 280 - 350 °C, presiune 60 - 80 atm, viteza volumară 1,5 - 6 h⁻¹ și raport molar hidrogen/naftalină egal cu 10/1. Producții de hidrogenare rezultați în aceste condiții au fost tetralina, cis-decalina și trans-decalina.

3.2.1.1. Influența temperaturii

În fig. 3.5 este prezentată variația conversiei naftalinei cu temperatura de reacție, pentru trei valori ale vitezei volumare (1,5 h⁻¹; 3 h⁻¹; 6 h⁻¹) și presiune constantă (60 atm); se poate observa că variația conversiei naftalinei cu temperatura decurge după o curbă cu maxim pentru toate cele trei valori ale vitezei volumare studiate. Valorile conversiei naftalinei, pe domeniul de temperatură investigat, au fost considerabil mai mari pentru viteza volumară de 1,5 h⁻¹ (98 %), comparativ cu cele obținute pentru viteze volumare mai mari. Pe intervalul de temperatură 300 – 350 °C, se constată o pantă de variație relativ mică (de la 98,69 % la 95,82 % pentru viteză volumară de 1,5 h⁻¹ și presiunea de 60 atm și de la 78,36 % la 73,58 % pentru viteză volumară de 6 h⁻¹ și presiunea de 60 atm). Maximul curbelor de variație a conversiei cu temperatura se înregistrează la aproximativ aceeași temperatură de reacție (300 °C). Se remarcă de asemenea că influența temperaturii asupra conversiei naftalinei este mai mică la viteză volumară mai mică (1,5 h⁻¹), datorită severității de reacție suficient de mari asigurate de creșterea timpului de staționare a naftalinei în reactor. Tendința de scădere a conversiei naftalinei la temperaturi mai mari de 300 °C se poate datora intensificării reacțiilor inverse de dehidrogenare în condițiile de reacție studiate.

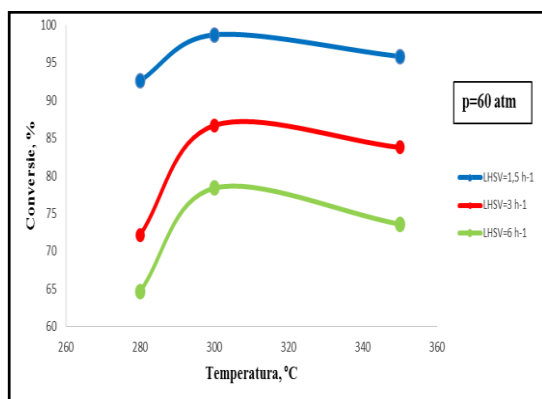


Fig. 3.5 Variația conversiei naftalinei cu temperatura și viteza volumară, pe catalizatorul NiCoMoRe/γ-Al₂O₃

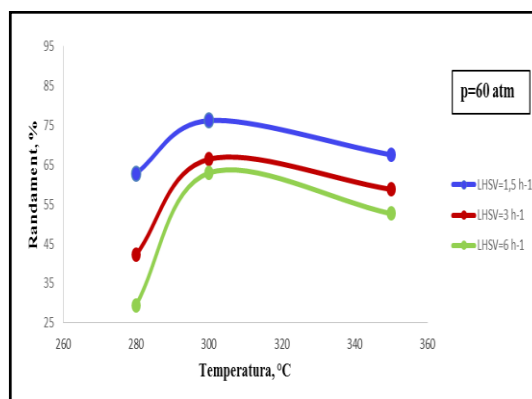


Fig. 3.6 Variația randamentului în tetralină cu temperatura și viteza volumară, pe catalizatorul NiCoMoRe/γ-Al₂O₃

Reacția de hidrogenare a naftalinei pe catalizatorul NiCoMoRe/γ-Al₂O₃ decurge cu formare preponderent de tetralină. Influența temperaturii asupra randamentului în tetralină pe acest catalizator este prezentată în

fig. 3.6. Se observă că pentru cele trei valori ale vitezei volumare studiate, randamentul în tetralină cu temperatura variază după curbe care prezintă de asemenea un maxim la 300 °C. Astfel, pentru viteză volumară de 3h⁻¹, acesta crește cu o pantă relativ mare pe intervalul 280 - 300 °C, de la 42,26 % la 68,44 %, iar în intervalul 300 – 350 °C, randamentul descrește de la 68,44 % la 58,48 % după o pantă de variație mai mică, descreștere care este în concordanță și cu modul de variație a conversiei cu temperatura. Temperatura de 300 °C ar putea fi valoarea la care se intensifică reacțiile inverse de dehidrogenare, dar efectul temperaturii asupra acestor reacții de dehidrogenare a tetralinei trebuie coroborat și cu transformarea tetralinei prin hidrogenare în decaline. Astfel, randamentul în trans-decalină scade mai întâi ușor (cca. 1%) în intervalul 200 – 300 °C, după care randamentul în trans-decalină crește pronunțat în intervalul 300 – 350 °C (fig. 3.7). Valoarea cea mai mare a randamentului în trans-decalină se remarcă pentru temperatura de 350 °C și viteză volumară de 1,5 h⁻¹, parametri la care randamentul în trans-decalină este de aproximativ 20 %. Creșterea vitezei volumare de la 1,5 h⁻¹ la 6 h⁻¹ are ca efect micșorarea randamentului în trans-decalină de la cca. 20 % la aproximativ 14 %. Randamentul în cis-decalină înregistrează o creștere pe tot intervalul de temperatură studiat (fig. 3.8); pentru toate valorile vitezei volumare studiate, în intervalul de temperatură 280 - 300 °C, creșterea decurge după o pantă mai mare decât în intervalul 300 - 350 °C. Valoarea mai mică a randamentului în cis-decalină față de cel în trans-decalină se datorează stabilității termodinamice mai mari a trans-decalinei precum și funcției acide a catalizatorului care poate să favorizeze transformarea unei fracțiuni din izomerul cis în izomerul trans. Se observă că randamentul în trans-decalină are valori de aproximativ trei ori mai mari decât randamentul în cis-decalină.

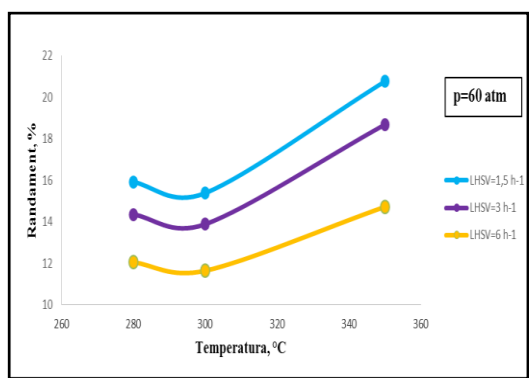


Fig.3.7 Randamentul în trans-decalină, funcție de temperatură și viteză volumară, pe catalizatorul NiCoMoRe/ γ -Al₂O₃

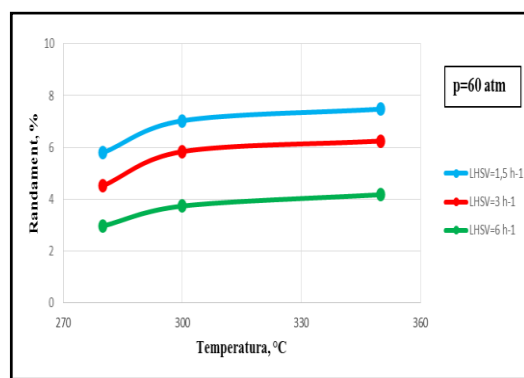


Fig. 3.8 Randamentul în cis-decalină, funcție de temperatură și viteză volumară, pe catalizatorul NiCoMoRe/ γ -Al₂O₃

Ambii izomeri, cis și trans - decalină, se formează la hidrogenarea tetralinei care rezultă în prima etapă. Formarea cis - decalinei poate fi explicată prin adiția atomilor de hidrogen pe aceeași parte a planului (adiție *sin*) care este favorizată steric [147]. Izomerul trans se poate forma la hidrogenarea tetralinei [121], având 1,9-octalina ca intermediar olefinic, formată în timpul hidrogenării tetralinei sau ca produs de dehidrogenare al cis-decalinei. Trans - decalina, mai stabilă termodinamic, se poate forma deci, atât prin hidrogenarea directă a tetralinei cât și prin izomerizarea cis-decalinei.

3.2.1.2. Influența presiunii

Variația conversiei naftalinei la 60 atm și 80 atm, la temperatura de 300 °C, viteză volumară de 1,5 h⁻¹, 3 h⁻¹ și 6 h⁻¹, raport molar hidrogen/naftalină 10/1, este redată în fig. 3.9. Se observă o valoare mare a conversiei naftalinei, de cca. 98 %, la presiunea de 60 atm, pentru un timp de staționare mai mare a reactanților (viteză volumară de 1,5 h⁻¹). Se poate constata de asemenea, scăderea conversiei naftalinei cu creșterea presiunii în reactor, pe intervalul de presiune 60 - 80 atm; spre exemplu la 300 °C și viteză volumară de 1,5 h⁻¹, conversia scade de la 98,69 % la 95,08 % la creșterea presiunii de la 60 la 80 atm. Scăderea conversiei cu creșterea presiunii este mai pronunțată la viteze volumare mai mari: pentru viteză volumară de 6 h⁻¹, conversia scade de la 78,36 % pentru presiune de 60 atm, la 69,57 %, pentru presiunea de 80 atm.

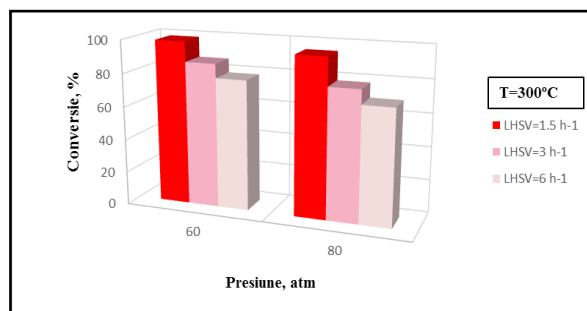


Fig. 3.9. Variația conversiei naftalinei, cu presiunea și viteza volumară, pe catalizatorul NiCoMoRe/ γ -Al₂O₃

În figurile 3.10 - 3.11 este prezentată variația randamentelor în tetralină, cis-decalină și trans-decalină cu presiunea, la temperatura de 300 °C și viteze volumare cuprinse între 1,5 și 6 h⁻¹, obținute în reacția de hidrogenare a naftalinei pe același catalizator. Se observă că o valoare crescută a presiunii determină scăderea randamentului în tetralină, scădere mai evidentă la valori mici ale vitezei volumare. De asemenea, dublarea vitezei volumare de la 1,5 h⁻¹ la 3 h⁻¹ nu influențează semnificativ randamentul în tetralină, în special la valori mai mari ale presiunii. De exemplu, la viteza volumară de 3 h⁻¹, randamentul în tetralină scade de la valoarea 66,44 % la 60 atm, la 62,96 % la 80 atm. Probabil creșterea vitezei volumare și implicit a vitezei liniare a favorizat reducerea grosimii stratului limită și implicit a frânărilor difuzionale externe. Randamentul în trans-decalină și cis-decalină înregistrează o scădere cu creșterea presiunii, de la 11,65 % pentru 60 atm la 3,74 % pentru 80 atm în cazul trans-decalinei, și de la 3,45 % pentru 60 atm, la 1,27 % pentru 80 atm, în cazul izomerului cis la temperatura de 300 °C și viteza volumară 6 h⁻¹ (fig. 3.11). Scăderea randamentului în (cis+trans)-decalină cu creșterea presiunii (de la 60 atm la 80 atm) se datorează probabil frânărilor difuzionale generate și de apariția fazei lichide la 80 atm, și este mai evidentă la izomerul trans.

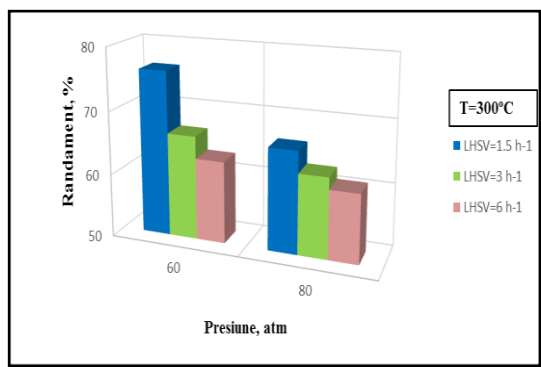


Fig. 3.10 Randamentul în tetralină, funcție de presiune, pe catalizatorul NiCoMoRe/ γ -Al₂O₃

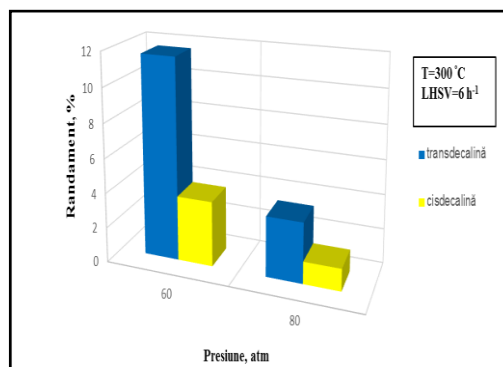


Fig. 3.11 Randamentul în trans-decalină și cis-decalină funcție de presiune, pe catalizatorul NiCoMoRe/ γ -Al₂O₃

Creșterea presiunii la 80 atm contribuie la o mai bună adsorbție a reactanților la suprafața catalizatorului, dar totodată favorizează reacțiile de policondensare a naftalinei cu formare de precursori ai cocsului, care se pot depune pe centrii activi ai catalizatorului. Rezultatele experimentale confirmă faptul că, la acest nivel al presiunii (80 atm), viteza reacției de hidrogenare a naftalinei și randamentele produșilor de reacție sunt influențate negativ, comparativ cu presiuni mai joase, probabil datorită depunerilor de cocs pe catalizator. Deși la 80 atm scad randamentele în ambii izomeri cis și trans-decalină, remarcăm faptul că și la presiune mai mare, randamentul în trans-decalină este mai mare decât pentru cis-decalină.

3.2.1.4. Influența cobaltului și molibdenului asupra hidrogenării naftalinei

În studiul hidrogenării catalitice a naftalinei s-a verificat și comportamentul Co și Mo, componente catalitice ale sistemului tetrametalic din catalizatorul NiCoMoRe/ γ -Al₂O₃. În acest scop s-a investigat influența catalizatorului CoMo/ γ -Al₂O₃, preparat în cadrul tezei, asupra hidrogenării naftalinei la diferite viteze volumare, la temperatura de 370 °C, presiunea de 60 atm, și raport molar hidrogen/naftalină 10/1. Produșii de reacție obținuți la hidrogenarea naftalinei pe catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃ sunt: tetralina, trans-decalina, cis-decalina, etilbenzen. Izomerul cis-decalină s-a obținut în concentrație foarte mică, care permite doar identificarea calitativă a acestuia. Variația conversiei naftalinei cu viteza volumară pe catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃ este redată în fig. 3.17. Se remarcă faptul că deși acest catalizator bimetalic este activ în reacția de hidrogenare a naftalinei, el totuși are o influență mai mică asupra conversiei comparativ cu catalizatorul NiCoMoRe/ γ -Al₂O₃: pentru aceeași viteză volumară (1,5 h⁻¹), conversia naftalinei este de 90,18 % la temperatura de 370 °C pe catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃, în timp ce în prezența catalizatorului NiCoMoRe/ γ -Al₂O₃, se înregistrează o conversie aproape totală (98,69 %), la temperatură mult mai joasă, 300 °C. În figurile 3.18 - 3.20 sunt prezentate variațiile randamentelor în produși de reacție în funcție de viteza volumară.

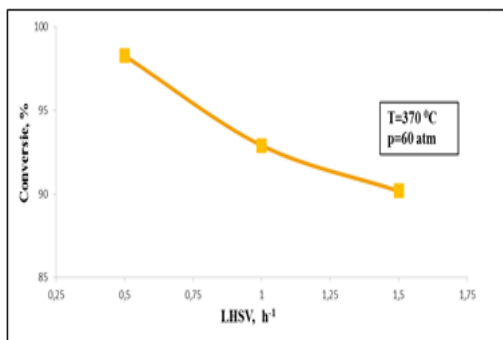


Fig. 3.17 Variația conversiei naftalinei pe catalizatorul CoMo/γ-Al₂O₃

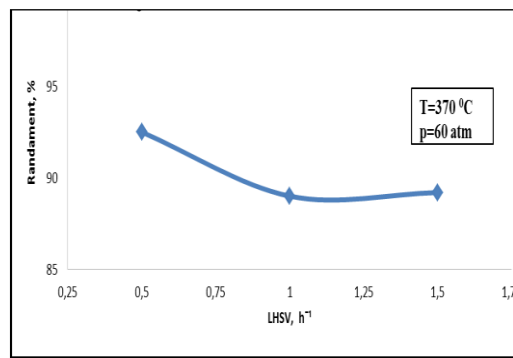


Fig. 3.18 Variația randamentului în tetralină pe catalizatorul CoMo/γ-Al₂O₃

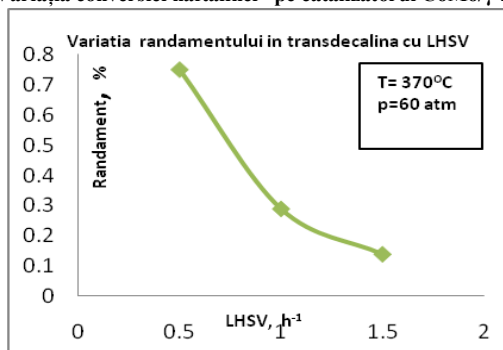


Fig. 3.19. Variația randamentului în trans-decalină pe catalizatorul CoMo/γ-Al₂O₃

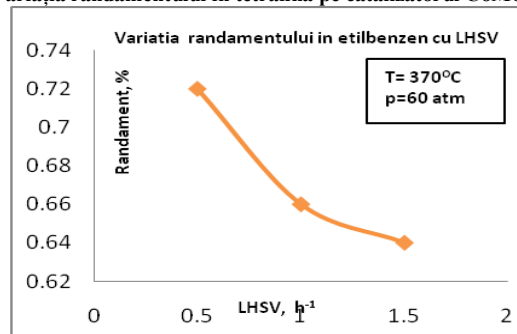


Fig. 3.20 Variația randamentului în etilbenzen pe catalizatorul CoMo/γ-Al₂O₃

Randamentele în etilbenzen și trans-decalină scad odată cu creșterea vitezei volumare, dar valorile acestor randamente sunt totuși foarte mici. Astfel randamentul în etilbenzen scade de la 0,72 % pentru o viteză volumară de 0,5 h⁻¹ la 0,64 % pentru viteza volumară de 1,5 h⁻¹, iar randamentul în trans-decalină scade de la 0,75 % pentru viteza volumară de 0,5 h⁻¹ la numai 0,14 % pentru o viteză volumară de 1,5 h⁻¹. Prezența în concentrații mici a etilbenzenului în amestecul de reacție evidențiază că în condițiile testate la hidrogenarea naftalinei pe catalizatorul CoMo/γ-Al₂O₃, au loc și reacții de hidrocracare; procesul poate fi favorizat și de aciditatea mare a acestui catalizator, pentru care se înregistrează practic cea mai mare valoare a acidității totale.

3.2.2. Catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃

Utilizarea metalelor nobile la hidrogenarea hidrocarburilor aromatice este avantajoasă deoarece astfel de catalizatori sunt activi la temperaturi relativ scăzute și de asemenea pot minimiza limitările termodinamice specifice reacțiilor exoterme, desfășurate în condiții de temperatură ridicată. Dezavantajul principal al catalizatorilor pe bază de metale nobile este toleranța scăzută la sulf /148/ precum și costul mai ridicat. S-a avut în vedere testarea unui catalizator cu funcție predominant hidrogenantă, al cărui suport (γ-Al₂O₃) să fie suficient de acid pentru a putea modifica particulele metalice (Pt), astfel încât deficiența de electroni a acestora să defavorizeze formarea legăturilor metal-S, în cazul prezenței concentrațiilor mici de compuși cu sulf în fracțiunile petroliere. Prezența celui de-al doilea metal, paladiul, are rolul de a crește activitatea catalizatorului și a dovedit, de asemenea, o influență pozitivă față de rezistența la sulf, acest lucru fiind atribuit și unor schimbări ale proprietăților electronice /55, 149 - 152/. Hidrogenarea naftalinei s-a realizat la temperaturi cuprinse între 230 și 270 °C, presiuni de 30 - 60 atm și viteză volumară 1,5 - 6 h⁻¹, raport molar hidrogen/naftalină 10:1. Producții de reacție detectați prin

analiza GC-MS au fost: tetralina, trans-decalina și cis-decalina. Rezultatele obținute au fost publicate în lucrarea /157/.

