



Reakcje i procesy katalityczne (cz. XIII a)

Reforming katalityczny

Zenon Sarbak*

Reforming jest procesem technologicznym polegającym na rekonstrukcji (reformowaniu) określonych frakcji ropy naftowej, najczęściej destylatów benzynowych oraz produktów krakowania cięższych frakcji ropy naftowej. Reforming jest głównym procesem dostarczającym składników do komponowania benzyn. Podczas reformingu benzyna podwyższa swoją liczbę oktanową, gdyż zwiększeniu ulega głównie zawartość węglowodorów aromatycznych. Powstające węglowodory aromatyczne (benzen, toluen, ksyleny, tzw. mieszanina BTX) są również wykorzystywane w innych gałęziach przemysłu chemicznego. Jednocześnie w czasie reformowania powstają stosunkowo duże ilości tzw. gazu wodrowego przydatnego w hydroprocesach (hydrorafinacja, hydrokraking).

Rys historyczny

W celu poprawienie jakości benzyn oraz wytwarzanie aromatów w latach 30. ubiegłego wieku do praktyki przemysłowej wprowadzono termiczny proces reformowania przebiegający w zakresie temperatur 510–590°C pod ciśnieniem 5–7 MPa. W tym samym okresie opracowano nowy proces reformingu polegający na użyciu katalizatorów. W Niemczech w procesie zwanym *hydroformingiem* jako katalizator nieruchomy zastosowano tlenek molibdenu osadzony na tlenku glinu ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) regenerowany cyklicznie. Podobny katalizator w 1939 roku wprowadzono w USA przez amerykańskie firmy Standard Oil of New Jersey (Exxon), Standard of Indiana (Amoco) i M.W. Kellogg Company. Proces katalitycznego reformowania mimo jego stosunkowo wysokich kosztów rozwinął się szybko w USA w czasie II Wojny Światowej, gdyż potrzebny był toluen do produkcji materiałów wybuchowych. Po wojnie proces ten był dalej rozwijany, już w 1949 roku amerykański Universal Oil Products Co. (UOP) uruchomił instalację reformingu stosując nieruchomy katalizator platynowy (0,5% mas.) osadzony na tlenku glinu ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$). W procesie tym zwanym *platformingiem* katalizator nie poddawano regeneracji. W 1952 roku wprowadzono w USA nowe katalizatory stacjonarne (nieruchome) regenerowane okresowo, w którym platynę naniesiono na nośnik glinokrzemianowy ($\text{Pt}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), a proces nazwano *Cataformingiem-Atlantic*. W następnych latach proces modyfikowano poprzez zastosowanie złoża fluidalnego przy regeneracji ciągłej lub okresowej katalizatorów $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (tzw. proces *Houdry-forming*, *Ultraforming*, *Sovaforming* lub *Sinclair-Backer-Kellogg*).

W 1955 roku w procesie reformingu nazwanego *thermoforming* zastosowano ruchomą warstwę katalizatora chromowego ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) poddawanego ciągłej regeneracji, a w *orthoformingu* katalizator $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ w systemie fluidalnym z ciągłą regeneracją. W tym samym roku uruchomiono instalacje z ruchomą warstwą katalizatora $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ i ciągłą regeneracją (*hyperforming*). W ciągu następnych lat nastąpił szybki rozwój metod reformingu polegający na zastosowaniu nowych nośnikowanych katalizatorów bi- i polimetalicznych zawierających prócz platyny ren (Pt-Re), iryd (Pt-Ir) i cynę (Pt-Sn). Nowe katalizatory znacznie poprawiły stabilność i selektywność procesu. Przeprowadzono również badania z zastosowaniem zeolitów jako nośników katalizatorów reformingu.

Surowiec do reformowania

Do procesu reformowania używa się surowca o liczbie oktanowej (oznaczonej metodą badawczą) około 60 w przypadku produkcji benzyn, i powyżej 115 przy produkcji węglowodorów aromatycznych. Surowcem takim jest ciężka benzyna z destylacji pierwotnej oraz inne surowce o temperaturach wrzenia 60–80°C do 160–190°C.

