



Reakcje i procesy katalityczne (cz. XIIIb)

Reforming katalityczny cd.

Zenon Sarbak*

Dezaktywacja procesu

Reakcjom związanym z reformingiem surowca towarzyszy zatrucie centrów katalitycznych. Truciznami są związki siarki i azotu oraz jony metali, które usuwane są poprzez odpowiednie reakcje hydrogenolizy, takie jak hydrodesulfuryzacja (wodoroodsiarczanie) i hydrodenitrogenacja (wodoroodazotowanie) oraz hydrodemetalizacja (wodorodmetalizowanie).

Stwierdzono, że na katalizatorach Pt/Al₂O₃ chemisorpcja siarki zachodzi łatwo na płaszczyznach krystalitów metalicznych o atomach z wyższą liczbą koordynacyjną. Wówczas siarka adsorbuje się nieodwracalnie, gdyż jest silnie adsorbowana i nie można jej łatwo zdesorbować. Natomiast nisko skoordynowane atomy w krystalitach metalicznych mieszczących się na krawędziach lub narożach, adsorpcja siarki jest odwracalna i kontrolowana przez równo-

wagę $Pt + H_2S \rightleftharpoons PtS + H_2$ [8]. Wysokie ciśnienie cząstkowe wodoru powoduje przesunięcie reakcji w lewo, w wyniku czego platyna wykazuje również aktywność na krawędziach i narożach.

W przypadku organicznych związków azotu, ich hydrogenoliza powoduje powstanie amoniaku oraz odpowiedniego węglowodoru. Zatrucie związkami azotu podobnie jak w przypadku związków siarki jest odwracalne. Amoniak może również reagować z jonami chlorkowymi katalizatora i utworzyć depozyt w postaci chlorku amonu. W wyniku utraty chlorków następuje jednocześnie obniżenie stężenia kwasowych centrów aktywnych [14].

Poza związkami siarki i azotu głównymi truciznami katalizatorów reformingu są metale takie jak ołów, arsen. W przypadku związków ołowiu i arsenu zatrucie jest nieodwracalne, co związane jest z utworzeniem

silnych wiązań atomowych z platyną i całkowitą jej dezaktywacją. Inne metale oraz niektóre niemetale występujące w surowcu poddawany reformingowi są również silnymi truciznami centrów katalitycznie aktywnych.

Jak już podano wcześniej nośnikiem katalizatorów jest modyfikowany jonami chlorkowymi γ -Al₂O₃. Jony Cl⁻ mają na celu zagwarantowanie odpowiedniej kwasowości nośnika. Jednakże, w przypadku zbyt wysokiej kwasowości zachodzi hydrokraking i powstają w dużej ilości węglowodory krótkołańcuchowe i tworzy się znacznie mniej wodoru.

Stwierdzono, że w surowcu poddawany reformingowi zawartość wody może wynosić 1 - 2 ppm. Jeżeli jej ilość przekracza wartość 10 ppm to następuje stopniowe usuwanie chlorków, a gdy osiągnie

stężenie 50 ppm usunięcie chlorków zachodzi gwałtownie, a to związane jest z znacznym obniżeniem kwasowości nośnika, a zarazem z hamowaniem istotnych w reformingu reakcji izomeryzacji i cyklizacji [14-16].

Dopuszczalne stężenia trucizn w surowcu poddawany reformingowi wobec katalizatorów $x Pt - x Re$ ($x = 0,2; 0,3$ lub $0,35\%$ mas.) przedstawiono w tabeli 1 [6].

Natomiast w tabeli 2 podano zakresy stężeń powodujących poważne problemy w instalacjach [16].