3.2.2.1. Influența temperaturii

Domeniul de temperatură care a prezentat interes pentru acest catalizator, coroborat și cu ceilalți parametri de reacție, a fost limitat la valoarea de 270 °C, deoarece la acest nivel de temperatură conversia naftalinei este foarte ridicată (peste 95 %). Conversia naftalinei la presiunea de 30 atm și viteza volumară de 3 h⁻¹ crește continuu pe tot intervalul de temperatură investigat (230 și 270 °C), influența temperaturii fiind mai pronunțată la temperatură mai joasă (fig. 3.22). Aceasta poate sugera faptul că pentru acest catalizator, reacția inversă de dehidrogenare cu formare de naftalină începe să devină importantă la temperaturi mai mari de 250 °C.

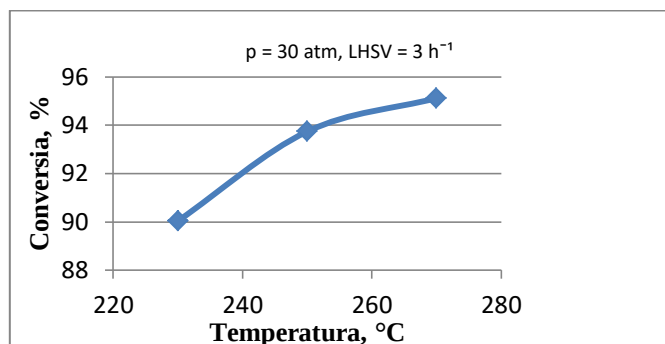


Fig. 3.22 Variația conversiei naftalinei cu temperatura, pe catalizatorul PtPd/ γ -Al₂O₃

Variația randamentului în tetralină cu temperatura a fost investigată pentru diferite condiții de reacție. Valorile cele mai reprezentative s-au obținut pentru valori mai mici ale presiunii (30 atm), pe intervalul de temperatură studiat și sunt prezentate în figura 3.24. Creșterea temperaturii determină creșterea ușoară a randamentului în tetralină pe domeniul de temperatură experimentat. Astfel, la temperatura de 230 °C, randamentul în tetralină este 49 % și crește cu mărirea temperaturii până la cca. 51 % la 270 °C (fig.3.24). În fig. 3.26 sunt prezentate variațiile randamentelor trans și cis-decalinei cu temperatura de reacție, la hidrogenarea naftalinei la presiunea de 30 atm, pentru viteza volumară 3 h⁻¹. Se poate observa că trans-decalină se obține în proporție mai mare comparativ cu izomerul cis: randamentul în trans-decalină este de aprox. 35 % în timp ce randamentul în izomerul cis este de numai 10 %, pentru temperatura de 250 °C (fig. 3.26). Randamentele pentru cei doi izomeri ai decalinei cresc cu creșterea temperaturii în intervalul 230 – 250 °C, dar mai mult pentru trans, în timp ce la temperaturi mai mari de 250 °C randamentele celor doi izomeri nu sunt influențate semnificativ.

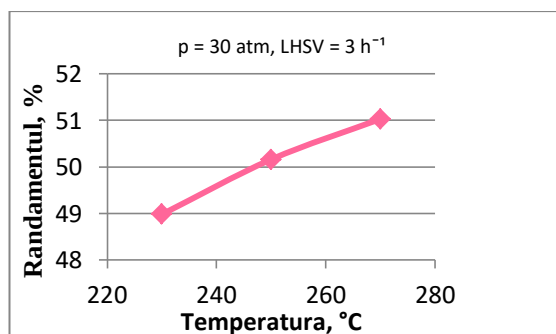


Fig. 3.24 Randamentul în tetralină, funcție de temperatură pe catalizatorul PtPd/ γ -Al₂O₃

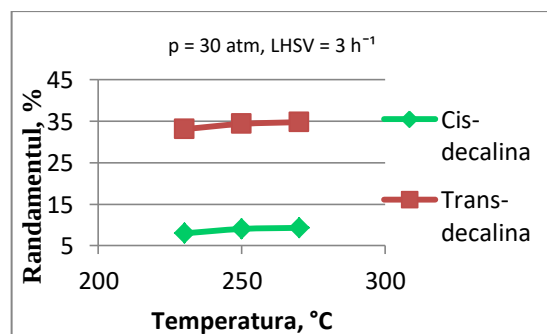


Fig. 3.26. Randamentul în trans/cis-decalină, funcție de temperatură, pe catalizatorul PtPd/ γ -Al₂O₃

3.2.2.2. Influența presiunii

Creșterea conversiei cu creșterea presiunii este datorată faptului că presiunea ridicată influențează puternic și pozitiv reacțiile de hidrogenare și negativ reacțiile de izomerizare și cracare, ceea ce este în acord cu alte studii din literatură [153]. Variația conversiei naftalinei cu presiunea în reacția de hidrogenare, la temperatura de 250 °C și viteza volumară 6 h⁻¹, este redată în fig. 3.28. Creșterea presiunii pe intervalul 30 - 50 atm determină creșterea conversiei naftalinei, de la 89,72 % la 30 atm, la 95, 59 % la 50 atm. Această creștere a conversiei de aproximativ 6 %, la creșterea presiunii de la 30 la 50 atm, se datorează adsorbției mai bune a naftalinei și hidrogenului în centrii activi ai catalizatorului.

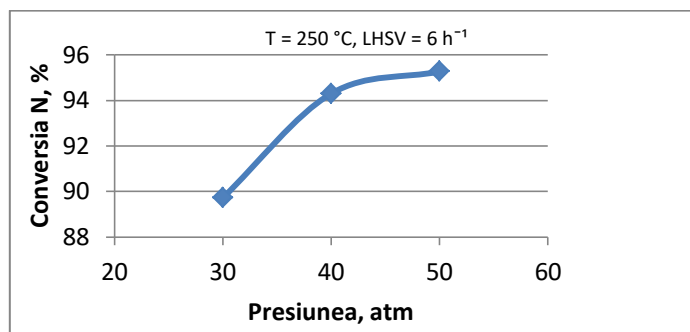


Fig. 3.28. Variația conversiei naftalinei cu presiunea, pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃

În fig. 3.29 este reprezentată influența presiunii asupra randamentului în tetralină la temperatura de 250 °C și viteză volumară de 6 h⁻¹. Randamentul în tetralină crește pronunțat în domeniul de presiune 30 – 40 atm, dar mărirea presiunii de la 40 la 50 atm are ca efect o scădere relativ mică a randamentului tetralinei (de la cca. 54 % la 53 %). Variațiile randamentelor izomerilor cis și trans ai decalinei în funcție de presiune sunt prezentate în fig. 3.30 și se observă că pe tot domeniul de presiune investigat se obține preferențial izomerul trans. La 250 °C și viteză volumară de 6 h⁻¹, randamentul în trans-decalină crește de la aproximativ 26 % la 33 %, pentru o creștere a presiunii de la 30 atm la 50 atm. Randamentul în cis-decalină scade cu creșterea presiunii, de la 10,57 % la presiunea de 30 atm, la 8,44 % la 50 atm. Valorile mici ale randamentului în cis-decalină față de trans-decalină se datorează, probabil și în acest caz, stabilității termodinamice mai ridicate a trans-decalinei, precum și reacției de izomerizare a cis-decalinei în trans-decalină, reacție favorizată și de funcția acidă a catalizatorului.

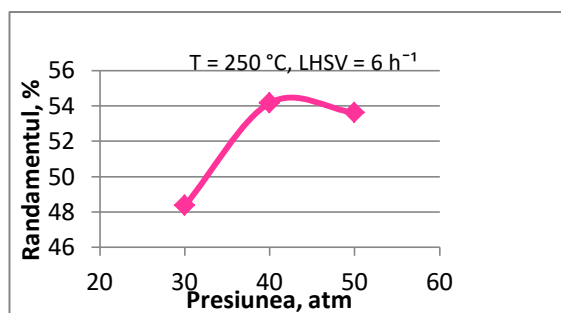


Fig. 3.29. Variația randamentului în tetralină cu presiunea, pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃

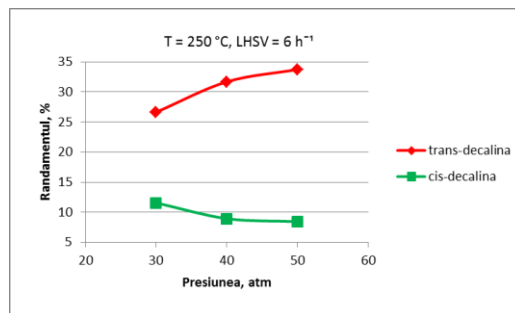


Fig. 3.30. Variația randamentului în cis/trans decalină cu presiunea, pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃

3.2.2.3. Influența vitezei volumare

Așa cum era de așteptat, creșterea vitezei volumare a materiei prime duce la scăderea conversiei naftalinei pentru domeniul de temperatură și presiune studiat. În fig. 3.31 este ilustrată influența vitezei volumare

asupra conversiei naftalinei, la 30 atm, 250 °C și raport molar hidrogen/naftalină 10/1. Pentru viteze volumare de până la 3 h⁻¹, conversia scade cu o pantă relativ mică, de la aproximativ 94 % la 93 %. Panta se accentuează la valori ale vitezei volumare de 3 - 6 h⁻¹ iar conversia naftalinei scade, având valoarea de 89,72 % la viteza volumară de 6 h⁻¹.

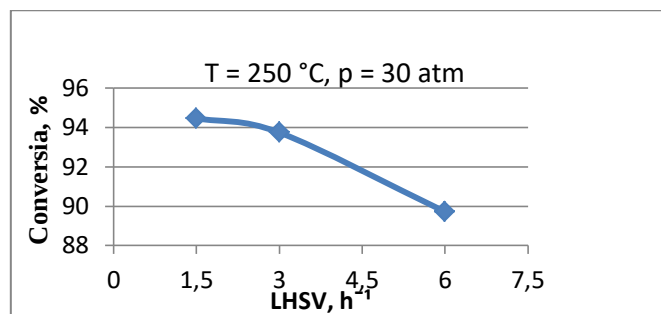


Fig. 3.31. Variația conversiei naftalinei cu viteza volumară, pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃

Variația randamentului în tetralină cu viteza volumară la 30 atm, 250 °C și raport molar hidrogen/naftalină de 10/1 este prezentată în fig. 3.33. Se observă o scădere a randamentului cu o pantă relativ constantă, fapt care sugerează că la reducerea timpului de staționare în reactor, se diminuează ponderea reacției de hidrogenare a tetralinei.

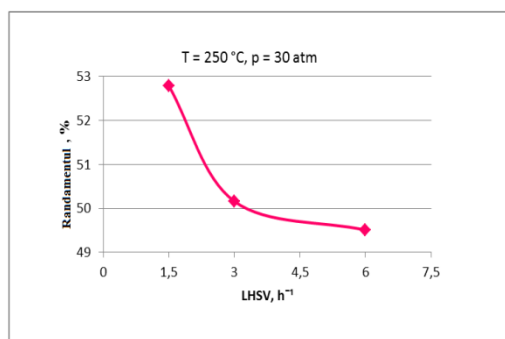


Fig. 3.33. Variația randamentului în tetralină cu viteza volumară, pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃

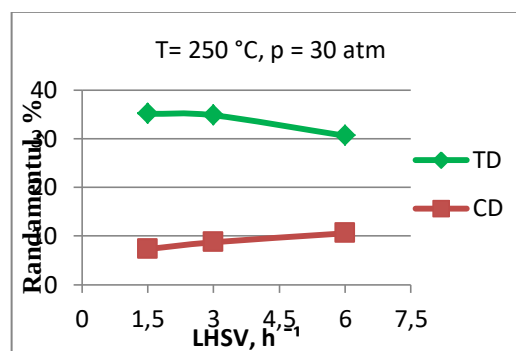


Fig. 3.35. Variația randamentului în trans/cis-decalină cu viteza volumară, pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃

Randamentul în produși total hidrogenați este mai mic comparativ cu randamentul tetralinei, în special la viteze volumare mari ale materiei prime (6 h⁻¹), fig. 3.35. Se observă că randamentele trans și cis-decalinei sunt influențate de variația vitezei volumare; astfel, randamentul în trans-decalină scade de la aproximativ 35 % pentru presiunea de 30 atm și LHSV 1,5 h⁻¹ la cca. 30 % pentru viteza volumară 6 h⁻¹. Randamentul în cis-decalină crește după o pantă mai mică, de la aproximativ 7,32 % la 10,57 %. Raportul molar între izomerii cis și trans decalină se modifică cu creșterea vitezei volumare: la 1,5 h⁻¹ acesta este 1:5, însă la viteza volumară 6 h⁻¹, raportul devine aproximativ 1:3. Se evidențiază astfel că reacția de izomerizare a cis-decalinei în izomerul trans, se intensifică la creșterea timpului de staționare în reactor (randamentul trans decalinei este de aproximativ 35 % în timp ce randamentul cis-decalinei este de numai 7 %, la temperatura de 250 °C, presiunea de 30 atm și viteză volumară 1,5 h⁻¹). Randamentul în decaline obținut la hidrogenarea naftalinei pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃ este semnificativ mai mare (15 % - 45 %) comparativ cu cel obținut pe catalizatorul NiCoMoRe/γ-Al₂O₃ (15 % - 20 %), fapt care dovedește capacitatea mult mai ridicată a componentelor Pt și Pd de a activa

reacția de hidrogenare totală a naftalinei, deci implicit hidrogenarea tetralinei, mai stabilă termodinamic decât naftalina și comparabilă ca stabilitate cu benzenul.

3.2.2.4. Studiul influenței catalizatorului $PtPd/\gamma-Al_2O_3$ parțial dezactivat la hidrogenarea naftalinei

Compușii cu sulf prezenți în fracțiunile petroliere dezactivează catalizatorii de hidrogenare a hidrocarburilor aromatice [154]. Catalizatorii utilizați la hidrogenarea hidrocarburilor aromatice polinucleare sunt de asemenea dezactivați ca urmare a depunerii de cocs, care se formează prin intermediul acestor hidrocarburi aromatice. În acest scop, în cadrul studiilor experimentale, catalizatorul $PtPd/\gamma-Al_2O_3$ a fost menținut în contact cu hidrogen și dimetildisulfură dizolvată în hexan (1 % gr), pe o durată de 120 de ore, la temperatura de 300 °C, presiunea 60 de atm și viteză volumară 1,5 h⁻¹. După acest timp, catalizatorul a fost utilizat la studiul procesului de hidrogenare a naftalinei, în vederea evaluării performanțelor sale, la temperaturi cuprinse între 280 și 350 °C, presiunea 40 - 60 atm, viteze volumare 1,5 - 6 h⁻¹ și raport molar H₂/naftalină egal cu 10/1.

Activitatea catalizatorului $PtPd/\gamma-Al_2O_3$ parțial dezactivat în reacția de hidrogenare a naftalinei a fost mai mică comparativ cu catalizatorul proaspăt. Astfel, din examinarea variației conversiei cu temperatura (fig. 3.38) se constată că pe intervalul 280 - 310 °C, conversia naftalinei are valori mult mai mici (10 – 30 %), comparativ cu catalizatorul proaspăt, pentru care conversia naftalinei are valori mai mari (peste 90 %), deși temperatura a fost mai scăzută în prezența catalizatorului proaspăt (230 - 270 °C). Randamentul în tetralină este proporțional mai mic la hidrogenarea naftalinei în prezență de catalizator parțial dezactivat (fig.3.39). O constatare importantă este faptul că în prezența catalizatorului uzat, randamentele în trans și cis decalină sunt mult mai mici (fig. 3.40) comparativ cu catalizatorul proaspăt (fig. 3.26). Astfel, la temperatura de 280 °C (fig. 3.40), se formează cis și trans-decalină cu randamente mai mici de 1 %; la temperaturi mai mari (310 °C), randamentele în decaline cresc doar până la 3,5 %. Trans-decalina se obține în proporție mai mare decât cis-decalina, raportul molar cis: trans decalină fiind de aproximativ 1: 2. Catalizatorul uzat favorizează deci mult mai puțin hidrogenarea tetralinei, el având influență mai importantă asupra hidrogenării parțiale a naftalinei, care este mai reactivă comparativ cu tetralina.

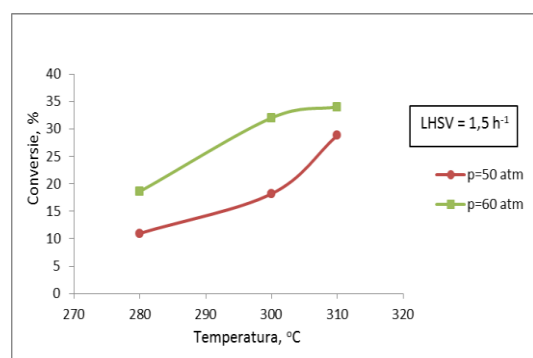


Fig. 3.38. Variația conversiei naftalinei cu temperatura, pe catalizatorul parțial dezactivat $PtPd/\gamma-Al_2O_3$

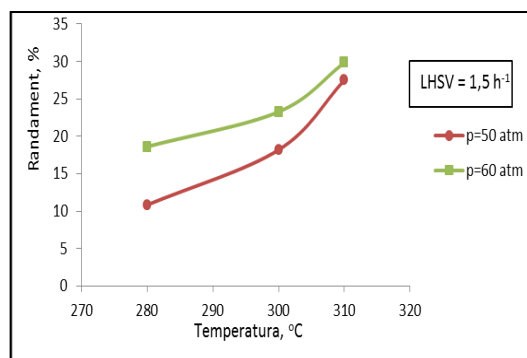


Fig. 3.39. Variația randamentului în tetralină cu temperatura, pe catalizatorul parțial dezactivat $PtPd/\gamma-Al_2O_3$

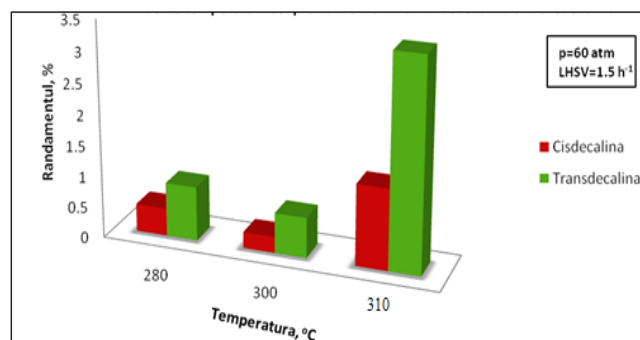


Fig. 3.40. Randamentele în trans-decalină și cis-decalină cu temperatura, pe catalizatorul parțial dezactivat PtPd/γ-Al₂O₃

În fig. 3.41 este ilustrată influența vitezei volumare asupra conversiei naftalinei pe catalizatorul parțial dezactivat PtPd/γ-Al₂O₃, la 40 atm, 260 °C și raport molar hidrogen/naftalină de 10/1. Comparativ cu domeniul de variație al conversiei naftalinei în condiții similare de reacție, pe catalizatorul proaspăt (fig. 3.32), unde conversia este aproape totală (peste 95 %), în cazul catalizatorului uzat (fig. 3.41) conversia obținută în același domeniu de viteză volumară (1,5 – 6 h⁻¹) are valori mult mai mici și scade puternic odată cu creșterea vitezei volumare (de la 19,1 % la 2,84 %). Randamentul în tetralină scade continuu cu creșterea vitezei volumare pentru catalizatorul parțial dezactivat (fig. 3.42), iar valorile sunt de asemenea mai mici decât cele obținute pe catalizatorul proaspăt. În stare parțial dezactivată, catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃ favorizează practic doar hidrogenarea primului nucleu cu formare de tetralină (fig. 3.42); izomerii cis și trans-decalină nu au fost detectați în aceste condiții de reacție (260 °C; 1,5 – 6 h⁻¹; 40 atm).

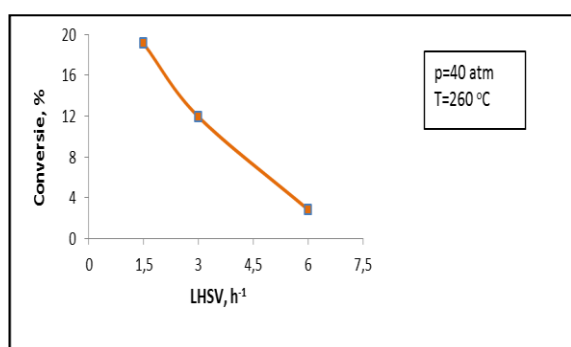


Fig. 3.41. Variația conversiei naftalinei cu viteza volumară, pe catalizatorul parțial dezactivat PtPd/γ-Al₂O₃

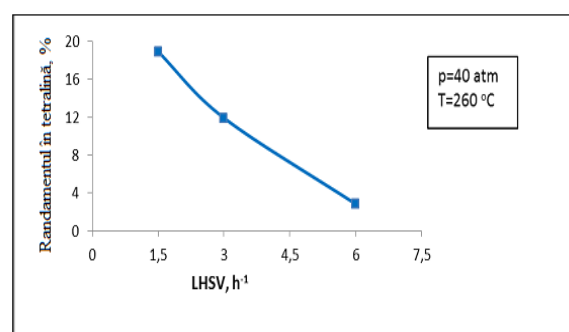


Fig. 3.42. Variația randamentului în tetralină cu viteza volumară, pe catalizatorul parțial dezactivat PtPd/γ-Al₂O₃

3.2.3 Catalizatorul Ru/γ-Al₂O₃

Produsul de reacție principal la hidrogenarea naftalinei pe catalizatorul de Ru/γ-Al₂O₃ a fost tetralina, concentrațiile cis-decalinei și trans-decalinei în amestecul de reacție fiind foarte mici, pe domeniul de variație a parametrilor studiați.

3.2.3.1 Influența temperaturii

Conversia naftalinei crește cu creșterea temperaturii (fig. 3.44), de la valoarea 6,84 % la temperatura de 300 °C, la 20,15 % la 360 °C, la presiune de 60 atm, viteză volumară de 1,5 h⁻¹ și raport molar H₂/naftalină egal cu 10/1.

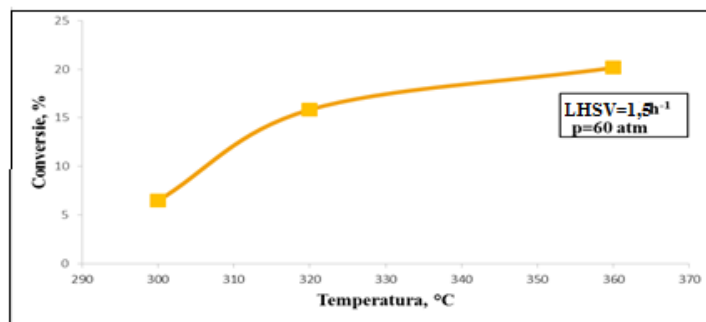


Fig. 3.44 Variația conversiei naftalinei cu temperatura, pe catalizatorul Ru / γ -Al₂O₃

Se remarcă deci conversiile mult mai mici obținute la hidrogenarea naftalinei pe acest catalizator, comparativ cu catalizatorii bimetalici studiați în cadrul tezei, fiind nevoie de temperatură mai ridicată (până la 360 °C) și timp de staționare în reactor relativ mare pentru a înregistra experimental conversii concludente. **Reacția de hidrogenare totală a naftalinei nu este practic favorizată în prezența catalizatorului Ru/ γ -Al₂O₃**, însă reacția, deși este selectivă la nivelul parametrilor studiați, nu este interesantă datorită conversiilor relativ mici.

3.2.4 Catalizatorul RuSn/Al-HMS+ γ -Al₂O₃

S-a urmărit influența adăosului unui alt metal (Sn), în condițiile în care catalizatorul pe bază de Ru nu a condus la conversii satisfăcătoare; în același timp, s-a modificat și suportul catalizatorului cu silice mezoporoasă. Rezultatele obținute au fost publicate în lucrarea /156/.

3.2.4.1 Influența temperaturii

Hidrogenarea naftalinei în prezența acestui catalizator s-a realizat la temperaturile de 300 - 360 °C, presiunea de 60 atm și viteză volumară 1 h⁻¹. Conversia naftalinei este relativ scăzută și în prezența catalizatorului RuSn/Al-HMS+ γ -Al₂O₃, dar în aceleași condiții de reacție (360 °C), acest catalizator bimetalic a condus la obținerea unor valori mai mari ale conversiei naftalinei (cca. 32 %), comparativ cu catalizatorul monometalic Ru/ γ -Al₂O₃ (15,76 %). Produsul principal de reacție este și în acest caz tetralina; nu s-a înregistrat practic formarea decalinei în condițiile studiate, dar amestecul de reacție conține cantități mici de produși de alchilare a naftalinei și tetralinei: 6-metiltetralina, 5-metiltetralina, 1-metilnaftalina, 5-etiltetralina, 2-etilnaftalina, 2-izopropilnaftalina, 2-metil-1-propilnaftalina.

Analiza comparativă a randamentului în tetralină la 60 atm, viteza volumară de 1 h⁻¹ și raport molar hidrogen/materie primă 10/1, pe catalizatorul RuSn/Al HMS- γ Al₂O₃ și pe catalizatorul 0,8%Ru/ γ -Al₂O₃, este prezentată în fig. 3.50. Se observă că la 300 °C, randamentul în tetralină pe catalizatorul Ru-Sn/Al HMS+ γ -Al₂O₃ este de aprox. 2,5 mai mare comparativ cu randamentul obținut la hidrogenarea naftalinei pe catalizatorul Ru/ γ -Al₂O₃; astfel, randamentul în tetralină are valoarea de 6,48 % pentru catalizatorul monometalic de Ru și de 16,41 % pentru catalizatorul bimetalic de Ru promotat cu Sn. În cazul în care procesul se desfășoară la 360 °C, randamentul atinge valori de 20,15 % pentru Ru și de 26,73 % pentru RuSn.

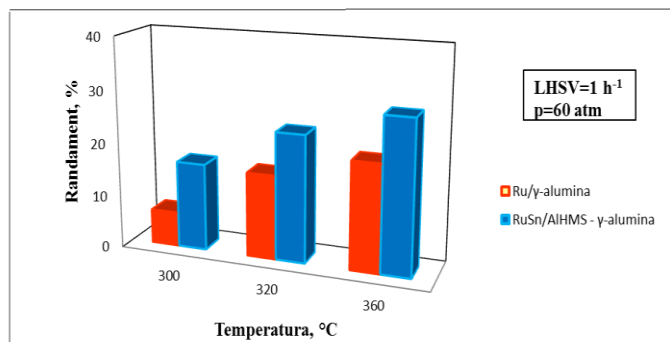


Fig. 3.50 Variația randamentului în tetralină cu temperatura, pe catalizatorul RuSn/Al HMS+ γ -Al₂O₃ și pe catalizatorul Ru/ γ -Al₂O₃

În figura 3.51 sunt prezentate randamentele tetralinei și ale derivaților alchilați ai tetralinei și naftalinei, la temperatura de 300 °C, presiunea de 60 atm, viteza volumară de 1 h⁻¹ și raport molar hidrogen/materie primă 10/1, pe catalizatorul RuSn/Al HMS+ γ -Al₂O₃. Se observă că randamentul în tetralină este de aproximativ două ori mai mare decât randamentul în derivați aromatici alchilați, obținuți la hidrogenarea naftalinei. Prezența în amestecul de reacție a celor două tipuri de derivați alchilați trebuie menționată, chiar dacă randamentele acestor produși sunt mici. Randamentul alchil naftalinelor este de aprox. două ori mai mare decât al alchil tetralinelor deoarece reactivitatea naftalinei în reacția de alchilare este mai mare decât a tetralinei. Apariția surprinzătoare a acestor compuși în procesul de hidrogenare a naftalinei s-ar putea datora unor reacții de hidrocracare și alchilare, simultane și concurente, favorizate de acest tip de catalizator.

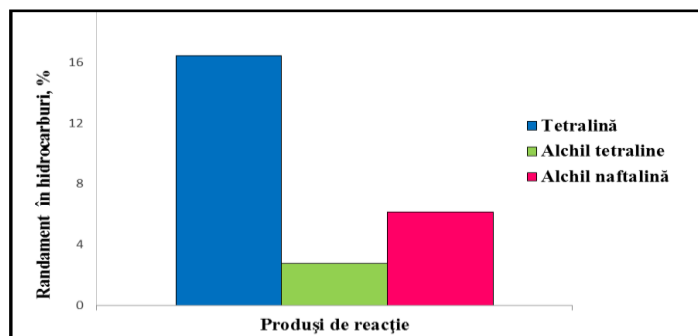


Fig. 3.51 Randamentul în tetralină și derivați aromatici pe catalizatorul RuSn/Al HMS+ γ -Al₂O₃

3.2.5 Catalizatorul în dublu strat NiMo/ γ -Al₂O₃+PtPd/ γ -Al₂O₃

Catalizatorul NiMo/ γ -Al₂O₃ este mai mult utilizat pentru hidrodesulfurarea fracțiunilor petroliere [2], în timp ce catalizatorul PtPd/ γ -Al₂O₃ este activ în reacția de hidrogenare a naftalinei. S-a studiat hidrogenarea naftalinei în prezența acestor doi catalizatori, dar în dublu strat, reducând la jumătate volumul fiecărui catalizator utilizat; sistemul catalitic bistrat s-a realizat prin adăugarea de volume egale ale celor doi catalizatori bimetalici, în zona centrală a reactorului, astfel încât materia primă și hidrogenul parcurg mai întâi stratul de NiMo/ γ -Al₂O₃ iar apoi fluxul care a parcurs primul strat vine în contact cu catalizatorul de PtPd/ γ -Al₂O₃. Hidrogenarea naftalinei s-a realizat la temperaturi cuprinse între 300 și 370 °C, presiuni de 60 - 80 atm și viteză volumară de 1,5, 3 și 6 h⁻¹, raport molar hidrogen/naftalină de

10/1. Producții de reacție obținute în reacția de hidrogenare a naftalinei identificați în GS-MS sunt: tetralina, trans-decalina și cis-decalina.

3.2.5.1 Influența temperaturii

Pe intervalul de temperatură 300 - 320 °C conversia naftalinei crește cu o pantă de variație mare (fig. 3.56), iar la valori ale temperaturii mai mari de 320 °C conversia nu se modifică semnificativ odată cu creșterea temperaturii; astfel, conversia la hidrogenarea naftalinei pe catalizatorul în dublu strat a variat de la aprox. 10 % la 300 °C la 95 % pentru temperatura 370 °C. Așadar creșterea temperaturii începând cu valoarea de 320 °C, compensează activitatea mai redusă la temperatură mai joasă a acestui sistem catalitic, înregistrându-se conversii de aprox. 95 % pe domeniul de temperatură 320 - 370 °C. Variațiile randamentelor în funcție de temperatură sunt prezentate în figurile 3.57–3.58.

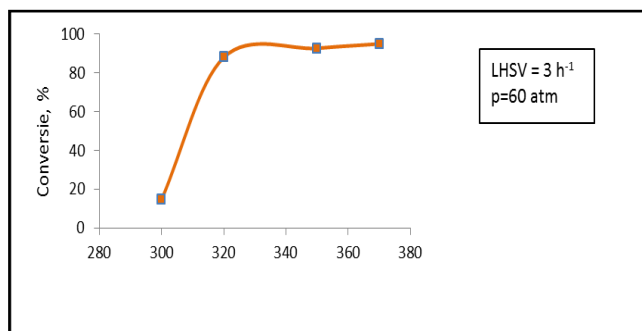


Fig. 3.56 Variația conversiei naftalinei cu temperatura, pe catalizatorul în dublu strat $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{PtPd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

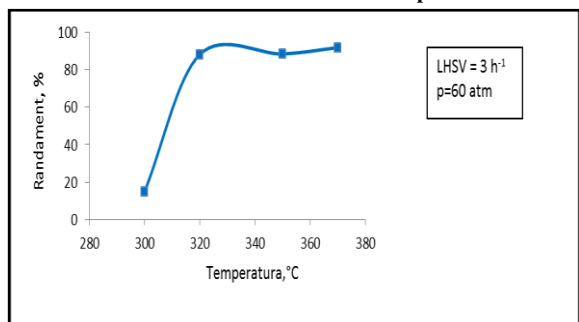


Fig. 3.57 Variația randamentului în tetralină cu temperatura, pe catalizatorul în dublu strat $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{PtPd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

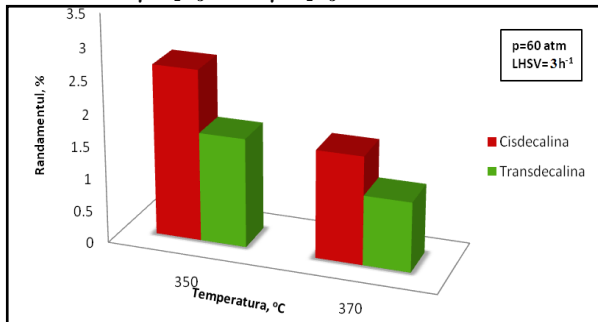


Fig. 3.58 Randamentul în cis/ trans-decalină în funcție de temperatură, pe catalizatorul în dublu strat $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{PtPd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Randamentul în tetralină crește cu o pantă mare de variație pe intervalul de temperatură 300 - 320 °C, de la 14,94 % la 87,97 %, asemănător cu variația conversiei naftalinei. Pentru valori ale temperaturii cuprinse între 320 și 370 °C, randamentul în tetralină scade ușor, de la 87,97 % la 320 °C până la valoarea de 82,04 % la 370 °C. Randamentele în cis și trans-decalină au valori mici, cu un maxim de 2,64 % în cazul cis-decalinei și 1,68 % pentru trans-decalină, la temperatura de 350 °C (fig. 3.58) și scad la aproximativ jumătate cu creșterea temperaturii la 370 °C. Randamentele mici în decaline pot evidenția faptul că temperatura ridicată favorizează reacția de dehidrogenare a decalinei care se poate forma în proces iar randamentul mai mic al trans-decalinei comparativ cu izomerul cis poate fi o dovadă că Ni și Mo sunt favorabile formării cis-decalinei.

3.2.5.2 Influența presiunii

Variația conversiei în funcție de presiune este reprezentată grafic în fig. 3.59. Conversia naftalinei crește continuu cu creșterea presiunii, mai pronunțat la presiuni mai mari; astfel, conversia este de 97 % la

presiunea de 60 atm, temperatura de 350 °C, presiunea de 60 atm și viteza volumară 1 h⁻¹. Conversia naftalinei la 40 atm a fost de 74,35 %, iar la 50 atm, hidrogenarea naftalinei s-a realizat cu o conversie de 80,51 %. În fig. 3.60 este prezentată variația randamentului în tetralină, în funcție de presiune. Randamentul în tetralină crește după o curbă asemănătoare cu cea de variație a conversiei naftalinei (de la 74,35 % la 40 atm, la 96,71 % la 60 atm), panta de variație având valori mici la presiuni de 40 - 50 atm și mult mai mari la presiuni de 50 - 60 atm.

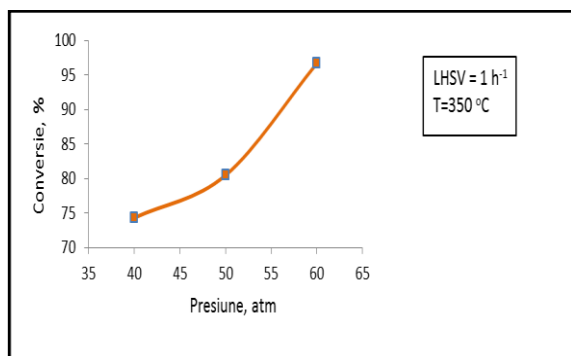


Fig. 3.59 Variația conversiei naftalinei cu presiunea, pe catalizatorul în dublu strat NiMo/ γ -Al₂O₃+PdPt/ γ -Al₂O₃

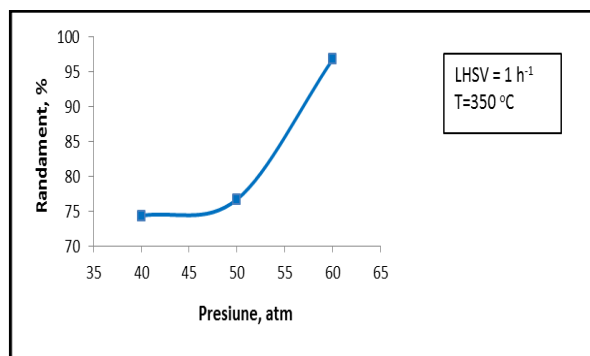


Fig. 3.60 Variația randamentului în tetralină cu presiunea, pe catalizatorul în dublu strat NiMo/ γ -Al₂O₃+PdPt/ γ -Al₂O₃

3.2.5.3 Influența vitezei volumare

Conversia naftalinei scade de la 96,71 % pentru o viteză volumară de 1 h⁻¹, la 92,72 % pentru o viteză volumară de 3 h⁻¹ (fig. 3.61), iar panta de variație scade cu creșterea vitezei volumare, pe intervalul studiat. În fig. 3.62 este reprezentată variația randamentului în tetralină în funcție de viteza volumară. La creșterea vitezei volumare de la 1 h⁻¹ la 1,5 h⁻¹, randamentul în tetralină scade de la 96,71 % la 94,87 %, iar la viteze volumare mai mari de până la 3 h⁻¹, randamentul scade la 88,39 %, panta de variație fiind asemănătoare.

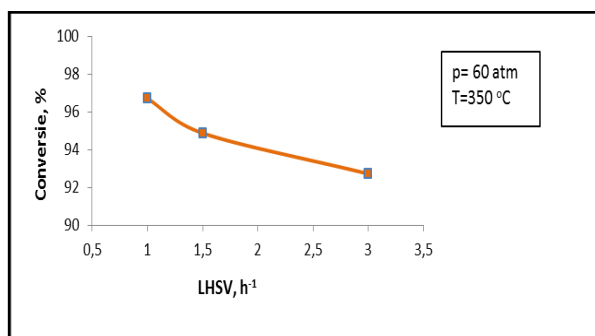


Fig. 3.61 Variația conversiei naftalinei cu viteza volumară, pe catalizatorul în dublu strat NiMo/ γ -Al₂O₃+PdPt/ γ -Al₂O₃

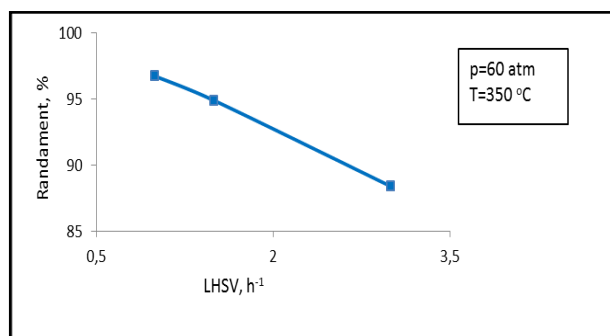


Fig. 3.62 Variația randamentului în tetralină cu viteza volumară, pe catalizatorul în dublu strat NiMo/ γ -Al₂O₃+PdPt/ γ -Al₂O₃

Se poate deci, menționa că acest sistem catalitic bistrat NiMo/ γ -Al₂O₃+PtPd/ γ -Al₂O₃ are activitate satisfăcătoare la temperaturi mai mari de 300 °C (conversii mai mari de 90 %), comparativ cu catalizatorul PtPd/ γ -Al₂O₃ singur, care conduce la conversii de peste 90 % la temperaturi mai mici de 300 °C (230 – 270 °C).

3.3. Rezultate experimentale obținute la hidrogenarea 2-metilnaftalinei și a dimetilnaftalinei

S-a studiat comportarea la hidrogenare catalitică a 2-metilnaftalinei și a dimetilnaftalinei (amestec de izomeri), având în vedere faptul că gruparea metil, mai voluminoasă decât atomul de hidrogen, ar putea să influențeze nefavorabil adsorbția la suprafața catalizatorului, din motive sterice; în același timp, însă,

gruparea metil contribuie la creșterea densității de electroni la nucleul aromatic și astfel ar putea fi favorizată adsorbția nucleului la suprafața catalizatorului. Din influența contrară a celor doi factori, cel steric și cel electronic, rezultă comportarea metilnaftalinei la hidrogenare, comparativ cu naftalina. S-a cercetat experimental hidrogenarea 2-metilnaftalinei și a dimetilnaftalinei pe catalizatorul PtPd/ γ -Al₂O₃, deoarece acest catalizator a dat cele mai bune rezultate la hidrogenarea naftalinei. Experimentările s-au efectuat la temperaturi cuprinse între 230 și 270 °C, presiuni de 30 - 50 atm și domeniul de viteze volumare 1,5 - 6 h⁻¹.

3.3.1. Hidrogenarea 2-metilnaftalinei

3.3.1.1 Influența temperaturii

Creșterea temperaturii are o influență favorabilă asupra conversiei 2-metilnaftalinei (fig. 3.64); astfel pe intervalul 230 – 270 °C, la 30 atm și LHSV de 6 h⁻¹, se constată o creștere a conversiei 2-metilnaftalinei, de la aproximativ 76 % la 80 %.

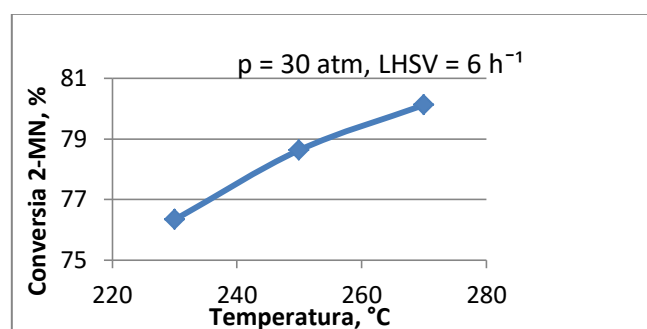


Fig. 3.64. Variația conversiei 2-metilnaftalinei cu temperatura, pe catalizatorul PtPd/ γ -Al₂O₃

Prođușii principali de hidrogenare sunt: 2-metiltetralină, 1-metiltetralină, 2-metil-cis-decalină, 2-metil-trans-decalină, 1-metil-cis-decalină și 1-metil-trans-decalină. Prezența în amestecul de reacție a izomerilor cu gruparea metil în poziția 1 sugerează ipoteza izomerizării intermediarilor formați în diferite etape ale reacției, în condițiile de reacție investigate. Trebuie menționat și faptul că puritatea 2-metilnaftalinei a fost de 97 %, în timp ce randamentele derivaților 1-metilnaftalinei au fost mult mai mari (chiar și peste 10 %). În condițiile de reacție studiate nu s-a obținut 6-metiltetralină. Randamentul în 2-metiltetralină s-a menținut aproape constant (cca. 31 %), în intervalul de temperatură 230 – 270 °C, presiune 30 atm și viteză volumară 6 h⁻¹. Condițiile de reacție studiate favorizează reacția de hidrogenare a metiltetralinei formate la metildecaline, care se obțin cu randament total de cca. 37 %. Randamentul în 2-metil-cis-decalină descrește ușor, de la 14,87 %, la 230 °C la 14,03 % la 25 °C (fig. 3.65), în timp ce randamentul în 2-metil-trans-decalină crește de la 22,11 % la 22,93 %. Randamentul în 2-metil-cis-decalină este mai mic decât în randamentul 2-metil-trans-decalină, rezultat care poate fi explicat și aici prin stabilitatea termodinamică mai ridicată a izomerului trans.