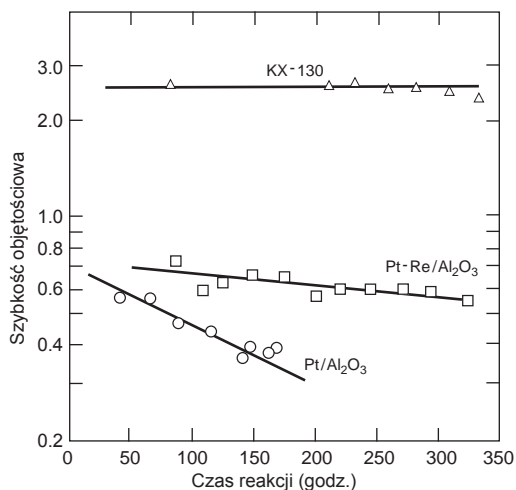
Porównanie aktywności katalizatorów Pt/Al₂O₃, Pt-Re/Al₂O₃ i polimetalicznego katalizatora naniesionego na Al₂O₃ (oznaczonego jako KX-130) w pilotowej instalacji reformingu przedstawiono na rys. 16. [17,18]. Jak wynika z danych wyższą aktywność i lepszą stabilność

Tabela 1. Maksymalny zakres stężeń trucizn w surowcu

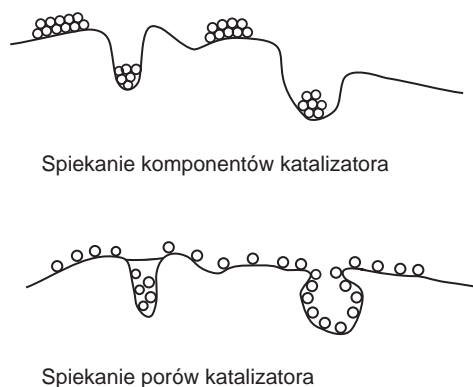
Trucizna	Stężenie (ppm)
Siarka	1 (0,1-0,2 dla 0,35 % mas. Re)
Azot	0,5-1,0
Woda	5-10
Chlorki	1
Ołów	5-10
Arsen	2-5

Tabela 2. Trucizny katalizatorów powodujące poważne problemy w instalacjach reformingu

Trucizna	Stężenie na katalizatorze (ppm)
Arsen	100-200
Miedź	150-250
Ołów	300-500
Kobalt	400-600
Molibden	400-600
Sód	400-600
Fosfor	400-600
Krzem	1000



Rys. 16. Aktywność katalizatorów reformingu



Rys. 17. Spiekanie katalizatora w wyniku termicznej aktywacji

w porównaniu do katalizatora Pt/Al₂O₃ wykazuje ten z dodatkiem renu (Pt-Re/Al₂O₃), mimo, że początkowa aktywność obu katalizatorów jest taka sama. Najwyższą aktywnością i stabilnością charakteryzuje się jednakże polimetaliczny katalizator K-130, którego charakterystyki nie jest znana. Z przedstawionych danych wynika, że wprowadzone do katalizatora Pt/Al₂O₃ metale znacznie podwyższają aktywność, szczególnie reakcji dehydrocyklizacji, przez co podwyższają liczbę oktanową.

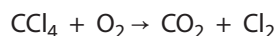
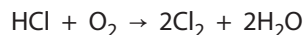
Regeneracja i „odmładzanie” katalizatorów

Regeneracja katalizatorów reformingu polega na termicznym usunięciu depozytu węglowego (koks) poprzez utlenianie (tzw. wypalanie koks). W wyniku tego procesu wytwarza się para wodna i zachodzi znaczne podniesienie temperatury. W tych warunkach nośnik, a głównie jego system porowaty i klastery platyny ulegają przyspieszonemu spiekaniu (*ang.* sintering). Proces ten przedstawiono schematycznie na rys. 17.

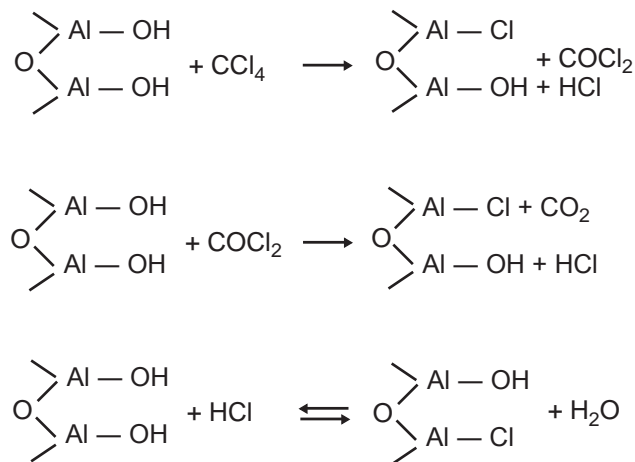
Spiekanie polega na aglomeracji kasterów platyny. Zjawisku temu przecidiała dodatek renu lub innego metalu. Wówczas spiekanie zachodzi wolniej lub można zastosować wyższą temperaturę regeneracji. Liczbę cykli regeneracyjnych i redispersji platyny przed całkowitą wymianą katalizatora na nowy określić można na podstawie zmniejszenia się wielkości powierzchni właściwej nośnika. W regeneracji katalizatorów stosuje się powietrze w mieszaninie z azotem, tak aby zapewnić spokojne spalanie i zapobiec wzrostowi temperatury, która powinna być utrzymywana poniżej 550°C. Należy zauważyć, że w podczas procesu z powierzchni tlenku glinu ubywają stosunkowo wolno jony chlorkowe. Ich ubytek jest ciągle uzupełniany przez dodatek chlorku organicznego lub kwas solny (0,5 - 1,0 ppm w reformowanym surowcu), co przedstawiono na rys. 18.