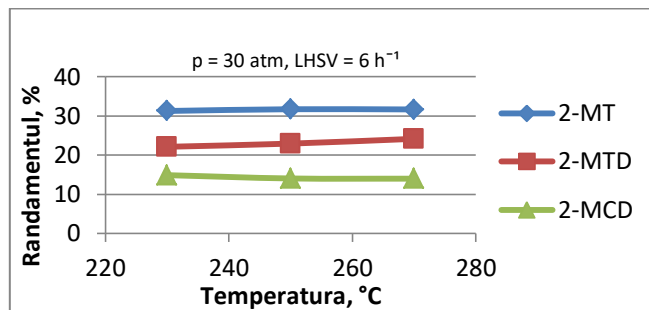


Fig. 3.65. Variația randamentelor în 2-metiltetralină, 2-metil-trans-decalină și 2-metil-cis-decalină cu temperatura, pe catalizatorul PtPd/ γ -Al₂O₃

Reacțiile de hidrogenare a 2-metilnaftalinei sunt concurente cu reacțiile de izomerizare, conducând și la obținerea izomerilor 1-metil-substituiți. Astfel, randamentele în acești izomeri (fig. 3.66) sunt cuprinse între aprox. 2 și 6 %, produsul de hidrogenare parțială, 1-metiltetralina, obținându-se în concentrații mai mici. Se remarcă deci faptul că 1-metiltetralina se obține în proporție mai mică comparativ cu 2-metiltetralina; acest rezultat experimental dovedește faptul că derivații cu scheletul 2-metilnaftalinei au accesibilitate mai ridicată în porii catalitici comparativ cu cei ai 1-metilnaftalinei, așa cum au semnalat anterior și alți cercetători [158]. Astfel, randamentele în cis- și trans-1-metil-decalină sunt mai mici decât în izomerii corespunzători, cu gruparea metil în poziția 2 și variază ușor cu creșterea temperaturii, pentru ambii izomeri ai decalinei (fig. 3.66).

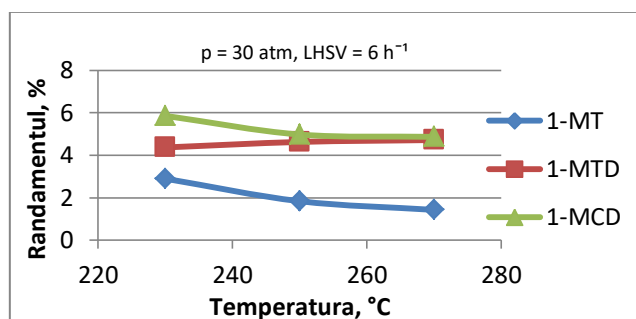


Fig. 3.66. Variația randamentelor în 1-metiltetralină, 1-metil-trans-decalină și 1-metil-cis-decalină cu temperatura, pe catalizatorul PtPd/ γ -Al₂O₃

3.3.1.2 Influența presiunii

Pentru determinarea influenței presiunii asupra conversiei 2-metilnaftalinei în reacția de hidrogenare, s-au evaluat rezultatele obținute în intervalul 30 - 60 atm, la temperaturi de 250 și 270 °C și viteza volumară 6 h⁻¹ (fig. 3.67). Creșterea presiunii la 270 °C determină creșterea conversiei 2-metilnaftalinei cu cca. 2,5 % (de la aproximativ 97 % pentru 30 atm, la 99,53 % la 60 atm).

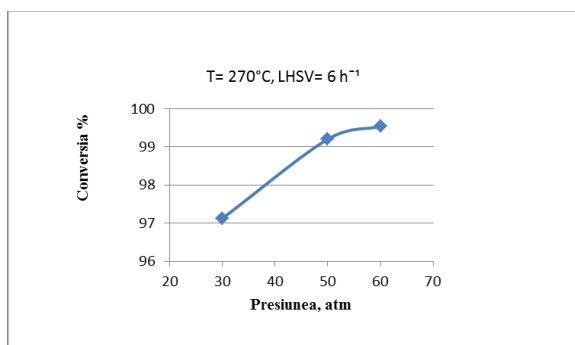


Fig. 3.67. Variația conversiei 2-metilnaftalinei cu presiunea, pe catalizatorul PtPd/ γ -Al₂O₃

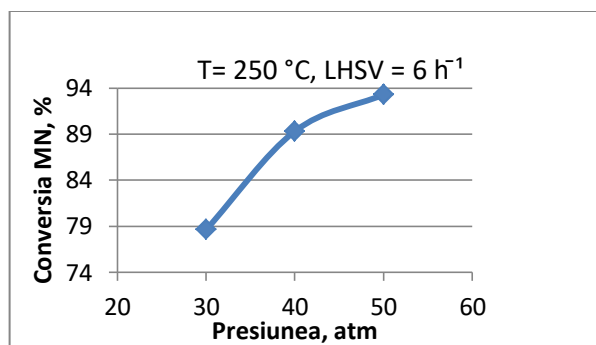


Fig. 3.68. Variația conversiei 2-metilnaftalinei cu presiunea, pe catalizatorul PtPd/ γ -Al₂O₃

La temperatură mai mică (250 °C), dar la aceeași viteză volumară (6 h⁻¹), conversia 2-metilnaftalinei crește mai pronunțat cu presiunea pe intervalul 30 - 40 atm, iar pentru valori mai mari ale presiunii (fig. 3.68) creșterea este de cca. 5 %. Creșterea conversiei în condițiile experimentate atestă faptul că mărirea presiunii până la valoarea de 60 atm este favorabilă reacției de hidrogenare a 2-metilnaftalinei și în mai mică măsură depunerilor de cocs care afectează activitatea catalizatorului.

Presiunea are o influență favorabilă mai mare asupra randamentelor în producții de hidrogenare totală, trans- și cis-2-metil-decalina (fig. 3.69). Produsul majoritar este 2-metil-trans-decalina, care se obține cu un randament de aproximativ 52 % la 50 atm; pe intervalul de presiune 30 - 40 atm randamentul crește doar în mică măsură, în timp ce la presiuni mai mari de 40 atm, randamentul crește semnificativ. Randamentul în izomerul 2-metil-cis-decalină este de aproximativ 4 ori mai mic decât pentru izomerul trans și crește în mică măsură cu creșterea presiunii pe domeniul studiat. Presiunea ridicată nu influențează acumularea în amestec a produsului de hidrogenare parțială a 2-metilnaftalinei, fapt care sugerează că presiunea în acest domeniu investigat favorizează și reacția de hidrogenare a metiltetralinei; randamentul în 2-metiltetralină se menține în jurul valorii de 10 %, în intervalul de presiune studiat (30 – 50 atm).

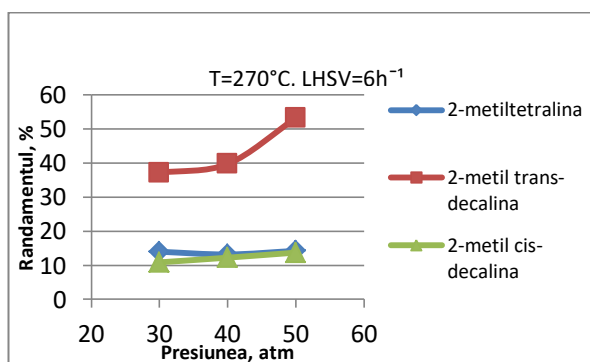


Fig. 3.69. Randamentul în 2-metiltetralină, 2-metil-trans-decalină și 2-metil-cis-decalină cu presiunea, pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃

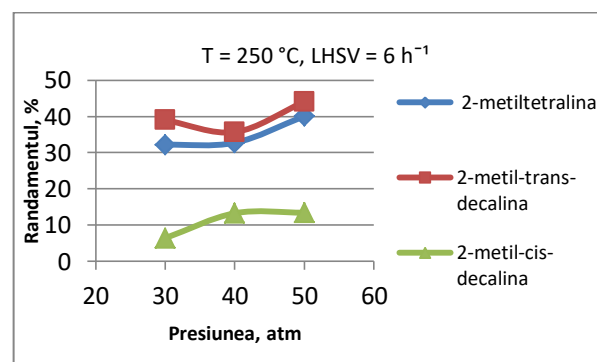


Fig. 3.70. Randamentul în 2-metiltetralină 2-metil-trans/cis-decalină cu presiunea, pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃

Influența pozitivă a presiunii hidrogenului asupra formării trans-2-metildecalinei poate fi explicată și aici prin stabilitatea termodinamică mai mare a acestui izomer, comparativ cu izomerul cis. La temperatură mai scăzută (250 °C) și la aceeași viteză volumară (6 h⁻¹), randamentul în trans-2-metildecalină, care este produsul majoritar de reacție, crește cu creșterea presiunii (fig. 3.70), dar pentru presiuni cuprinse între 30 și 40 atm se obțin randamente mai mici pentru izomerul trans, comparativ cu randamentul în același izomer, obținut la temperatura de 270 °C. Raportul molar cis: trans decalină este de aproximativ 1 : 3, la presiunea de 50 atm. Randamentul pentru produsul de hidrogenare parțială, 2-metiltetralina, se menține relativ constant (cca. 30 %) pe intervalul 30 – 40 atm și crește cu creșterea presiunii, pe intervalul 40 – 50 atm (fig. 3.70). Efectul presiunii asupra reacției de hidrogenare a 2-metilnaftalinei este prezentat și în figurile 3.71 și 3.72, prin variația randamentului în producții rezultați în urma reacției de izomerizare. Produsul majoritar este 1-metiltetralina, creșterea presiunii și a temperaturii determinând creșterea randamentului în acest produs de reacție. Randamentele în cis și trans-1-metil-decalină înregistrează o creștere ușoară cu presiunea pe domeniul studiat. Acest fapt s-ar putea datora scăderii vitezei de desorbție

a 2-metiltetralinei din porii catalizatorului, cu favorizarea transformării 2-metiltetralinei în izomerul 1-metiltetralină.

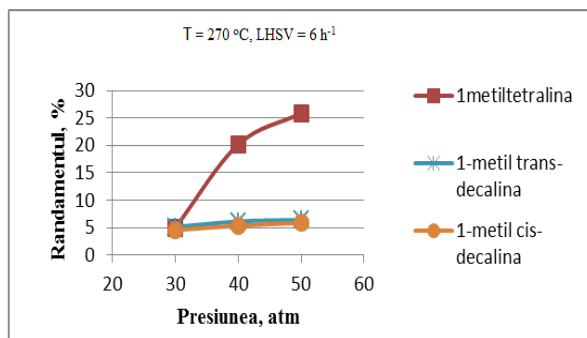


Fig. 3.71. Randamentele în 1-metil-tetralină și 1-metil-trans/cis-decalină cu presiunea, pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃, la 270 °C și 6 h⁻¹

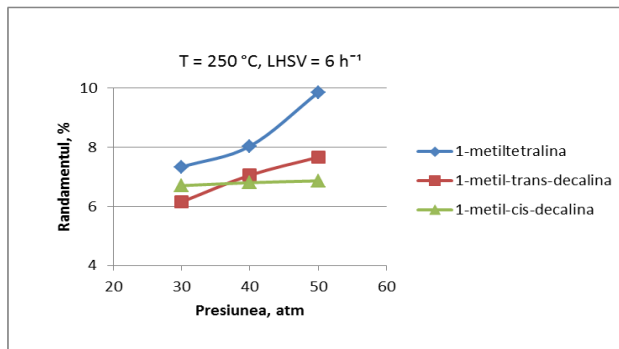


Fig. 3.72. Randamentele în 1-metil-tetralină și 1-metil-trans/cis-decalină cu presiunea, pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃, la 250 °C și 6 h⁻¹

3.3.1.3 Influența vitezei volumare

Pe domeniul studiat (1,5 – 6 h⁻¹), la temperatura de 250 °C și presiunea de 30 atm, conversia 2-metilnaftalinei scade cu creșterea vitezei volumare, de la cca. 85 % pentru o viteză volumară de 1,5 h⁻¹, la aproximativ 78 % pentru o viteză volumară de 6 h⁻¹ (fig. 3.73). Scăderea timpului de contact influențează în mică măsură randamentele produșilor de reacție derivați de la structura 2-metilnaftalinei (fig. 3.74); astfel, valorile randamentelor variază relativ puțin pe tot domeniul de viteze volumare investigat: de la aproximativ 11 % la cca. 14 % pentru 2-metiltetralină, între 34 % și 28 % pentru 2-metil-trans-decalină și de la 26 % la cca. 22 % pentru 2-metil-cis-decalină.

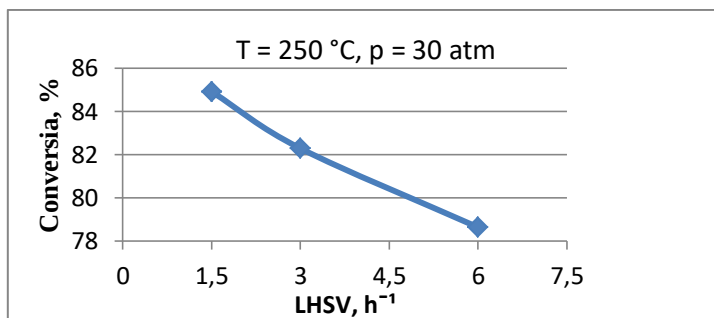


Fig. 3.73. Variația conversiei 2-metilnaftalinei cu viteza volumară, pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃

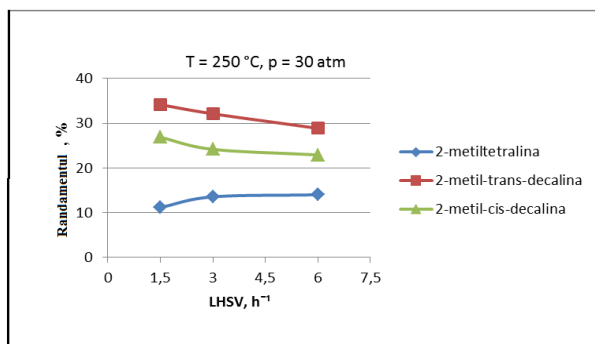


Fig. 3.74. Randamentele în 2-metiltetralină și 2-metil-trans/cis-decalină funcție de viteza volumară pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃

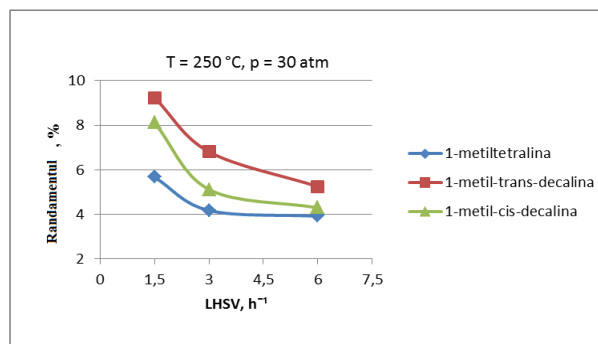


Fig. 3.75. Randamentele în 1-metiltetralină și 1-metil-trans/cis-decalina, funcție de viteza volumară pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃

Creșterea vitezei volumare (fig. 3.75) determină în schimb scăderea mai pronunțată a randamentelor produșilor de hidrogenare 1-substituiți, rezultați ca urmare a unor reacții de izomerizare. Astfel,

randamentul în 1-metiltetralină, scade de la 5 % pentru viteza volumară $1,5 \text{ h}^{-1}$, la 3 % pentru viteza volumară 6 h^{-1} ; randamentele în 1-metil-cis și trans-decalină variază asemănător (de la aprox. 9 % la cca. 5 %), raportul cis: trans 1-metildecalină fiind de 3: 4.

3.3.2. Rezultate experimentale obținute la hidrogenarea dimetilnaftalinei

Dimetilnaftalina utilizată a fost achiziționată de la compania TCI (Tokyo Chemical Industry), sub forma unui amestec de izomeri; furnizorul nu a precizat compoziția amestecului de dimetilnaftaline. Compoziția determinată prin analize GC-MS, utilizând biblioteca de date NIST, este următoarea:

-1,6-dimetilnaftalină: 29,75%

-2,6-dimetilnaftalină: 27,37%

-1,2-dimetilnaftalină + 2,7-dimetilnaftalină + 1,4-dimetilnaftalină + 2,3-dimetilnaftalină: 43,07%

Remarcăm faptul că prin metoda de analiză GC-MS utilizată, s-au determinat doar concentrațiile totale ale amestecului de (1,2 + 2,7 + 1,4 + 2,3)-dimetilnaftalină (43,07 %), timpii de retenție pentru acești izomeri fiind practic aceiași. O situație asemănătoare este semnalată și în literatură /8/, unde prin analiza unui amestec care conține dimetilnaftaline, se obține doar concentrația totală a amestecului de izomeri (1,4 + 2,3 + 2,7)-dimetilnaftalină.

Amestecul de izomeri ai dimetilnaftalinei a fost testat în procesul de hidrogenare catalitică pe catalizatorul bimetalic PtPd/ γ -Al₂O₃, la temperaturi cuprinse între 230 și 270 °C, presiuni de 30 - 50 atm, viteza volumară $1,5 - 6 \text{ h}^{-1}$ și raport molar hidrogen/dimetilnaftalină de 10/1. Producții detectați prin analiza GC-MS, rezultați prin hidrogenarea unui singur nucleu aromatic, au fost 2,6-dimetiltetralina, 1,6-dimetiltetralina, precum și amestecul izomerilor 2,7-; 1,2-; 1,4- și 2,3-dimetiltetralină (pentru care s-a obținut doar concentrația totală a amestecului acestor izomeri). Producții rezultați prin hidrogenarea ambelor nuclee aromatice au fost 1,6-dimetildecalină, 2,6-dimetildecalină precum și amestecul izomerilor 2,7-; 1,2-; 1,4- și 2,3-dimetildecalină. Rezultatele obținute au fost raportate în lucrarea /160/.

Dimetilnaftalinele pot fi hidrogenate parțial sau total, formând dimetiltetraline, care apoi se transformă în decaline dimetilsubstituie. Compusul cu ponderea cea mai mare în amestecul de izomeri ai dimetilnaftalinei este 1,6-dimetilnaftalina (29,75 %) care se hidrogenează parțial la 1,6 dimetiltetralina și total, la 1,6-dimetildecalină. Conform calculelor realizate de H. Hu și colaboratorii săi /150/ dimensiunile moleculare ale 2,6-dimetilnaftalinei ($0,64 \text{ nm} \times 0,28 \text{ nm} \times 1,01 \text{ nm}$) sunt caracteristice formei eliptice și favorizează adsorbția preferențială a acestui izomer pe centrul activi ai catalizatorului, comparativ cu moleculele altor izomeri a căror structură geometrică este mai neregulată. 2,6-Dimetilnaftalina a fost hidrogenată parțial la 2,6-dimetiltetralină și total, la 2,6-dimetildecalină. Alți izomeri prezenți în amestecul inițial sunt 2,7-; 1,2-; 1,4- și 2,3-dimetildecalină, care conduc prin hidrogenare parțială și totală la tetralinele și decalinele corespunzătoare. O altă posibilitate de transformare a dimetilnaftalinelor din amestecul de reacție sunt reacțiile de izomerizare ale dimetilnaftalinelor, dimetiltetralinelor sau dimetildecalinelor. Procesul de izomerizare al dimetilnaftalinelor se bazează pe faptul că grupările metil de pe nucleul aromatic migrează relativ ușor din poziții α în poziții β pe același nucleu (izomer mai stabil

termodinamic), dar mai greu de pe o poziție β pe o altă poziție β , sau de pe poziția α pe o altă poziție α /159/.

3.3.2.1 Influența temperaturii

Conversia dimetilnaftalinei înregistrează o creștere mai pronunțată cu creșterea temperaturii în intervalul 230 – 250 °C (fig. 3.77), de la 63,14 % la 65,87 %, menținându-se în jurul valorii de 67 % pentru valori mai mari ale temperaturii (250 – 270 °C).