W celu zapewnienia równomiernego rozmieszczenia jonów Cl⁻ w złożu katalizatora

należy dodawać do surowca wodę w ilości 4 - 5 ppm [16]. Należy podkreślić, że reakcja chlorowania jest egzotermiczna i odwracalna. Podczas regeneracyjnego chlorowania i utleniającego usuwania koks może być utworzenie chloru:



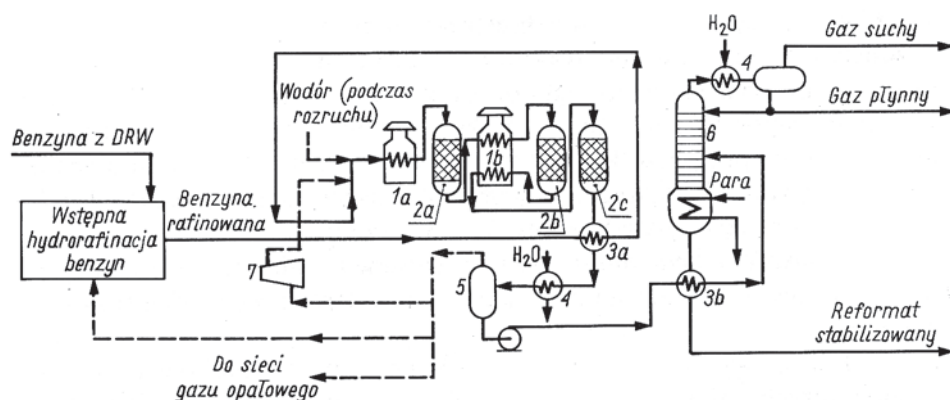
Procedura odmładzania (*ang.* rejuvenation) jest zależna od rodzaju katalizatora, jednakże opierając się na opublikowanych pracach można



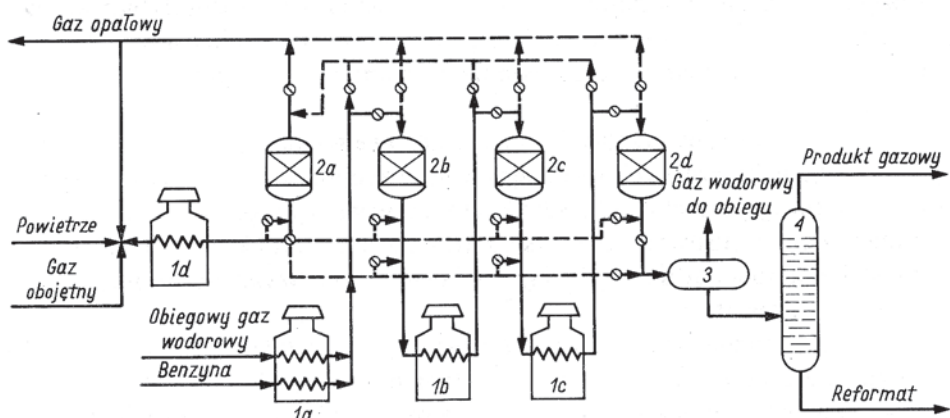
Rys. 18. Reakcje związane z uzupełnianiem ubytku jonów Cl⁻ [19]

poczynić pewne uogólnienia. Związane one są z redispersją metali, która zachodzi w atmosferze:

- utleniającej, w której mogą powstać tlenki np. PtO, IrO₂ i Re₂O₇; oraz
- w obecności chlorków, dających np. PtCl₂, IrCl₃, ReCl₄. Sugeruje się [4], że w układzie katalizatora np. Pt/Al₂O₃ może tworzyć się tlenochlorek Pt^{IV}O_xCl_y w reakcji PtO i PtCl₂. W tych warunkach preferowane jest tworzenie na nośniku dużych krystalitów, które następnie w wyższych temperaturach ulegają dyspersji i przechodzą w krystality mniejsze. Po regeneracji i odmłodzeniu katalizator jest poddawany redukcji wodorem, a następnie ostrożnie siarczgowany zgodnie z instrukcją producenta. Siarczgowanie ma na celu zmniejszenie początkowo zbyt wysokiej aktywności zregenerowanego katalizatora. Polega ono na przepuszczeniu przez warstwę katalizatora odpowiedniej ilości siarkowodoru lub lekkich merkaptanów, tak aby zawierał około 0,03%mas. siarki.



Rys. 19. Schemat instalacji reformingu semiregeneratywnego (1 - piec, 2 - reaktory, 3 - wymienniki ciepła, 4 - chłodnice, 5 - oddzielacz, 6 - kolumna stabilizacyjna, 7 - sprężarka) [1]



Rys. 20. Schemat instalacji reformingu z cykliczną regeneracją katalizatora (1 - piec, 2 - reaktory, 3 - separator, 4 - kolumna stabilizacyjna) [1]

Procesy technologiczne w reformingu

Współczesne instalacje reformingu katalitycznego stosują okresową, cykliczną lub ciągłą regenerację katalizatora.

W instalacji z okresową regeneracją katalizatora (tzw. *semiregeneratywną*) stosuje się 3 do 4 reaktorów z nieruchomym złożem katalizatora (rys. 19), pracującą przy ciśnieniu 3 - 3,5 MPa i pozwala na uzyskanie reformatu o liczbie oktanowej poniżej 100. W celu regeneracji katalizatora odcina się jeden z reaktorów zwykle po 6 - 12 miesiącach. Regenerację prowadzi się pod wysokim ciśnieniem gazu wodorowego. Instalacja tego typu pracowała

w Mazowieckich Zakładach Rafineryjnych i Petrochemicznych w Płocku (obecnie Orlen).

Nowsza instalacja (rys. 20) oparta jest na cyklicznej regeneracji katalizatora. W jej podstawowy skład wchodzi trzy reaktory normalne oraz czwarty reaktor (tzw. *swing reaktor*), który zastępuje jeden z trzech wyłączony na czas regeneracji. Instalacja jako całość pracuje w sposób ciągły, natomiast poszczególne reaktory okresowo. Reaktor jednostkowy pracuje przy ciśnieniu 0,7 - 1,5 MPa, co pozwala na uzyskanie stabilnego reformatu o wyższej niż 100 liczbie oktanowej. Katalizator jest poddawany regeneracji

średnio po około 600 cyklach, przy czym jeden z cykli może trwać 120 - 600 godzin.

Taki proces nazwany *Ultraformingiem* poraz pierwszy wdrożony został przez Standard Oil Co - Amoco (USA), podobny wprowadził przez firmę Exxon (USA) i nazwano *Powerforming*. W Polsce instalacja tego typu działa w Gdańskich Zakładach Rafineryjnych obecnie Lotos S.A., stosuje się ciśnienie około 1 MPa i temperaturę 550°C. Otrzymuje się produkt o liczbie oktanowej 95 - 103. Instalacja reformingu z ciągłą cyrkulacją i regeneracją katalizatora pracuje w wysokiej temperaturze i niskim ciśnieniu wynoszącym 0,7-1 MPa.

Do układu wprowadzany jest ciągle świeżo zregenerowany katalizator.

Obecnie pracują dwa typy instalacji, jedna amerykańska firmy UOP (rys. 21), a druga francuska IFP (Institut Française du Petrole) (rys. 22).