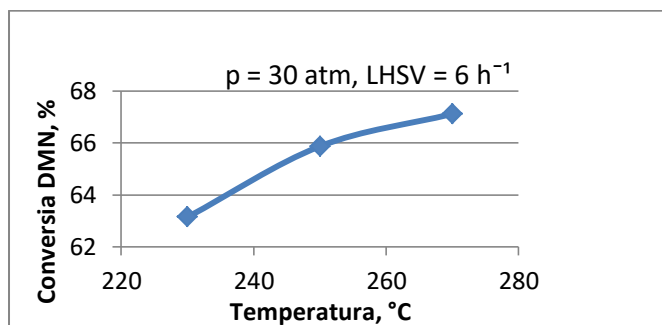


Fig. 3.77. Variația conversiei dimetilnaftalinei cu temperatura, pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃

În fig. 3.78 sunt prezentate variațiile cu temperatura ale randamentului în amestecul de dimetiltetraline și ale randamentului în amestecul de dimetildecaline, obținute la hidrogenarea fracțiunii de dimetilnaftaline, la presiunea 30 atm și viteză volumară 6 h⁻¹ /160/. Randamentul total în dimetiltetraline scade în intervalul de temperatură 230 – 250 °C și crește cu creșterea temperaturii în domeniul 250 - 270 °C. Randamentul total maxim în dimetildecaline se obține la 250 °C.

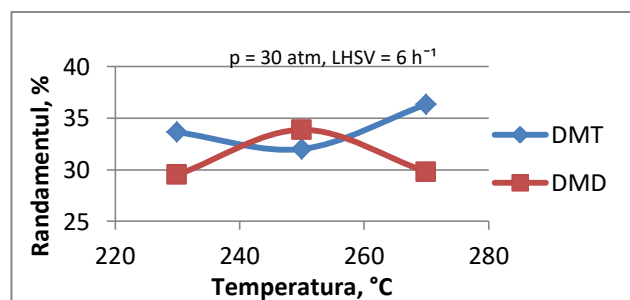


Fig. 3.78. Variația randamentului în dimetiltetralină și dimetildecalină cu temperatura, pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃

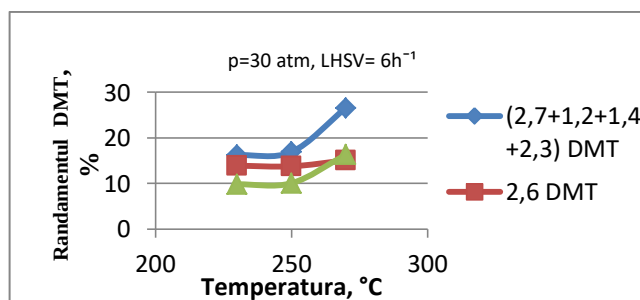


Fig. 3.79. Variația randamentului în dimetiltetraline cu temperatura, pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃

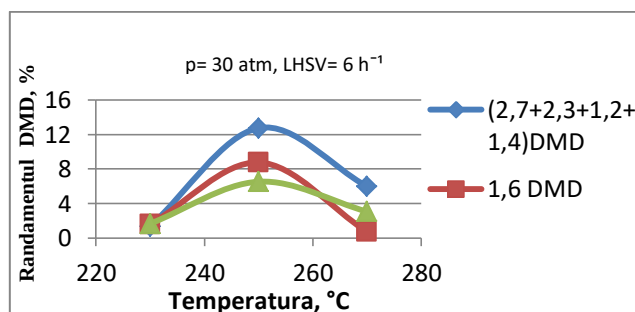


Fig. 3.80. Variația randamentelor în dimetildecaline cu temperatura, pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃

În figurile 3.79 și 3.80 sunt prezentate și variațiile randamentelor fiecărui izomer detectat prin analiza GC-MS în funcție de temperatură. Din fig. 3.79, rezultă că în intervalul de temperatură 230 – 270 °C, randamentul 1,6-dimetiltetralinei este de cca. 10 – 17 %, randamentul 2,6-dimetiltetralinei este aprox. constant (15 %), în timp ce randamentul amestecului de izomeri (2,7+ 1,2 + 1,4 + 2,3)-dimetiltetralina variază între 16 % și 27 %. Randamentele fiecărui izomer al dimetiltetralinei (fig. 3.79) nu se modifică

semnificativ în intervalul 230 - 250 °C, în timp ce temperatura mai ridicată (250 - 270 °C) determină creșterea randamentului în amestecul de (2,7+ 1,2 + 1,4 + 2,3)-dimetiltetralină ca și în cazul 1,6-dimetiltetralinei, de la aproximativ 17 % la 27 %.

Se poate observa de asemenea (fig. 3.79), că pentru valori ale temperaturii mai mari de 250 °C, creșterea temperaturii favorizează procesul de hidrogenare a izomerilor (2,7+ 1,2 + 1,4 + 2,3)-dimetilnaftalină și a 1,6-dimetilnaftalinei (randamentele în tetralinele corespunzătoare cresc mai pronunțat la temperaturi de peste 250 °C).

S-a demonstrat experimental că, dintre cei zece posibili izomeri ai dimetilnaftalinei (v. cap. 1.3), moleculele β,β disubstituite (2,6; 2,7 și 2,3 dimetilnaftalina) sunt moleculele cele mai puțin voluminoase /153/, ceea ce determină o selectivitate mărită față de produșii de hidrogenare totală, corespunzători acestora (2,3; 2,7 și 2,6-dimetildecalină). Produșii de reacție rezultați în urma hidrogenării totale a dimetilnaftalinelor sunt izomeri în care cele două grupări metil sunt legate atât la același ciclu naftenic (2,3; 1,2; 1,4-dimetildecalină) cât și la cicluri diferite (1,6; 2,7 și 2,6-dimetildecalină). Randamentele tuturor izomerilor dimetildecalinei, obținute în prezentul studiu (fig. 3.80), cresc pe intervalul de temperatură 230 – 250 °C, au un maxim la 250 °C și scad cu creșterea temperaturii pe intervalul 250 – 270 °C. Scăderea randamentelor în dimetildecalină la valori mai mari ale temperaturii (peste 250 °C) s-ar putea datora unor reacții concurente de izomerizare și de dehidrogenare.

3.3.2.2 Influența presiunii

La investigarea variației conversiei dimetilnaftalinei cu presiunea pe intervalul 30 - 50 atm, la 250 °C, viteza volumară 6 h⁻¹ și raportul molar 10/1 (fig. 3.81), s-a obținut o valoare mare a conversiei dimetilnaftalinei, de circa 75 % pentru presiunea de lucru cea mai ridicată (50 atm), creșterea conversiei dimetilnaftalinei fiind mai pronunțată pentru presiuni mai mari de 40 atm; în intervalul 30 - 40 atm variația conversiei este de cca. 4 % (de la aprox. 66 % la 30 atm, la 70 % pentru 40 atm).

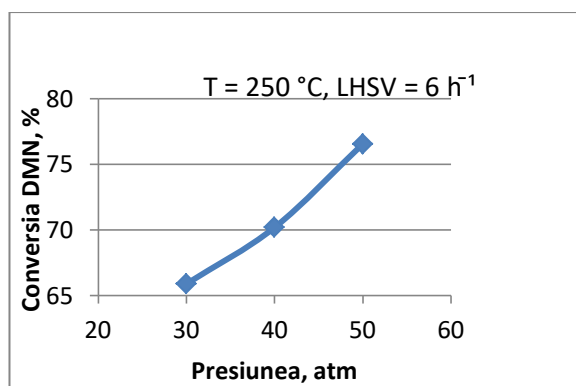


Fig. 3.81. Variația conversiei dimetilnaftalinei cu presiunea, pe catalizatorul PtPd/ γ -Al₂O₃

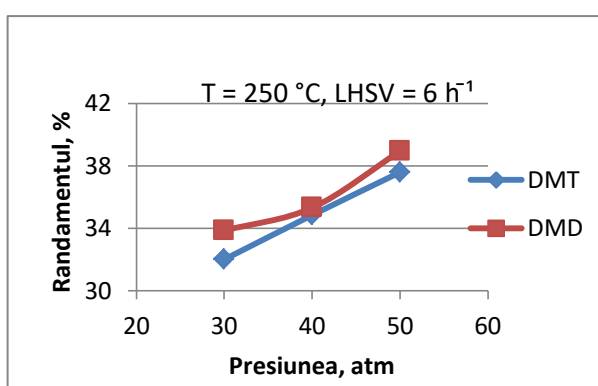


Fig. 3.82. Variația randamentului în dimetiltetralină și dimetildecalină cu presiunea, pe PtPd/ γ -Al₂O₃

Randamentele totale în dimetiltetraline și dimetildecalină (fig. 3.82) cresc odată cu creșterea presiunii, la 250 °C și viteză volumară 6 h⁻¹; astfel, dimetilnaftalinele sunt hidrogenate total la dimetildecalină, cu randamente de cca. 34 % - 40 %, iar dimetiltetralinele se obțin cu randamente mai mici (cca. 32 % - 37 %). Randamentele în izomeri ai dimetiltetralinei, obținuți prin hidrogenare, prezintă o valoare maximă la presiunea de 40 atm; creșterea presiunii la 50 atm determină scăderea randamentului în dimetiltetraline,

aspect ce este mai evident la amestecul 2,7+2,3+1,2+1,4-dimetiltetralină și la 1,6-dimetiltetralină (fig.3.83), în timp ce izomerul 2,6-dimetiltetralină are randament relativ constant (cca. 14 %).

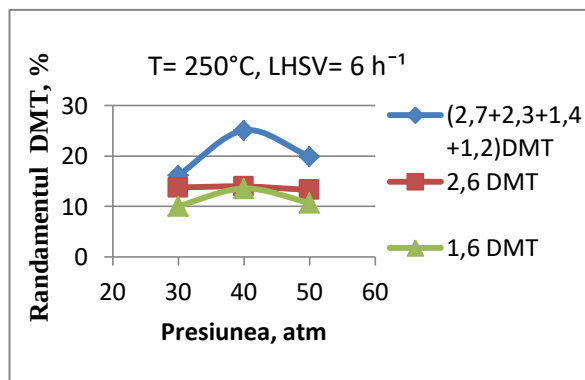


Fig. 3.83. Variația randamentelor în dimetiltetraline cu presiunea, pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃

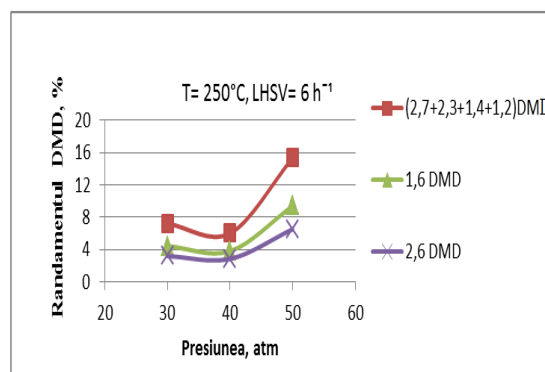


Fig. 3.84. Variația randamentelor în dimetildecaline cu presiunea, pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃

Randamentul în amestecul 2,7+2,3+1,2+1,4-dimetildecalină înregistrează o scădere cu creșterea presiunii, pe intervalul 30 - 40 atm, urmată de o creștere semnificativă, pe intervalul 40 - 50 atm (fig. 3.84). Se poate aprecia că presiunea ridicată (peste 40 atm) favorizează reacția de hidrogenare a dimetilnaftalinei la dimetildecalină, valoarea cea mai mare a randamentului fiind atribuită compușilor cu molecule mai puțin voluminoase, care pot fi ușor adsorbite pe centrii activi ai catalizatorului.

3.3.2.3 Influența vitezei volumare

Influența vitezei volumare (1,5 - 6 h⁻¹) asupra conversiei dimetilnaftalinei (fig. 3.85) a fost investigată la temperatura de 250 °C și presiunea de 30 atm. Odată cu micșorarea timpului de contact, conversia dimetilnaftalinei a scăzut semnificativ; astfel la 6 h⁻¹ conversia dimetilnaftalinei a fost de cca. 65 %.

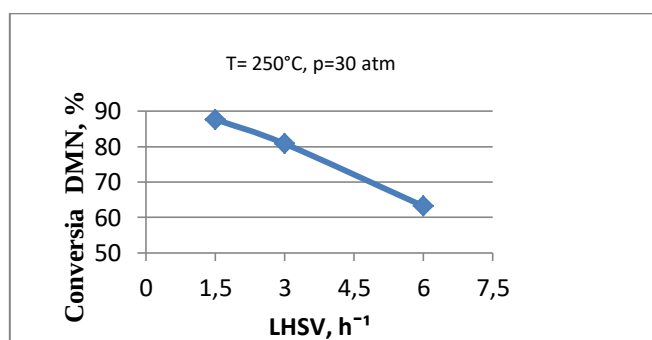


Fig. 3.85. Variația conversiei dimetilnaftalinei cu viteza volumară, pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃

Randamentul total în dimetiltetraline și, respectiv, dimetildecaline este influențat de viteza volumară (fig. 3.86). Randamentul în produși ai reacției de hidrogenare parțială scade semnificativ cu creșterea vitezei volumare (de la cca. 80 % la aprox. 50 %), îndeosebi în intervalul 1,5 – 3 h⁻¹, în timp ce randamentul total în dimetildecaline înregistrează un maxim pentru o viteză volumară de 3 h⁻¹. Scăderea randamentelor dimetildecalinei la valori mai mari ale vitezei volumare s-ar putea datora favorizării reacțiilor inverse de dehidrogenare.

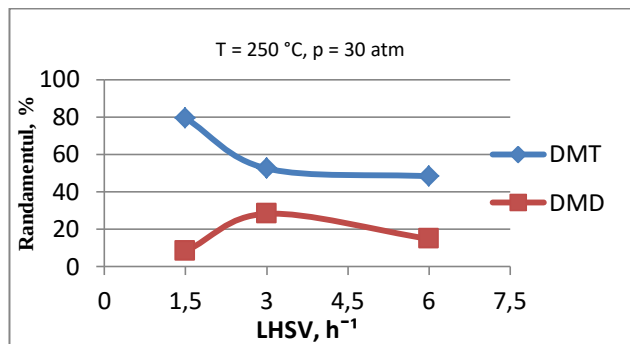


Fig. 3.86. Variația randamentului în dimetiltetralină și dimetildecalină cu viteza volumară, pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃

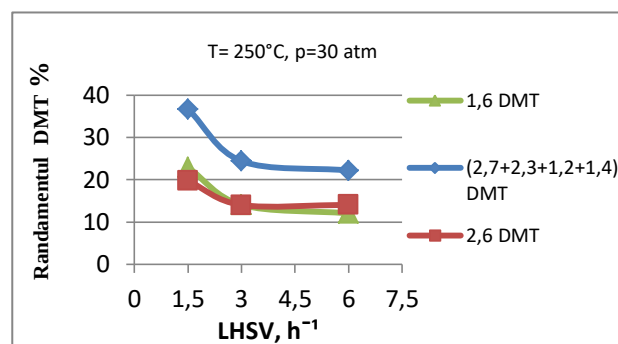


Fig. 3.87. Variația randamentelor în dimetiltetraline cu viteza volumară, pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃

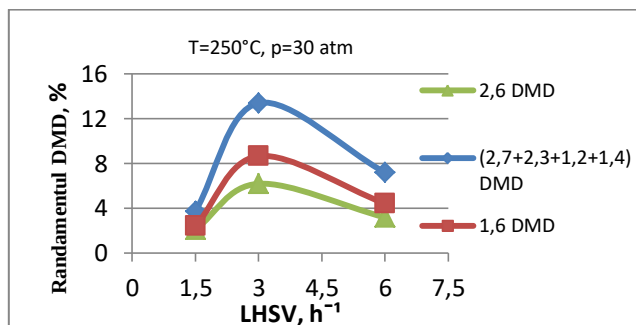


Fig. 3.88. Variația randamentelor în dimetildecalină cu viteza volumară, pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃

Din figura 3.87 rezultă o evoluție asemănătoare și pentru randamentele în izomerii de poziție ai dimetiltetralinei: pentru amestecul (2,7+2,3+1,2+1,4)-dimetiltetralină, randamentul scade de la aproximativ 36%, la viteza volumară de 1,5 h⁻¹, la aproximativ 23 % la 6 h⁻¹. Randamentul amestecului de (2,7+2,3+1,2+1,4)-dimetildecalină la 250 °C, 30 atm și 1,5 h⁻¹ (fig. 3.88) este de aprox. 4 %, valoare mai mică comparativ cu valoarea de peste 7 % obținută la viteză volumară de 6 h⁻¹. Randamentul în 1,6-dimetildecalină și 2,6-dimetildecalină prezintă valori mai mici; creșterea vitezei volumare la 3 h⁻¹ duce la creșterea randamentului în 1,6-dimetildecalină și 2,6-dimetildecalină de la aproximativ 2 % la peste 6 % pentru 2,6-dimetildecalină și la peste 8 % pentru 1,6 dimetildecalină.

3.3.3. Prezentarea comparativă a rezultatelor obținute experimental la hidrogenarea naftalinei, 2-metilnaftalinei și dimetilnaftalinei, pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃

În continuare se prezintă comparativ rezultatele obținute la hidrogenarea celor trei hidrocarburi aromatice, pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃, în intervalul de temperatură 230 - 270 °C, presiune 30 - 50 atm, raport molar hidrogen/materie primă 10/1 și viteza volumară: 1,5 – 6 h⁻¹. În cazul celor trei hidrocarburi, conversiile cresc cu creșterea temperaturii și presiunii și scad cu creșterea vitezei volumare. Pe toate aceste domenii de variație a parametrilor investigați (fig. 3.89, 3.90 și 3.91), conversiile descresc în ordinea: naftalină > metilnaftalină > dimetilnaftalină. Astfel, din fig. 3.89, se constată că pentru presiune și viteză volumară constante, conversia maximă este de cca. 93 % pentru naftalină, 80 % pentru metilnaftalină și de numai 70 % în cazul dimetilnaftalinei. Creșterea presiunii în intervalul 30 - 50 atm are ca efect creșterea conversiilor celor trei hidrocarburi, efectul fiind mai pronunțat în cazul metilnaftalinei și dimetilnaftalinei (fig. 3.90). Scăderea conversiei cu creșterea vitezei volumare este mai pronunțată în cazul dimetilnaftalinei comparativ cu metilnaftalina și naftalina (fig. 3.91); acest mod de comportare arată

că în cazul naftalinei pentru care conversia este mai mare, peste 90 % la temperatura studiată (250 °C), creșterea timpului de contact nu conduce la influență mare asupra conversiei; în cazul dimetilnaftalinei când conversiile sunt mai mici, influența timpului de reacție asupra conversiei este mult mai vizibilă.

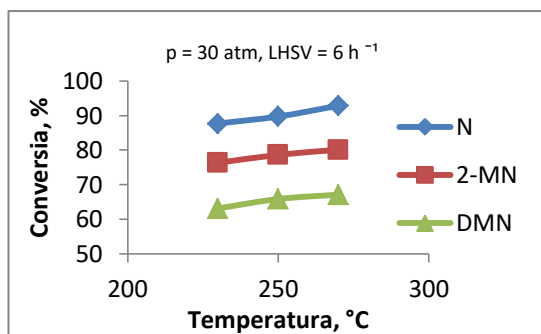


Fig. 3.89. Variația comparativă a conversiilor naftalinei, metilnaftalinei și dimetilnaftalinei cu temperatura, pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃

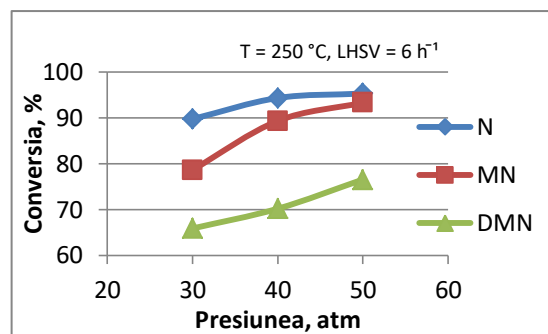


Fig. 3.90. Variația comparativă a conversiei naftalinei, 2-metilnaftalinei și dimetilnaftalinei cu presiunea, pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃

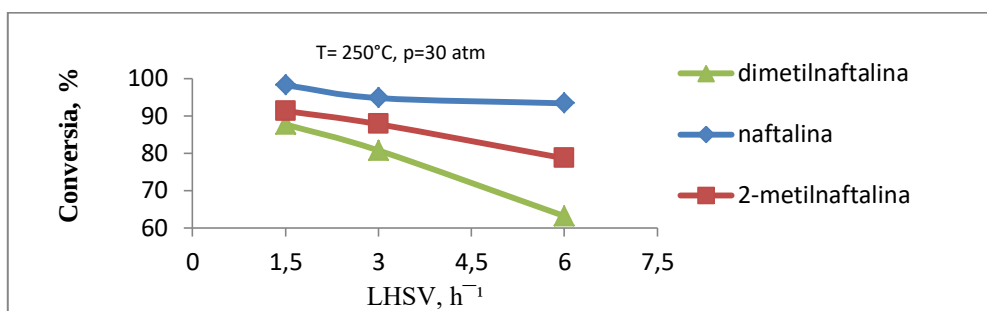


Fig. 3.91. Variația comparativă a conversiei naftalinei, 2-metilnaftalinei și dimetilnaftalinei, cu viteza volumară, pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃

În figurile 3.92 - 3.97 sunt prezentate comparativ variațiile randamentelor în tetraline, respectiv decaline, cu variația temperaturii, presiunii și vitezei volumare, la hidrogenarea naftalinei, metilnaftalinei și dimetilnaftalinelor. În concordanță și cu sensul de variație a conversiei, se poate observa că randamentele cele mai mari se obțin în cazul naftalinei. Astfel, în domeniul de temperatură 230 – 270 °C, randamentul în tetralină este de 50 – 60 % în cazul hidrogenării naftalinei, în timp ce randamentele în tetralinele obținute la hidrogenarea metilnaftalinei și dimetilnaftalinei diferă relativ puțin și sunt de aprox. 32 – 37 % (fig. 3.92). Randamentul în decaline (fig. 3.93) obținut la hidrogenarea naftalinei și metilnaftalinei are valori asemănătoare (40 – 44 %), în timp ce la hidrogenarea dimetilnaftalinei randamentul în dimetildecaline înregistrează valori mai scăzute (30 – 33 %), în același domeniu de temperatură.

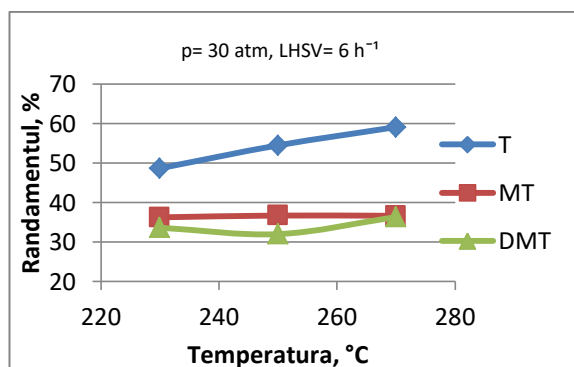


Fig. 3.92. Variația comparativă a randamentelor în tetralină, metiltetraline și dimiltetraline cu temperatura, pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃

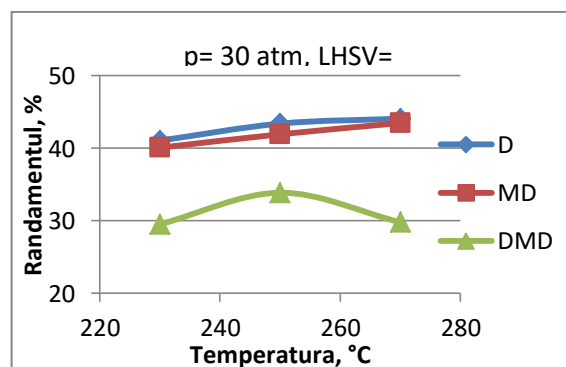


Fig. 3.93. Variația comparativă a randamentelor în decalină, metildecaline și dimetildecaline cu temperatura, pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃

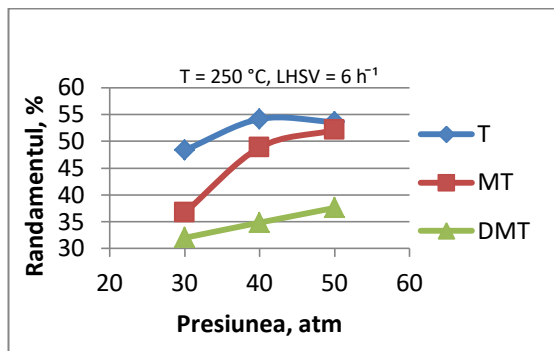


Fig. 3.94. Variația comparativă a randamentelor în tetralină, metiltetraline și dimetiltetraline cu presiunea, pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃

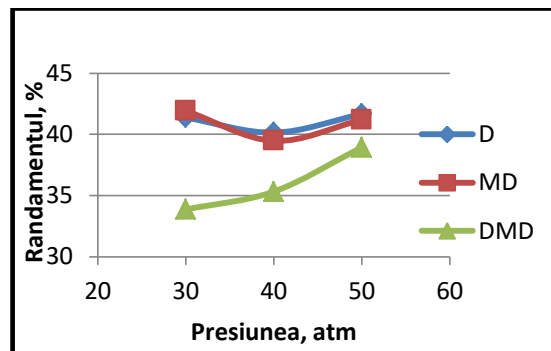


Fig. 3.95. Variația comparativă a randamentelor în decalină, metildecaline și dimetildecaline cu presiunea, pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃

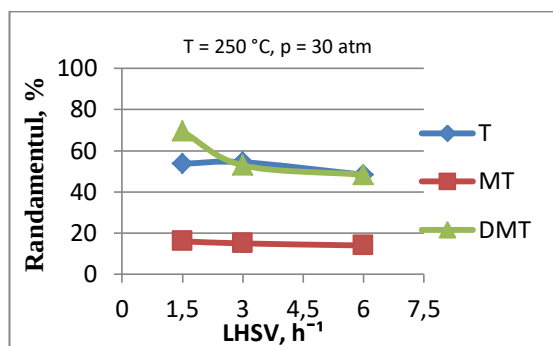


Fig. 3.96. Variația comparativă a randamentelor în tetralină, metiltetraline și dimetiltetraline cu viteza volumară, pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃

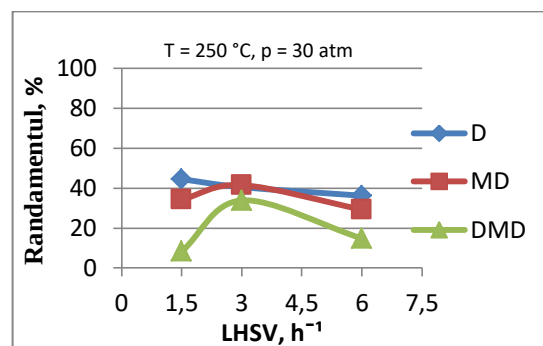


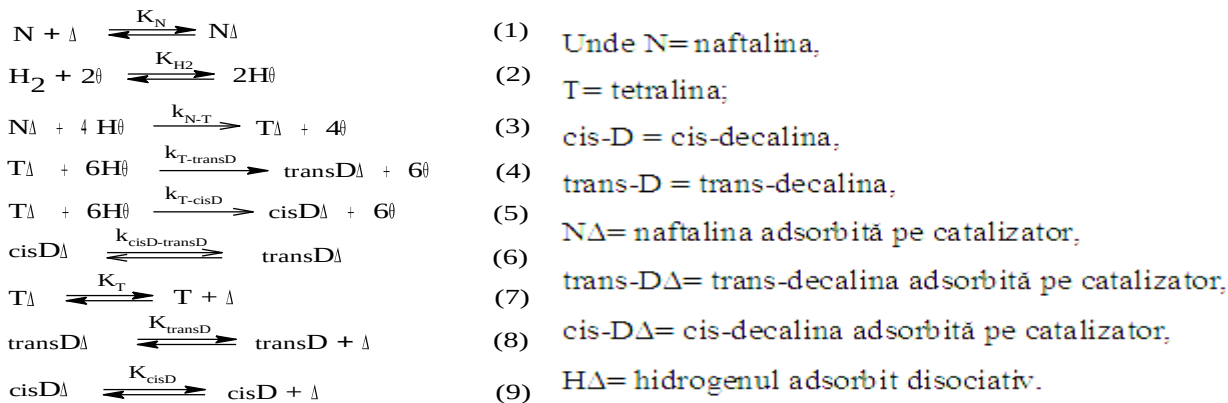
Fig. 3.97. Variația comparativă a randamentelor în decalină, metildecaline și dimetildecaline cu viteza volumară, pe catalizatorul PtPd/γ-Al₂O₃

Scăderea conversiei și implicit a randamentelor pe măsură ce crește numărul de grupări metil se poate datora difuziei mai slabe a moleculelor la centrii activi ai catalizatorului în cazul moleculelor mai voluminoase. Deși grupările metil contribuie într-o anumită măsură la creșterea densității de electroni la nucleul aromatic, fapt care ar fi putut să aibă un rol pozitiv asupra formării interacțiunilor/legăturilor cu valențele libere ale metalelor catalizatorului, rezultatele experimentale demonstrează totuși că factorul difuzional are o contribuție mai însemnată în acest proces catalitic complex al hidrogenării naftalinei și metilnaftalinelor.

4. CALCULE CINETICE

Calculul cinetic au fost realizate pentru rezultatele experimentale obținute la hidrogenarea naftalinei pe catalizatorul bimetalic PtPd/γ-Al₂O₃, care a prezentat performanțele cele mai bune la hidrogenare, în domeniul de temperatură 260 - 350 °C, la presiunea 40 - 80 atm, pentru trei valori ale vitezei volumare: 1,5 ; 3 și 6 h⁻¹. Calculul cinetic s-au efectuat considerând naftalina în fază gazoasă în domeniul de parametri experimentați. Remarcăm faptul că studiile din literatură care abordează și calcule cinetice la hidrogenarea naftalinei, consideră naftalina în fază gazoasă /110, 128, 131-133, 155, 158/. S-au luat în considerare următoarele transformări: hidrogenarea naftalinei la tetralină; hidrogenarea tetralinei la trans-decalină; hidrogenarea tetralinei la cis-decalină; izomerizarea cis-decalinei la trans-decalină.

Pentru mecanismul de reacție, s-a folosit modelul Langmuir-Hinshelwood. S-a considerat că H₂ se adsorbe pe alt tip de centrii activi care pot să difere prin aciditate, comparativ cu centrii activi pe care se adsorb naftalina, tetralina, cis-decalina și trans-decalina /21/. Succesiunea reacțiilor este următoarea:



Etapele (1,2,7,8,9) reprezintă adsorbția - desorbția reactanților și a produșilor de reacție pe centrii activi Δ și θ , procesul fiind reversibil.

Ecuatiile (3,4,5,6) reprezintă etapele care conduc la cei trei produși de reacție; sunt etapele determinante de viteză.

4.1 Modelul cinetic al reacției de hidrogenare a naftalinei

Ecuatiile vitezelor de reacție pentru reacțiile de hidrogenare și izomerizare, precum și constantele de echilibru pentru adsorbția hidrogenului, tetralinei, trans-decalinei și cis-decalinei sunt următoarele:

$$r_{N-T} = k_{N-T} C_{N\Delta} C_{H\theta}^4 \quad (10)$$

$$r_{T-transD} = k_{T-transD} C_{T\Delta} C_{H\theta}^6 \quad (11)$$

$$r_{T-cisD} = k_{T-cisD} C_{T\Delta} C_{H\theta}^6 \quad (12)$$

$$\begin{aligned}
r_{cisD-transD} &= k_{cisD-transD} C_{cisD\Delta} - k_{transD-cisD} C_{transD\Delta} r_{cisD-transD} \\
&= k_{cisD-transD} \left(C_{cisD\Delta} - \frac{C_{transD\Delta}}{K_{ech}} \right) \quad (13)
\end{aligned}$$

La echilibru:

$$r_N = k_N p_N C_\Delta - k'_N C_{N\Delta}; \quad K_N = \frac{k_N}{k'_N}; \quad r_N = k_N \left(p_N C_\Delta - \frac{C_{N\Delta}}{K_N} \right); \quad C_{N\Delta} = K_N p_N C_\Delta$$

$$r_{H_2} = k_{H_2} p_{H_2} C_\theta^2 - k'_{H_2} C_{H\theta}^2; \quad K_{H_2} = \frac{k_{H_2}}{k'_{H_2}}; \quad r_{H_2} = k_2 \left(p_{H_2} C_\theta^2 - \frac{C_{H\theta}^2}{K_{H_2}} \right); \quad C_{H\theta}^2 = K_{H_2} p_{H_2} C_\theta^2$$

$$r_T = k'_T C_{T\Delta} - k_T p_T C_\Delta; \quad K'_T = \frac{k'_T}{k_T}; \quad r_T = k_T (K'_T C_{T\Delta} - p_T C_\Delta); \quad C_{T\Delta} = \frac{p_T C_\Delta}{K'_T} = K_T p_T C_\Delta$$

$$r_{transD} = k'_{transD} C_{transD\Delta} - k_{transD} p_{transD} C_\Delta; \quad K'_{transD} = \frac{k'_{transD}}{k_{transD}};$$

$$r_{transD} = k_{transD} (K'_{transD} C_{transD\Delta} - p_{transD} C_\Delta); \quad C_{transD\Delta} = \frac{p_{transD} C_\Delta}{K'_{transD}} = K_{transD} p_{transD} C_\Delta$$

$$r_{cisD} = k'_{cisD} C_{cisD\Delta} - k_{cisD} p_{cisD} C_\Delta; \quad K'_{cisD} = \frac{k'_{cisD}}{k_{cisD}};$$

$$r_{cisD} = k_{cis}(K'_{cis}C_{cisD\Delta} - p_{cisD}C_{\Delta}); C_{cisD\Delta} = \frac{p_{cis-D}C_{\Delta}}{K'_{cisD}} = K_{cisD}p_{cisD}C_{\Delta}$$

Bilanțul centrilor activi este reprezentat prin ecuația:

$$C_{0\Delta} = C_{\Delta} + C_{N\Delta} + C_{T\Delta} + C_{H\Delta} + C_{trans-D\Delta} + C_{cis-D\Delta}$$

$$C_{0\theta} = C_{\theta} + C_{H\theta}$$

$$C_{0\Delta} = C_{\Delta} + K_N p_N C_{\Delta} + K_T p_T C_{\Delta} + K_{transD} p_{transD} C_{\Delta} + K_{cisD} p_{cisD} C_{\Delta}$$

$$C_{\Delta} = \frac{C_{0\Delta}}{(1 + K_N p_N + K_T p_T + K_{transD} p_{transD} + K_{cisD} p_{cisD})} \quad (15)$$

$$C_{0\theta} = C_{\theta} + K_{H_2}^{1/2} p_{H_2}^{1/2} C_{\theta}$$

$$C_{\theta} = \frac{C_{0\theta}}{1 + K_{H_2}^{1/2} p_{H_2}^{1/2}} \quad (16)$$

Prin simplificarea ecuațiilor s-au obținut următoarele trei relații care exprimă viteza de reacție în funcție de constantele de adsorbție la echilibru:

$$r_{N-T} = k_{N-T} \frac{K_N K_2^2 p_N p_{H_2}^2}{(1 + K_{H_2}^{1/2} p_{H_2}^{1/2})^4 (1 + K_N p_N + K_T p_T + K_{transD} p_{transD} + K_{cisD} p_{cisD})} \quad (17)$$

$$r_{T-transD} = k_{T-transD} \frac{K_{H_2}^3 K_T p_T p_{H_2}^3}{(1 + K_{H_2}^{1/2} p_{H_2}^{1/2})^6 (1 + K_N p_N + K_T p_T + K_{transD} p_{transD} + K_{cisD} p_{cisD})} \quad (18)$$

$$r_{T-cisD} = k_{T-cisD} \frac{K_{H_2}^3 K_T p_T p_{H_2}^3}{(1 + K_{H_2}^{1/2} p_{H_2}^{1/2})^6 (1 + K_N p_N + K_T p_T + K_{transD} p_{transD} + K_{cisD} p_{cisD})} \quad (19)$$

$$r_{cisD-transD} = k_{cisD-transD} \frac{K_{cisD} p_{cisD}}{(1 + K_N p_N + K_T p_T + K_{transD} p_{transD} + K_{cisD} p_{cisD})} \quad (20)$$

$$r_{cisD-transD} = k_{cisD-transD} \frac{(K_{cisD} p_{cisD} - \frac{K_{transD} p_{transD}}{K_{ech}})}{(1 + K_N p_N + K_T p_T + K_{transD} p_{transD} + K_{cisD} p_{cisD})} \quad (20)$$

p_i = presiunea parțială a componentelor,

k_{N-T} = constanta de viteză pentru reacția de hidrogenare a naftalinei la tetralină,

$k_{T-transD}$ = constanta de viteză la hidrogenarea tetralinei la trans-decalină,

k_{T-cisD} = constanta de viteză pentru reacția de hidrogenare a tetralinei la cis-decalină,

$k_{cisD-transD}$ = constanta de viteză pentru reacția de hidrogenare a cis-decalinei la trans-decalină,

K_N = constanta de echilibru pentru adsorbția naftalinei,

K_{H_2} = constanta de echilibru pentru adsorbția hidrogenului,

K_T = constanta de echilibru pentru adsorbția tetralinei,

K_{transD} = constanta de echilibru pentru adsorbția trans-decalinei,

K_{cisD} = constanta de echilibru pentru adsorbția cis-decalinei.

K_{ech} = constanta de echilibru a reacției de izomerizare a cis-decalinei la trans-decalină.

Constantele de viteză de reacție k_{N-T} , $k_{T-transD}$, k_{T-cisD} , $k_{cisD-transD}$ sunt descrise de relația Arrhenius:

$$k_i = A_{0i} \cdot \exp\left(\frac{-E_{ai}}{RT}\right) \quad i = 3, 4, 5, 6. \quad (21)$$

în care A_0 este factorul pre-exponențial Arrhenius, E_a este energia de activare, T - temperatura, R - constanta generală a gazelor ideale.

Tabel 4.1. Mărimi termodinamice de bază ale trans-decalinei și cis-decalinei /126/

	Trans-decalina	Cis-decalina
$\Delta H_{f,298}^0$ J/mol	$-1,824 \cdot 10^5$	$-1,691 \cdot 10^5$
$\Delta G_{f,298}^0$ J/mol	$7,348 \cdot 10^4$	$8,587 \cdot 10^4$
α (J/mol·K)	-97,67	-112,5
β (J/mol·K)	1,045	1,118
γ (J/mol·K)	$-5,476 \cdot 10^{-4}$	$-6,607 \cdot 10^{-4}$
δ (J/mol·K)	$8,981 \cdot 10^{-8}$	$1,437 \cdot 10^{-7}$

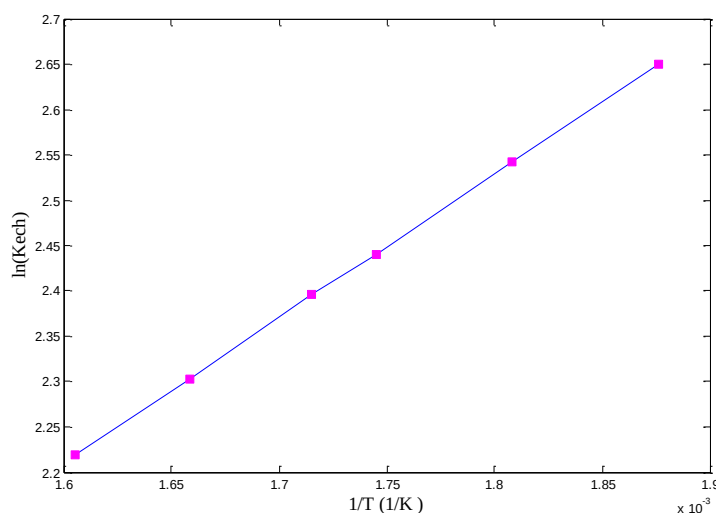


Fig. 4.1. Variația logaritmului constantei de echilibru în funcție de 1/T pentru reacția de izomerizare a cis-decalinei la trans-decalină

4.3. Rezultate obținute

Metoda celor mai mici pătrate s-a utilizat la estimarea parametrilor modelului cinetic, atât pentru reacția de hidrogenare a naftalinei la tetralină, hidrogenarea tetralinei la decalină, cât și pentru izomerizarea cis-decalinei în trans-decalină. Aceasta constă în minimizarea unei funcții obiectiv (funcție de eroare a modelului) definită ca suma pătratelor diferențelor dintre valorile conversiei/randamentului, măsurate experimental și cele calculate pe baza modelului cinetic propus:

$$SSE = \sum (Y_{exp} - Y_{calc})^2 \quad (41)$$

O evaluare a corelării datelor experimentale cu modelul cinetic propus, este reprezentată grafic în figurile 4.2, 4.3 și 4.4. Valorile estimate prin calcul și valorile experimentale pot fi considerate apropiate.