W instalacji UOP z ciągłą regeneracją katalizatora (*ang. Continuous Catalyst Regeneration*, w skrócie CCR) reaktory ustawione są jeden nad drugim (3a, 3b i 3c). Świeżo zregenerowany katalizator kulkowy dostarczany jest do górnej części reaktora 3a, a następnie kierowany do reaktora 3b i dalej do reaktora 3c, a następnie do zbiornika katalizatora zakoksowanego. Po regeneracji katalizator wraca do reaktora 3a. Obieg katalizatora regenerowanego podobnie jak dopływ świeżego jest kontrolowany. Zawartość koksu na katalizatorze wychodzącym z reaktorów 3b i 3c jest stała i wynosi odpowiednio 2,5-3 i 5 %mas. W tym procesie katalizator może ulegać ścieraniu. Aby temu przeciwdziałać, wszystkie elementy stykające się z katalizatorem powinny być bardzo gładkie. Proces reformingu UOP można prowadzić w reżimie benzynowym, nastawionym na produkcję wysokooktanowej benzyny lub aromatycznym. W skład instalacji do procesu IFP wchodzi cztery reaktory o różnej pojemności a a gaz wodorowy doprowadzany do górnej części reaktora powoduje przemieszczanie katalizatora (na rysunku kierunek przemieszczania oznaczono linią przerywaną) z dozownika przez zasobnik katalizatora. Z ostatniego reaktora



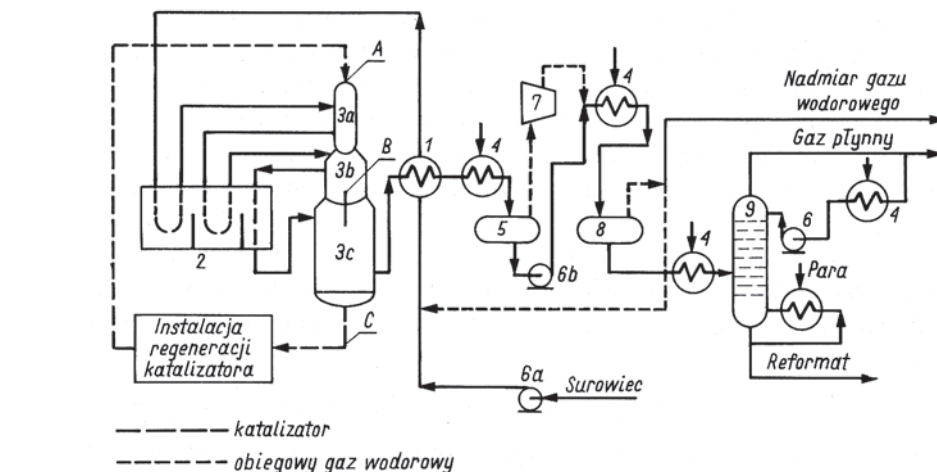
katalizator jest transportowany do zbiornika. Regeneracja katalizatora prowadzona jest okresowo w nieruchomej warstwie regeneratora.

Podsumowanie

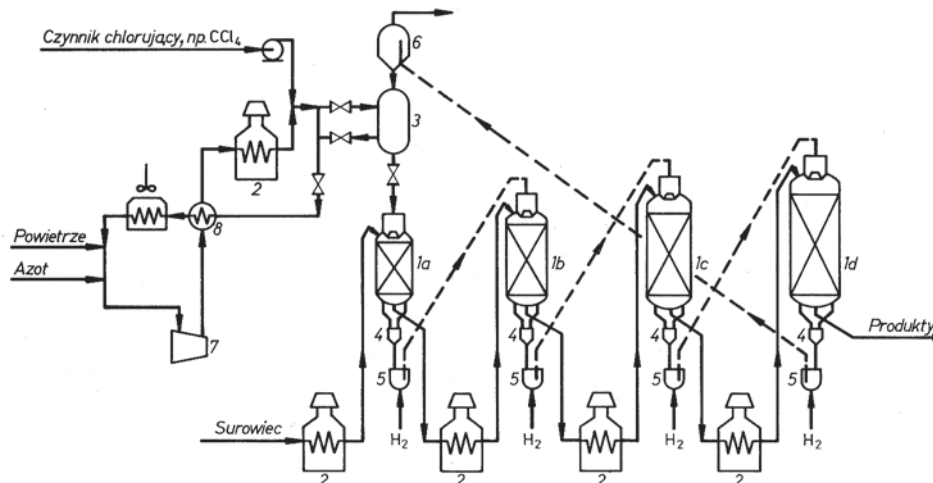
Reforming stanowi obecnie stosunkowo prosty i tani sposób uzyskiwania wysokooktanowych benzyn oraz gazu wodorowego wykorzystywanego w wodororafinacji (HDS, HDN, HDM) i hydrokrakingu. Od roku 1949 tzn. od wprowadzenia do praktyki przemysłowej przez Vladimira Haensla platformingu do chwili obecnej obserwuje się ciągły rozwój metod reformowania. Uwagę kładzie się zarówno na rozwiązania konstrukcyjne aparatury, syntezy nowych katalizatorów oraz opracowanie ekonomicznych i ekologicznych technologii.