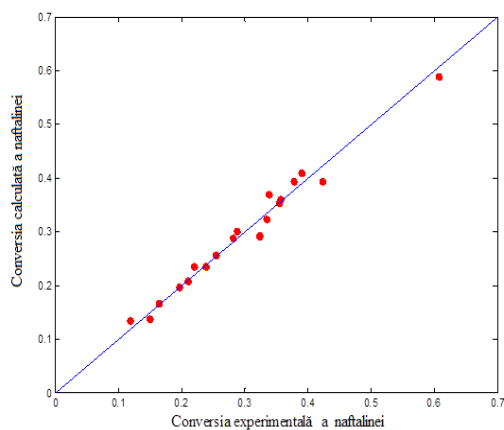


Fig. 4.2. Valorile calculate ale conversiei naftalinei comparativ cu valorile experimentale

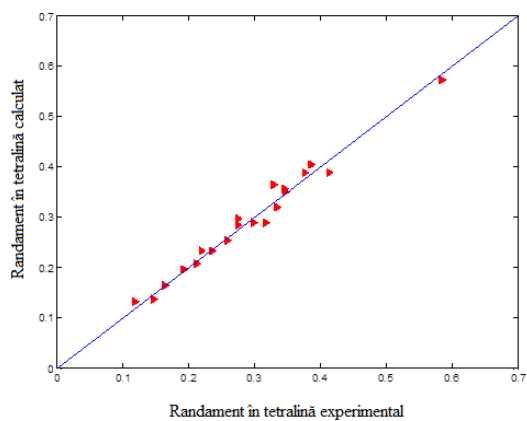


Fig. 4.3. Valorile calculate ale randamentului în tetralină comparativ cu valorile experimentale

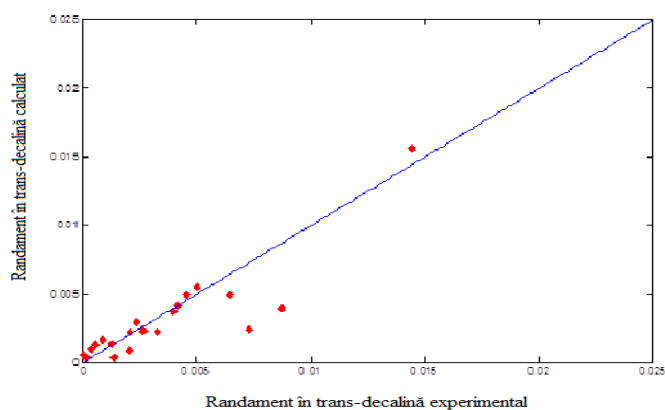


Fig. 4.4. Valorile calculate ale randamentului în trans-decalina comparativ cu valorile experimentale

Tabel 4.3. Parametrii modelului cinetic

Parametrul	Valoarea
A_{03} [mol·s ⁻¹ ·kg ⁻¹]	3,406
A_{04} [mol·s ⁻¹ ·kg ⁻¹]	2,763
A_{05} [mol·s ⁻¹ ·kg ⁻¹]	0,2621
A_{06} [mol·s ⁻¹ ·kg ⁻¹]	0,8435
E_3 [kJ·mol ⁻¹]	15,52
E_4 [kJ·mol ⁻¹]	17,48
E_5 [kJ·mol ⁻¹]	52,04
E_6 [kJ·mol ⁻¹]	65,44
K_N [bar ⁻¹]	$71,89 \cdot 10^{-3}$
K_{H2} [bar ⁻¹]	$10,28 \cdot 10^{-3}$
K_T [bar ⁻¹]	$20,25 \cdot 10^{-3}$
K_{transD} [bar ⁻¹]	$60,11 \cdot 10^{-3}$
K_{cisD} [bar ⁻¹]	$8,744 \cdot 10^{-3}$

Valorile energiilor de activare pentru hidrogenarea tetralinei la trans-decalină (17,48 kJ/mol) și respectiv la cis - decalină (52,04 kJ/mol) sunt mai mici decât valorile publicate de Resasco și colaboratorii /129/

care au obținut prin modelare valori de 141 kJ/mol pentru hidrogenarea tetralinei la izomerul trans și respectiv 117 kJ/mol în cazul hidrogenării la cis-decalină, în condițiile în care factorii pre-exponențiali au valori apropiate. Aceste valori publicate în studiul /129/ sunt oarecum surprinzătoare, ținând seama că randamentul trans-decalinei obținut de acești autori ajunge la valori de cca. trei ori mai mari decât randamentul cis-decalinei; autorii stabilesc că randamentul mai mare al trans-decalinei comparativ cu izomerul cis este susținut de energia de activare a reacției de izomerizare a cis - decalinei în izomer trans, care este mai mică (98 kJ/mol) decât pentru hidrogenarea tetralinei în cei doi izomeri ai decalinei. Energia de activare obținută de noi pentru izomerizarea cis-decalinei în trans-decalină (65,44 kJ/mol) este mai mare decât pentru hidrogenarea tetralinei la decaline, dar mult mai mică decât cea obținută de Resasco (98 kJ/mol) în lucrarea /129/. Energia de activare calculată în teză pentru hidrogenarea naftalinei la tetralină (15,52 kJ/mol) este mai mică decât energiile de activare ale reacțiilor de hidrogenare a tetralinei la cis și trans-decalină, fapt care este în concordanță cu reactivitatea mai mare a naftalinei comparativ cu tetralina.

5. CONCLUZII

1. S-a urmărit influența naturii și structurii sistemelor catalitice, precum și a parametrilor de operare, prin sintetizarea și testarea unor catalizatori, activi la hidrogenarea naftalinei și a metilnaftalinelor, pe suporturi de γ -Al₂O₃ sau silice mezoporoasă tip HMS: CoMo/ γ -Al₂O₃; NiCoMoRe/ γ -Al₂O₃; PtPd/ γ -Al₂O₃; NiMo/ γ -Al₂O₃+PtPd/ γ -Al₂O₃ (în sistem bistrat catalitic); Ru/ γ -Al₂O₃; Ru-Sn/Al-HMS+Al₂O₃. Din rezultatele obținute la caracterizarea catalizatorilor se evidențiază următoarele:

a. Catalizatorul cu cea mai mare aciditate este catalizatorul monometalic Ru/ γ -Al₂O₃ (72,58 meq/cm²), urmat de catalizatorul bimetalic CoMo/ γ -Al₂O₃ (62,77 meq/cm²) și de NiCoMoRe/ γ -Al₂O₃ (30,65 meq/cm²). Catalizatorul cu cea mai mică valoare a tăriei acide a fost PtPd/ γ -Al₂O₃ (19,85 meq/cm²).

b. Catalizatorul cu cea mai mare concentrație a centrilor acizi tari, raportată la unitatea de suprafață, este catalizatorul monometalic Ru/ γ -Al₂O₃ (43,28 meq/cm²), iar apoi catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃ (23,54 meq/cm²).

c. Cel mai mare volum de pori corespunde catalizatorului PtPd/ γ -Al₂O₃ (860 mm³/g), cu o valoare dublă față de catalizatorul RuSn/Al-HMS+ γ -Al₂O₃ (409 mm³/g) urmat de catalizatorul monometalic Ru/ γ -Al₂O₃ (628 mm³/g), catalizatorul tetrametalic NiCoMoRe (342 mm³/g) și catalizatorul bimetalic NiMo/ γ -Al₂O₃ (336 mm³/g). Cea mai mică valoare a volumului porilor a fost înregistrată pentru CoMo/ γ -Al₂O₃ (164 mm³/g).

d. Catalizatorul cu cel mai mare diametru mediu al porilor este monometalic pe suport de alumina Ru/ γ -Al₂O₃ (72,25 Å) urmat de catalizatorul bimetalic pe suport de alumina PtPd/ γ -Al₂O₃ (62,54 Å), și catalizatorul NiCoMoRe/ γ -Al₂O₃ (43,10 Å). Valoarea cea mai mică a diametrului porilor s-a înregistrat în cazul catalizatorului CoMo/ γ -Al₂O₃ (32,68 Å). Toți catalizatorii au diametre de pori în domeniul mezoporilor (> 20 Å).

e. Cea mai mare suprafață specifică o prezintă catalizatorul $\text{RuSn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($411,907 \text{ m}^2/\text{g}$), urmat de catalizatorul $\text{PtPd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($407,032 \text{ m}^2/\text{g}$). Catalizatorul bimetalic $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ are suprafața specifică de 2 ori mai mare decât catalizatorul bimetalic $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Catalizatorul tetrametalic $\text{NiCoMoRe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ are o suprafață specifică ($248,9 \text{ m}^2/\text{g}$) cu valoare apropiată de cea a catalizatorului monometalic $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($255,297 \text{ m}^2/\text{g}$).

2. Catalizatorul **$\text{NiCoMoRe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$** a fost testat la hidrogenarea naftalinei în următoarele condiții: temperatura de $280 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$, presiunea de $60 - 80 \text{ atm}$ și viteza volumară $1,5 - 6 \text{ h}^{-1}$. Conversia cea mai mare (98%) s-a obținut la temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$, viteză volumară $1,5 \text{ h}^{-1}$ și presiune de 60 atm . Curbele de variație a conversiei în funcție de temperatură prezintă maxim la $300 \text{ }^\circ\text{C}$, iar tendința de scădere a conversiei naftalinei la temperaturi mai mari de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ se poate datora intensificării reacțiilor inverse de dehidrogenare a tetralinei și decalinei. Hidrogenarea naftalinei decurge cu formare preponderent de tetralină (cca. 80% la $300 \text{ }^\circ\text{C}$ și viteză volumară $1,5 \text{ h}^{-1}$), cu un randament de aprox. trei ori mai mare decât randamentul în decalină (trans+cis). Dintre izomerii decalinei predomină izomerul trans, atât datorită stabilității termodinamice mai mari comparativ cu izomerul cis, cât și datorită funcției acide a catalizatorului care favorizează izomerizarea cis-decalinei în izomerul trans, în condițiile studiate. Formarea trans-decalinei este favorizată și de creșterea timpului de contact, care are ca efect izomerizarea unei fracțiuni din cis-decalina formată în etapa primară a hidrogenării naftalinei. Rezultatele experimentale confirmă faptul că la presiuni ridicate (80 atm), viteza reacției de hidrogenare a naftalinei și randamentele produșilor de reacție sunt influențate negativ, comparativ cu presiuni mai joase, probabil datorită depunerilor de cocs pe catalizator.

3. S-a investigat influența catalizatorului **$\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$** asupra hidrogenării naftalinei în scopul verificării comportamentului Co și Mo, componente catalitice ale sistemului tetrametalic din catalizatorul $\text{NiCoMoRe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Catalizatorul $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ are ca efect creșterea în mai mică măsură a conversiei naftalinei și obținerea unui randament mai mare de tetralină, concomitent cu obținerea unui randament mai mic de decalină, comparativ cu catalizatorul care conține în plus nichel și reniu. Această comportare poate fi atribuită efectului catalitic mai pronunțat al Ni asupra hidrogenării în ambele etape a nucleelor aromatice din naftalină, comparativ cu Co și Mo și reactivității diferite ale celor două nuclee aromatice. Formarea unor hidrocarburi aromatice cu catenă diferită de a naftalinei în prezența catalizatorului $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se poate datora acidității mai mari a acestui catalizator, raportată la suprafața sa specifică.

4. Catalizatorul **$\text{PtPd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$** a condus la conversii mari ale naftalinei (peste 95%), la temperatură de reacție mai mică. Creșterea temperaturii determină creșterea randamentului în tetralină pe tot domeniul de temperatură studiat (230 și $270 \text{ }^\circ\text{C}$). Randamentul în decaline este relativ mare (15% - 60% , predominant izomer trans), fapt care dovedește capacitatea ridicată a componentelor Pt și Pd de a activa reacția de hidrogenare totală a naftalinei, deci implicit hidrogenarea tetralinei, mai puțin reactivă decât naftalina. Pe tot domeniul de presiune investigat ($30 - 50 \text{ atm}$) se obține preferențial trans-decalină al cărei randament crește cu mărirea presiunii, în timp ce randamentul în cis-decalină scade.

5. Activitatea catalizatorului **PtPd/ γ -Al₂O₃ parțial dezactivat** (în contact cu dimetildisulfură) în reacția de hidrogenare a naftalinei a fost mai mică comparativ cu catalizatorul proaspăt. Catalizatorul parțial dezactivat favorizează mult mai puțin hidrogenarea tetralinei, el având influență mai importantă asupra hidrogenării parțiale a naftalinei, mai reactivă la hidrogenare decât tetralina. Conversia obținută la hidrogenarea naftalinei pe catalizatorul proaspăt a fost aproape totală (peste 95 %), în timp ce pentru catalizatorul parțial dezactivat conversia a avut valori mult mai mici (cca. 30%) și a fost influențată puternic de creșterea vitezei volumare.

6. Conversiile obținute la hidrogenarea naftalinei pe catalizator de **Ru/ γ -Al₂O₃** sunt mai mici comparativ cu catalizatorii bimetalici studiați în cadrul tezei, fiind nevoie de temperatură ridicată (360 °C) și viteză volumară mică (1,5 h⁻¹), pentru a înregistra conversii de cca 20%. Produsul de reacție principal obținut la hidrogenarea naftalinei pe catalizator de **Ru/ γ -Al₂O₃** a fost tetralina, concentrațiile cis-decalinei și trans-decalinei în amestecul de reacție fiind mici (sub 1 %).

7. La investigarea catalizatorului **RuSn/Al-HMS+ γ -Al₂O₃** s-a urmărit influența adaosului de Sn, precum și a modificării acidității suportului, la hidrogenarea naftalinei. În aceleași condiții de reacție, acest catalizator bimetalic a condus la obținerea unor valori mai mari ale conversiei naftalinei (cca 32 %), comparativ cu catalizatorul monometalic Ru/ γ -Al₂O₃ (15,7 %). Produsul principal de reacție este și în acest caz tetralina; nu s-a înregistrat practic formarea decalinei în condițiile studiate, dar amestecul de reacție conține produși de alchilare a naftalinei și tetralinei, datorită unor reacții de hidrocracare și alchilare, simultane și concurente, favorizate de acest tip de catalizator.

8. S-au studiat condițiile optime de reacție pentru hidrogenarea naftalinei, în cazul în care se reduce la jumătate stratul de catalizator de **PtPd/ γ -Al₂O₃** și se înlocuiește cu un strat de catalizator de **NiMo/ γ -Al₂O₃**. Pentru a realiza aceleași conversii (peste 90 %), temperatura la hidrogenarea naftalinei pe sistem catalitic bistrat **NiMo/ γ -Al₂O₃+PtPd/ γ -Al₂O₃** trebuie să fie cu aprox. 100 grade mai mare decât pentru catalizatorul monostrat **PtPd/ γ -Al₂O₃**. Hidrogenarea naftalinei pe strat dublu de catalizator este însă mai selectivă, rezultând tetralina cu randament de cca 90 %, în timp ce catalizatorul monostrat **PtPd/ γ -Al₂O₃** conduce la randamente în tetralină de maxim 50 %.

9. Din analiza comparativă a performanțelor catalizatorilor studiați pentru hidrogenarea **naftalinei** rezultă următoarele:

a. Catalizatorul cel mai activ este PtPd/ γ -Al₂O₃, pentru care se obțin conversii mai mari de 90 %, în domeniul de temperatură 230 - 270 °C. Conversii ale naftalinei mai mari de 90 % s-au obținut și pentru catalizatorul de NiCoMoRe/ γ -Al₂O₃, dar la temperaturi situate în intervalul 280 - 350 °C în timp ce pentru catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃, astfel de conversii s-au obținut la temperatura de 370 °C. Valori mari ale conversiei (peste 90 %) s-au înregistrat și pentru catalizatorul în dublu strat NiMo/ γ -Al₂O₃+PtPd/ γ -Al₂O₃, în intervalul 320 - 370 °C.

b. Catalizatorul cu cele mai slabe performanțe a fost Ru/ γ -Al₂O₃, cu o valoare maximă a conversiei de aproximativ 20 %.

- c. Toți catalizatorii au avut selectivitate mărită pentru tetralină.
- d. Producții de hidrogenare totală s-au obținut în general în raport trans: cis-decalină de 3:1.
- e. Catalizatorul pe suport zeolitic $\text{RuSn/Al-HMS}+\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ favorizează și reacții de hidrocracare și alchilare.
10. Dintre rezultatele obținute la hidrogenarea **2-metilnaftalinei** pe catalizatorul **PtPd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$** , menționăm următoarele:
- a. Producții principale de reacție sunt 2-metiltetralină, 1-metiltetralină, 2-metil-cis-decalină, 2-metil-trans-decalină, 1-metil-cis-decalină și 1-metil-trans-decalină.
- b. Randamentul în 2-metiltetralină s-a menținut practic constant (cca. 31 %), în intervalul de temperatură 230 – 270 °C, presiune 30 atm și viteză volumară 6 h⁻¹. Randamentul în 2-metil-cis-decalină este mai mic (cca 14%) decât randamentul în izomerul 2-metil-trans-decalină (aprox. 23 %), rezultat care poate fi explicat prin stabilitatea termodinamică mai ridicată a izomerului trans.
- c. Randamentele în izomerii 1-metil-substituiți (tetraline și decaline), deși sunt relativ mici (3 % 1-metiltetralină, 5 % trans-1-metil-decalina, 6 % cis-1-metil-decalina), sugerează ipoteza izomerizării intermediarilor formați în diferite etape ale reacției.
- d. Presiunea are o influență favorabilă mai mare asupra produșilor de hidrogenare totală, trans- și cis-2-metil-decalina. Produsul majoritar este 2-metil-trans-decalina, cu un randament de aproximativ 52 % la 50 atm. Randamentul în 2-metil-cis-decalină este de aproximativ 3 - 4 ori mai mic decât pentru izomerul trans.
- e. Creșterea vitezei volumare influențează în mai mare măsură randamentele în producții de hidrogenare 1-substituiți, rezultați ca urmare a unor reacții succesive și paralele de izomerizare.
11. Amestecul de **izomeri ai dimetilnaftalinei** a fost testat în procesul de hidrogenare pe catalizatorul **PtPd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$** , cu următoarele rezultate mai importante:
- a. Randamentul în dimetiltetraline (33 % - 36 %) a fost în general mai mare comparativ cu randamentul în dimetildecaline (29 % - 33 %). Randamentele în izomeri ai dimetildecalinei au un maxim la 250 °C și scad cu creșterea temperaturii pe intervalul 250 - 270 °C. Scăderea randamentelor la valori mai mari ale temperaturii (peste 250 °C) se datorează unor reacții concurente de izomerizare și de dehidrogenare a acestor hidrocarburi.
- b. Presiunea ridicată (peste 40 atm) favorizează hidrogenarea dimetilnaftalinei la dimetildecalină, valoarea cea mai mare a randamentului fiind atribuită hidrocarburilor rezultate prin hidrogenarea naftalinelor β,β disubstituie (2,6; 2,7 și 2,3 dimetilnaftalina), cu molecule mai puțin voluminoase, care pot fi mai ușor adsorbite pe centrii activi ai catalizatorului.
- c. Randamentul total în dimetiltetraline scade de la cca. 80 % la aprox. 50 % cu creșterea vitezei volumare, îndeosebi în intervalul 1,5 – 3 h⁻¹, în timp ce randamentul total în dimetildecaline înregistrează un maxim de cca 28 % pentru o viteză volumară de 3 h⁻¹.

12. În aceleași condiții de reacție, conversiile descresc în ordinea: **naftalină > metilnaftalină > dimetilnaftalină**; conversia maximă este de cca 90 % pentru naftalină, 80 % pentru metilnaftalină și de numai 70 % în cazul dimetinaftalinei. Aceste rezultate experimentale demonstrează că factorul difuzional are o contribuție mai însemnată comparativ cu efectul electronic al grupărilor metil, în procesul catalitic complex al hidrogenării naftalinei și metilnaftalinelor.

13. Energia de activare pentru hidrogenarea naftalinei la tetralină (15,52 kJ/mol) este mai mică decât energiile de activare pentru hidrogenarea tetralinei la trans și cis-decalină (17,48 kJ/mol, respectiv 52,04 kJ/mol), în concordanță cu reactivitatea mai mare a naftalinei care are caracter aromatic mai scăzut comparativ cu tetralina. Energia de activare mai mică obținută pentru hidrogenarea tetralinei la trans-decalină sugerează că intermediarul care conduce la cis-decalină este mai puțin stabil decât intermediarul care conduce la izomerul trans.

Contribuții originale

1. Sinteza, caracterizarea și testarea unor catalizatori pe bază de nichel, molibden, platină, paladiu și cobalt pentru hidrogenarea hidrocarburilor aromatice biciclice cu nuclee condensate.

2. Sinteza și testarea unui sistem catalitic, alcătuit din patru metale (Ni, Co, Mo, Re), cu performanțe ridicate la hidrogenarea naftalinei. Acest catalizator nu a fost raportat de alți cercetători în literatura de specialitate.

3. Studiul sistematic al procesului de hidrogenare a naftalinei, 2-metilnaftalinei și dimetilnaftalinelor, în regim continuu, în prezența catalizatorilor sintetizați; influența temperaturii, presiunii și vitezei volumare, asupra conversiei și randamentelor în produși de reacție.

4. Prezența staniului ca promotor pe catalizatorul $\text{RuSn/Al-HMS}+\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ îmbunătățește activitatea în procesul de hidrogenare a naftalinei, dar favorizează și reacțiile secundare de izomerizare și cracare.

5. Obținerea de date experimentale noi privind reactivitatea relativă la hidrogenare pe catalizator de $\text{PtPd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a hidrocarburilor cu scheletul naftalinei, dependent de numărul de grupări metil la nucleu.

6. Evidențierea condițiilor de reacție pentru catalizatorii investigați la care hidrogenarea naftalinelor decurge preponderent parțial sau total și argumentarea cu date experimentale a raportului izomerilor cis/trans obținut la hidrogenarea acestor hidrocarburi aromatice.

7. Estimarea parametrilor cinetici la hidrogenarea naftalinei.

Lucrări publicate cu rezultate prezentate în teză

1. Andra-Ioana Popescu (Stănică), Mihaela Bomboș, Rami Doukeh, Dorin Bomboș, Ion Bolocan, *Acidity Influence of Ru Catalysts on the Hydrogenation of Naphthalene*, Rev. Chim. (Bucharest), 2016, **67** (3), p. 570 – 574.
2. Andra-Ioana Popescu (Stănică), Mihaela Bomboș, Rami Doukeh, Dorin Bomboș, Ion Bolocan, *Hydrogenation of Naphtalene on Ni-Co-Mo-Re/ γ -Al₂O₃ Catalyst*, Rev. Chim. (Bucharest), 2016, **67** (9), p.1838 – 1842.
3. Andra-Ioana Popescu (Stănică), Mihaela Bomboș, Daniela Roxana Popovici, Dorin Bomboș, Ion Bolocan, *Hydrogenation of Naphthalene on Pt-Pd Catalyst*, Rev. Chim.(Bucharest), 2017, **68** (2), 210 - 214.
4. Andra-Ioana Popescu (Stănică), Rami Doukeh, Ion Bolocan, *Hydrogenation of Dimethylnaphthalene on PtPd/ γ -Al₂O₃ Catalyst*, 2nd International Colloquium Energy and Environmental Protection, Ploiești, 2016.

Direcții viitoare de cercetare

1. Testarea catalizatorului NiCoMoRe/ γ -Al₂O₃ la hidrogenarea altor hidrocarburi aromatice mono- și polinucleare.
2. Studiul reacțiilor secundare care au loc la hidrogenarea catalitică a hidrocarburilor aromatice biciclice cu nuclee condensate.
3. Calcule cinetice pentru procesul catalitic de hidrogenare a metilnaftalinei și dimetilnaftalinei.
4. Studiul influenței acidității suportului asupra activității catalizatorilor la hidrogenarea hidrocarburilor aromatice.

BIBLIOGRAFIE

1. Abena, O.B., Dalai, A.K., Ferdous, D., Adjaye, J., The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2006, **84**, 10, 572 - 580
2. Beltramone, A.R., Resasco, D.E., Alvarez, W.E., Choudhary, T.V., Industrial and Engineering Chemistry Research, 2008, **47**, 7161 - 7166
3. Jacquin, M., Jones, J.D., Roziere, J., Albertazzi, S., Applied Catalysis A: General, 2003, **251**, 131-141
4. Albertazzi, S., Ganzerla, R., Gobbi, C., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003, **200**, 261- 270
5. Koo, K.Y., Jung, H.U., Yoon, W.L., International Journal of Hydrogen Energy, 2014, **39**, 5696 - 5703
6. Li, F., Yi, X., Zheng, J., Jin, H., Catalysis Communications, 2009, **11**, 266 - 271
7. Zhang, Y., Hanayama, K., Tsubaki, N., Catalysis Communication, 2007, **7**, 251 – 254
8. Nylen, U., Pawelec, B., Applied Catalysis: A, General, 2006, **299**, 14 – 29
9. Moggi, P., Applied Catalysis A: General, 1999, **182**, 257 – 265
10. Kim, S.C., Mahm, W.S., Shim, W.G., Journal of Hazardous Materials, 2007, **141**, 305 - 315
11. Kim, J.H., Kim, K.L., Applied Catalysis A: General., 1999, **181**, 103 – 111
12. Holmberg, M., Lundstrom, I., Applied Surface Science, 1996, **93**, 67 – 76
13. Olaru, I., Almășan, V., Samoilă, C., Heat treatment & Surface Engineering, 2008, **42**, 8 -10
14. Hair, L.M., Owens, L., Tillotson, T., Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, **186**, 168 – 176
15. Yu, C.C., Ramanathan, S., Oyama, S.T., Journal of Catalysis, 1998, **173**, 1 – 9
16. Kourtakis, K., Wedesboro, S., Field of Search, 2012, **502**, 308 – 324
17. Suppino, S.R., Landers, R., Cobo, A., Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2015, **114**, 295-309
18. Cui, Z., Liu, C., Liao, J., Electrochimica Acta, 2008, **53**, 7807 – 7811
19. Guido, Busca, Heterogenous Catalytic Materials, Elsevier, Oxford, 2014
20. Hassan, F., Al-Duri, B., Wood, J., Chemical Engineering Journal, 2012, **207 - 208**, 133 – 141
21. Monteiro, A., Natividad, R., Winterbottom, J., Catalysis Today, 2008, **130**, 471 – 485
22. Föttinger, K., Bokhoven, J. A., Nachttegaal, M., Journal of Physical Chemistry Letters, 2011, **2**, 428 - 433
23. Masalska, A., Grzechowiak, J. R., Jaroszewska, K., Topics in Catalysis, 2013, **56**, 981 – 994
24. Jaroszewska, K., Masalska, A., Grzechowiak, J.R., Grams, J., Applied Catalysis A: General 2015, **505**, 116–130
25. Andrew, D., Bowers, G., Song, C., Materials Science and Engineering Fuel Science, Academic Projects Building Pennsylvania State University, 2009
26. Pawelec, B., La Parola, V., Navarro, R.M., Carbon, 2006, **44**, 84 – 98
27. Morales, R., Melo, L., Journal of Molecular Catalysis A : Chemical, 2005, **228**, 227 - 232
28. Yoshimura, Y., Yasuda, H., Applied Catalysis: A, General, 2001, **207**, 303 - 307
29. Joo, H.S., Guin, A.J., Fuel Processing Technology, 1996, **49**, 137 - 155
30. Du, M., Qin, Z., Ge, H., Fuel Processing Technology, 2010, **91**, 1655 – 1661
31. Infantes-Molina, A., Merida-Robles, J., Rodriguez-Castellon, E., Applied Catalysis B: Environmental, 2007, **73**, 180–192

32. Tsai, M., Massoth, F.E., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1991, **30**, 22 - 28
33. Salerno, P., Mendioroz, S., *Applied Catalysis: A, General*, 2004, **259**, 17 - 28
34. Ferraz, G.A.S., Fatima, M.Z., *Applied Catalysis: A, General*, 2010, **384**, 51 - 57
35. Cheng, X., Kan, A.T., Tomson, M.B., *Nanopart. Journal Research*, 2005, **7**, p. 555 - 567
36. Perego, C., Villa, P., *Catalysis Today*, 1997, **34**, 281 - 305
37. Martin, S., Freund, J., *Catalysis Letters*, 2013, **143**, 375 - 385
38. Pachomov, B., *Kinetics and Catalysis*, 2005, **46**, 669 - 683
39. Jongpatiwut, S., Li, Z., Resasco, D.E., Alvarez, W.E., *Applied Catalysis A: General*, 2004, **262**, 241–253
40. Rautanen, P., *Industrial Chemistry Publication Series*, 2002, **14**, 40 – 45
41. Aliev, R.R., Radchenko, E.D., *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 1994, **30**, 57 – 63
42. Shenghua, H., Mingwei, X., *Chinese Journal of Catalysis*, 2011, **32**, 917 – 925
43. Park, K.C., Yim, D.J., *Catalysis Today*, 2002, **74**, 281 – 290
44. Albertazzi, S., Donzel, N., *Catalysis Letters*, 2004, **96**, 157 – 164
45. Luo, M., Wang, Q., Li, G., Zhang, X., Wang, L., Jiang, T., *Catalysis, Science and Technology*, 2014, **4**, 2081-2090
46. Carrion, M.C., Manzano, B.R., Jalon, F.A., Maireles-Torres, P., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, **252**, 31–39
47. Zhang, H., Meng, X., Li, Y., Lin, Y.S., *Industrial Engineering Chemical Research*, 2007, **46**, 4186-4192
48. Infantes-Molina, A., Merida-Robles, J., Rodriguez-Castellon, E., *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **73**, 180–192
49. Masalska, A., *Catalysis Today*, 2008, **137**, 439 – 445
50. Brebeanu, G., *Fizico – chimia substanțelor naturale*, Ed. Universității Ploiești, 2000
51. Țunescu, R.C., *Tehnologia șteiului*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, vol. I, 1962
52. Speight, J.G., *Handbook of Petroleum Analysis*, Ed. John Wiley & Sons, New York, 2002
53. Speight, J.G., *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 3rd Edition, Marcel Dekker, New York, 1999
54. Nenișescu, C.D., *Chimie Organică*, Ed. Didactică și Pedagogică, vol. I, București, 1980
55. Cuiban, F., Bolocan, I., Barbu, E., *Chimie organică modernă*, Editura Universității din Ploiești, vol. I, 251- 253, 2004
56. Eliel, E.L., Wilen, S.H., Mander, L.N., *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley-Interscience, New York, 1994
57. Clayden, J., Greeves, N., Warren, S., *Organic Chemistry*, Oxford University Press Inc., New York, 2012, 378 – 381
58. Lecrenay, E., Sakanishi, K., Mochida, I., Suzuka, T., *Applied Catalysis A: General*, 1998, **175**, 237-243
59. Aguilar, R.G., Valenzuela, M.A., *Applied Catalysis: A, General*, 1992, **90**, 25 – 34
60. Barrio, V.L., Arrias, P.L., Cambra, J.F., *Applied Catalysis: A, General*, 2003, **242**, 17 – 30

61. Grezchowiak, J.R., Szyszka, I., *Catalysis Today*, 2008, **137**, 433 – 438
62. Trimm, D.L., Lam, C.W., *Chemical Engineering Science*, 1980, **35**, 1731 – 1739
63. Trimm, D.L., Stanislaw, A., *Applied Catalysis*, 1986, **21**, 215 – 238
64. Ardakani, S.J., Liu, X., Smith, K.J., *Applied Catalysis A: General*, 2007, **324**, 9–19
65. Wang, H., Zhang, W., *Catalysis Letters*, 2005, **100**, 73-77
66. Li, J., Xia, H., Wu, Q., Hu, Z., Hao, Z., Zhu, Z., *Catalysis Today*, 2016, **271**, 172–178
67. Sekine, H., Ohshima, M., Kurokawa, H., *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2008, **95**, 99-105
68. Sanchez-Minero, F., Ramirez, J., Cuevas-Garcia, R., Rios-Castillo, J., *Revista Mexicana de Ingenieria Quimica*, 2010, 9 (2), 151-158
69. Yu, Y., Gutierrez, O.Y., Haller, G.L., Colby, R., Kabius, B., *Journal of Catalysis*, 2013, **304**, 135–148
70. Yu, Y., Fonfe, B., Jentys, A., Haller, G.L., van Veen, J.A.R., Gutiérrez, O.Y., *Journal of Catalysis*, 2012, **292**, 13–25
71. Kumar, S.A.K., Mathew, J., Shivanand, M. P., Niwate, Y., *Fuel Processing Technology*, 2014, **128**, 303–309
72. Souza, M.M., Aranda, D.A., *Physica Status Solidi*, 2001, **187**, 297 – 303
73. Boorman, P.M., Kydd, A.R., *Fuel*, 1992, **71**, 87 – 93
74. Ito, K., Kogasaka, Y., Kurokawa, H., Ohshima, M., Sugiyama, K., *Fuel Processing Technology*, 2002, **79**, 77– 80
75. Duchet, J. C., Gnofam, N., Lemberon, J. L., Perot, G., *Catalysis Today*, 1991, **10**, 593 – 612
76. Padmaja, P., Krishna, P., Pillai, K., Warriar, G.K, *Journal of Porous Materials* 2004, **11**, 147 – 155
77. Wang, X., Li, N., Webb, J.A., Pfefferle, L.D., Haller, G.L., *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **101**, 21–30
78. Ruan, M., Guan, J., He, D., Meng, T., Zhang, Q., *Royal Society of Chemistry Advanced*, 2015, **5**, 57700–57703
79. Zhang, H., Fu, X., *Physics Letters*, 2005, **339**, 370 – 377
80. Tanaka, H., Boulinguez, M., Vrinat, M., *Catalysis Today*, 1996, **29**, 209 – 213
81. Santikunaporn, M., Herrera, J., Jongpatiwut, S., *Journal of Catalysis*, 2004, **228**, 100 – 113
82. Murcia-Mascar, S., Pawelec, B., Fierro, J.L.G., *Catalysis Communications*, 2002, **3**, 305–311
83. Aboul-Gheit, A., Cosyns, J., *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology* 1976, **26**, 536 – 540
84. Pawelec, B., Venezia, A.M., La Parola, V., *Applied Surface Science*, 2005, **242**, 380–391
85. Pawelec, B., Venezia, A.M., La Parola, V., *Applied Catalysis A: General*, 2005, **283**, 165–175
86. Pawelec, B., La Parola, V., Thomas, S., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, **253**, 30–43
87. Venezia, A.M., La Parola, V., *Applied Catalysis A: General*, 2004, **264**, 31 – 43
88. Yin, C., Liu, H., Li, X., *Catalysis Letters*, 2014, **144**, 285–292
89. Sayan, Ş., Paul, J., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, **185**, 211–222
90. Brand, H.V., Redondo, A. *Journal of molecular catalysis A: Chemical*, 1997, **121** (1), 45 – 62

91. Gezork, A.C., Natividad, R., *Catalysis Today*, 2008, **130**, 471 – 485
92. Pawelec, B., Mariscal, R., *Applied Catalysis A*, 2002, **225**, 223 – 237
93. Satoa, K., Iwataa, Y., *Catalysis Today*, 1998, **45**, 367 – 374
94. Albertazzi, S., Rodriguez-Castellon, E., Livi, A., *Journal of Catalysis*, 2004, **228**, 218 – 224
95. Zhang, X., Zhang, Q., *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2009; **4**, 574 – 580
96. Usman, M., Dan, L., I., ChunShan, L., I., *Science China Chemistry*, 2014, **571**, 1-9
97. Schmitz, A.D., Bowers, G., *Catalysis Today*, 1996, **31**, 45 – 56
98. Ambruster, M., Behrens, M., Cinquini, F., 2012, **4**, 1048 – 1063
99. Romero, C.M., Thybaut, W.J., *Catalysis Today*, 2008, **130**, 231 – 242
100. Sapre, A.V., Gates, B. C., *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1981, **20**, 68 – 73
101. Zhan, X., Guin, J.A., *Energy and fuels*, 1994, **8** (6), 1384 – 1393
102. Masayuki, S., Chandrashekhar, V., *Catalysis Today*, 2006, **115**, 248 – 256
103. Hiyoshia, N., Inouea, T., *Catalysis Letters* 2006, **106**, 574 - 580
104. Albonetti, S., Baldi, G., *Catalysis Letters*, 2006, **108**, 197 – 201
105. Fiermans, L., De Gryse, R., *Journal of Catalysis*, 2000, **193**, 108 – 114
106. Yang, S., Stock, M.L., *Molecular Catalytic Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons and the Hydrotreating of Coal Liquids*, UNT Digital Library Chicago, Illinois, United States, 1996
107. Song, C., Ma, X., *Practical Advances in Petroleum Processing*, Springer Science, Bussiness Media Inc., New York, 2006
108. Montesinos, C., Zepeda, T., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, **113**, 146 – 162
109. Nagy, G., Polczmann, G., *Chemical Engineering Journal*, 2009, **154**, 307 – 314
110. Huang, T.C., Kang, B.C., *Industrial and Engineering Chemistry*, 1995, **34**, 1140 – 1148
111. Nieuwstad, Th.J., Klapwijk, P., Van Bekkum, H., *Journal of Catalysis*, 1973, **29**, 404 – 411
112. Gonzalez, H., Castillo, O., *Industrial Engineering Chemistry Resources*, 2013, **52** (7), 2510 – 2519
113. Speight, J. G., *The refinery of the future*, Elsevier Inc., UK, 2010
114. Ju, X., Zhang, L., *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2012, **28** (4), 538 – 543
115. Ding, L., Zheng, Y., Zhang, Z., *Applied Catalysis A: General*, 2007, **319**, 25–37
116. Choi, Y., *Applied Catalysis A: General*, 2015, **492**, 140 -150
117. Chen, T., Kang N., Lee, C., *Catalysis Today*, 2004, **95**, 913 – 918
118. Hamilton, D., *Brevet US 4.640.764*, 1987
119. Lucien, J.P., van der Berg, P., Germine, G., van Hooijdonk, H.M.J.K., Gjers, M., *Catalytic Hydroprocessing of Petroleum and Distillations*, Marcel Dekker Inc., New York, 1994
120. Yasuda, H., Yoshimura, Y., *Catalysis Letters*, 1997, **46**, 43 – 48
121. Weitkamp, A.W., *Advances in Catalysis* 1968, **18**, 1-110
122. Corma, A., Martinez, A., Martinez-Soria, V., *Journal of Catalysis*, 1997, **169**, 480 – 489

123. Lin, S.D., Song, C., *Catalysis Today*, 1996, **31**, 93 – 104
124. Fujikawa, T., Idei, K., Usui, K., *Applied catalysis A: General*, 2000, **192(2)**, 253 – 261
125. Yasuda, H., Kameoka, T., *Applied Catalysis, A*, 1999, **185**, 199 – 201
126. Vaarkamp, M., Reesink, B.H., *PCT Int. Patent Applied*, 1998, 35754
127. Navarro, R.M., Pawelec, B., Trejo, J.M., *Journal of Catalysis*, 2000, **189**, 184 – 194
128. Cooper, B. H., Stanislaus, A., *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 1996, **38**, 76 -123
129. Resasco, E.D., Santana, C.R., *Industrial Engineering Chemical Resources*, 2005, **44**, 7928 – 7934
130. Muhammad, U., Dan, Li., *Science China Chemistry*, 2014, **571**, 1- 9
131. Lin, S. D.; Vannice, M. A., *Journal of Catalysis*, 1993, **143**, 539 – 553
132. Rousset, J. L., Stievano, L., *Journal of Catalysis*, 2001, **202** (1), 163 – 168
133. Fujikawa, T., Idei, K., *Applied Catalysis A, General*, 2001, **205**, 71 – 77
134. Cristea, S., *Contribuții la hidroconversia catalitică a trigliceridelor din uleiurile vegetale*, Teză de doctorat, UPG Ploiești, 2015
135. Rizea(Neamțu-Rizea), C., *Studiul hidrogenării catalitice a esterilor acizilor grași*, Teză de doctorat, UPG Ploiești, 2016
136. Rouquero, J., Avnir, D., *Pure & Applied Chemistry*, 1994, **66**, 1739 – 1758
137. Thommes, M., *Chemie Ingenieur Technik*, 2010, **82**, 1059 - 1071
138. Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M., *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer Science, Business Media, New York, 2004
139. Katsumi, K., *Journal of Membrane Science*, 96, 1994, 59 – 89
140. Popescu (Stănică), A.I., Bomboș, M., Doukeh, R., Bomboș, D., Bolocan, I., *Rev. Chim.(Bucharest)*, 2016, **67**, 9, 1838-1842
141. Farag, H., Mochida, I., Sakanishi, K., *Applied Catalysis A: General*, 2000, **194 –195**, 147–157
142. Korret, S.C., Klein, M.T., *Industrial Engineering Chemical Research*, 1995, **34**, 101-117
143. Nimkarde, M., R., Vaidya, P., D., *Energy Fuels*, **2016, 30** (4), 3107–311
144. Lecrenay, E., Sakanishi, K., Mochida, I., Suzuka, T., *Applied Catalysis A: General*, 1998, **175**, 237-243
145. Redey, A., Hall, W.K., *Journal of Catalysis*, 1989, **119**, 534-537
146. Sauciuc, A., *Materiale biocombustibile obținute din biomasă folosind catalizatori pe bază de cobalt*, Teză de doctorat, Brașov 2012
147. Rocha, A.S., Moreno, E.L., *Catalysis Today*, 2008, **133–135**, 394 – 399
148. Escobar, J.C., Lora, E.S., *Renewable Sustainable Energy Review*, 2009, **130**, 1275 – 1287
149. Millini, R., Frigerio, F., *Journal of Catalysis*, 2003, **217**, 298 – 309
150. Fang, Y., Hu, H., *Catalysis Communications*, 2006, **7**, 264 – 267
151. Chen, C.,Y., Santilli, D.,S., *Studies in Science and Catalysis*, 2004, **154**, 2261- 2268
152. Young Kang, L.,N., *Theories and Applications of Chemical Engineering*, 2003, **9**, 2595 – 2878
153. Zhang, Y., Feng, J., *Modern Research in Catalysis*, 2014, **3**, 19 – 25

154. Niquille, A., Roel, P., Journal of Catalysis, 2006, **242**, 207 – 216
155. Hassan, F., Heterogeneous Catalysis in Supercritical Fluids, PhD Thesis, The University of Birmingham, 2011
156. Popescu (Stănică), A.I., Bomboș, M., Doukeh, R., Bomboș, D., Bolocan, I., Rev. Chim. (Bucharest), 2016, **67**, 3, 570 – 574
157. Popescu (Stănică), A.I., Bomboș, M., Popovici, D.R., Bomboș, D., Bolocan, I., Rev. Chim.(Bucharest), 2017, **68** (2), 210 - 214
158. Bresó-Femenia, E., Chaudret, B., Catalysis Science & Technology, The Royal Society of Chemistry, 2015, **5**, 2741-2751
159. Chen, H., Yang, H., Applied Catalysis A: General, 2009, **358**, 103 – 109
160. Popescu (Stănică), A.I., Doukeh, R., Bolocan, I., 2nd International Colloquium Energy and Environmental Protection, Ploiești, 2016