Literatura

[1] E. Grzywa, J. Molenda, *Technologia podstaw syntez organicznych*, T.1, Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 1995.
 [2] Z.C. Zhang, B.C. Beard, *Applied Catalysis A: General* 188, 229 (1999).
 [3] Z. Sarbak, *Adsorpcja i adsorbenty. Teoria i zastosowanie*, Wyd. Naukowe UAM, Poznań 2000.
 [4] J.M. Parera, N.S. Figoli, *Catalysis: Specialist Periodical Report*, Vol. 9, s. 65, Royal Soc. Chem., London 1992.
 [5] V.K. Shum, J.B. Butt, W.M.H. Sachtler, *J. Catal* 96, 371 (1985).
 [6] H.F. Rase, *Handbook of Commercial Catalysts. Heterogeneous Catalysts*, CRC Press, Boca Raton 2000.
 [7] S.R. Adkins, B.H. Davis, *J. Catal.*, 89, 371 (1984).
 [8] J. Biswas, G.M. Bickle, P.G.



Rys. 21. Schemat instalacji reformingu UOP (1 - wymiennik ciepła, 2 - podgrzewacze i piec, 3 - reaktory, 4 - chłodnice, 5 - separator, 6 - pompy, 7 - sprężarka, 8 - separator, 9 - kolumna stabilizacyjna)[1]



Rys. 22. Schemat instalacji reformingu IFP (1 - reaktory, 2 - piec, 3 - regenerator, 4 - zasobnik katalizatora pod reaktorem, 5 - dozownik, 6 - zasobnik katalizatora zużytego, 7 - sprężarka gazu regeneracyjnego, 8 - wymiennik ciepła, 9 - piec)[1]

Gray, D.D. Do, J. Barbier, *Catal. Rev.-Sci.Eng.*, 30, 161 (1988).
 [9] K.H. Ludlum, R.P. Eischens, *Symp.Catal. on Metals, Div. Petro. Chem., Am. Chem. Soc.*, New York, April 4-7, 1976.
 [10] J.H. Sinfelt, *Bimetallic Catalysts*, Wiley, New York, 1983.
 [11] T.R. Hugens, *New Developments in Zeolite Science and Technology*, Vol.28 (wyd. J.W. Ward i wsp.), Elsevier, Amsterdam 1986.
 [12] Z.Sarbak, *Nieorganiczne materiały nanoporowate*, Wyd. Naukowe UAM, Poznań 2009.
 [13] J. Scherzer, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 31, 215 (1989).
 [14] M.D. Edgar, "Catalytic Reforming of Nafta in Petroleum Refineries" w *Applied Industrial Catalysis*, Vol.1, (wyd. B.E. Leach), Academic Press, New York, 1983.
 [15] C.S McCoy, D.Edgar, A.S. Gardner, *Today's Refinery*, January, 1973.
 [16] J.T. Pistorius, *Trouble Shooting Catalytic Reforming Unit*, Criterion Catalysts, Annual Meeting, NPRA, San Antonio, Texas 1985.
 [17] R.R. Cecil, W.S. Kmak, J.H. Sinfelt, L.W. Chambers, *Oil Gas J.*, 70, 50 (1972).
 [18] B.C. Gates, J.R. Katzer, G.C.A. Schuit, *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw-Hill Book Co, New York 1979.
 [19] J.F. LePag, et al., *Applied Heterogeneous Catalysis*, Editions Technip, Paris, 1987.

* Prof. Zenon Sarbak, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań sarbak@amu.edu.pl