Ograniczenie zawartości benzenu w benzynach zmusza do stosowania surowca pozbawionego prekursorów benzenu np. naftenów C_6 . Z tego powodu temperatura wrzenia surowca powinna wynosić powyżej 85°C.

Surowiec do reformowania nie może zawierać więcej niż 20 % węglowodorów aromatycznych, a suma stężeń (% obj.) naftnow(N) i aromatów (A) określona wzorem: $N + 2A$ jest wyższa od 60.



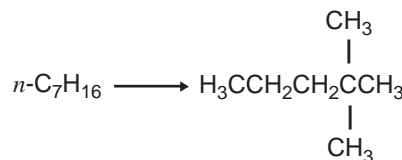
Mniej użyteczny jako wsad do reformingu jest surowiec zawierający dużo węglowodorów parafinowych, ponieważ jest niższa wydajność produktu o określonej liczbie oktanowej, a proces wymaga wyższych temperatur i częstszych regeneracji katalizatora.

Surowiec poddawany reformingowi nie może obecnie zawierać olefin jako prekursorów koksu osadzającego się na katalizatorze. Ograniczona jest również zawartość związków siarki (do 0,2–0,5 ppm, w zależności od wymagań instalacji) i azotu (do 0,5 ppm), gdyż są one silnymi truciznami katalitycznie aktywnych w reformingu centrów.

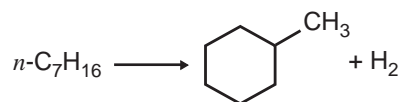
Chemia procesu

Obecnie proces reformingu prowadzi się w temperaturze 450–530°C, pod ciśnieniem 0,7–3 MPa w obecności katalizatorów. W czasie reformingu zachodzą reakcje dehydrogenacji (odwodornienia), dehydrocyklizacji, izomeryzacji, alkilowania, aromatyzacji i inne.

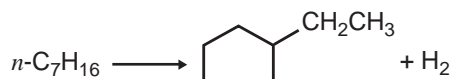
Podwyższenie liczby oktanowej z niskooktanowego surowca zawierającego zwykle liniowe węglowodory parafinowe z małą ilością parafin rozgałęzionych, olefin i aromatów następuje w wyniku lekko egzotermicznej, gwałtownej **izomeryzacji**:



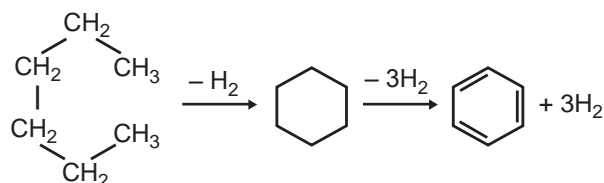
Węglowodory liniowe mogą również ulegać wolnej endotermicznej **dehydrocyklizacji** dając cykloparafiny:



lub



W miarę zwiększania temperatury i obniżania ciśnienia zachodzi **dehydrocyklizacja (aromatyzacja)** parafin:



PROLAB Biuro Naukowo Techniczne
Józef Izydorczyk
 44-100 Gliwice, ul. Sowińskiego 5
 Tel./faks: 32 238 03 31
 biuro@prolabgliwice.com.pl
 prolab@poczta.one.pl

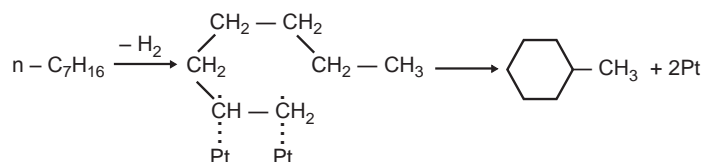
Szkolenia:

- ISO/IEC 17025 - System zarządzania i kompetencje techniczne laboratoriów
- Spójność pomiarowa i wzorcowanie wyposażenia
- Sterowanie jakością i materiały odniesienia
- Walidacja metod badań i wzorcowań
- Wyznaczanie niepewności pomiarów
- Warsztaty - walidacja i niepewność pomiarów
- Pobieranie próbek. Walidacja, niepewność i sterowanie jakością
- Nadzorowanie wyposażenia pomiarowego
- ISO/IEC 17025 - Warsztaty dla auditorów wewnętrznych
- Badania biegłości i porównania międzylaboratoryjne

www.prolabgliwice.com.pl

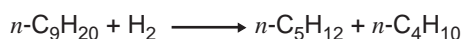


Na pierwszym etapie następuje odwodornienie węglowodoru, a następnie jego chemisorpcja na centrach metalicznych (platynie) z wytworzeniem węglowodoru naftenowego, np. metylcykloheksanu:

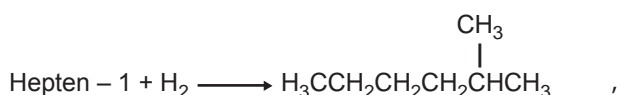


który ulega gwałtownemu odwodornieniu do odpowiedniego węglowodoru aromatycznego, (toluenu).

Parafiny mogą również ulegać egzotermicznemu, wolnemu **hydrokrakingowi**:

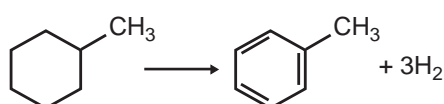


Z kolei niepożądane w wyższych stężeniach olefiny, które są obecne w różnych produktach rafinacji i występujące w surowcu poddawany reformingowi mogą dawać w wyniku **hydroizomeryzacji** izoparafiny:

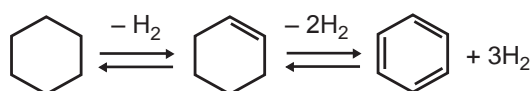


które dalej mogą ulegać cyklizacji.

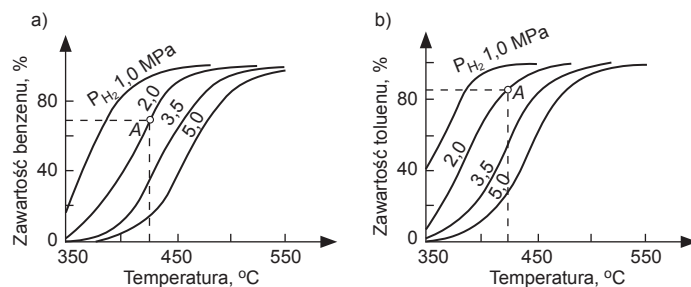
Zawarte w reformowanym surowcu nafteny występują w ilości 18 do 50% jako cyklopentany i cykloheksany, z przewagą pierwszych. Cykloheksany mogą ulegać endotermicznej, bardzo szybkiej **dehydrogenacji** (odwodornieniu) dając aromaty:



Reakcja dehydrogenacji cykloheksanu jak i wiele innych jest odwracalna i na katalizatorze metalicznym przebiega przez stadium pośrednie, jakim jest cykloheksen:

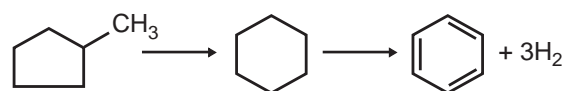


Wcześniej wykazano [1], że reakcja ta jest termodynamicznie możliwa już od temperatury 247°C. Wyższy stopień przereagowania sześciocząłowych naftenów w dehydrogenacji do węglowodorów aromatycznych uzyskuje się wraz ze wzrostem temperatury i niewielkim ciśnieniu wodoru (rys. 1). Z przedstawionego rys. 1 wynika, że w temperaturze 425°C, przy ciśnieniu wodoru 2 MPa dehydrogenacja metylcykloheksanu do toluenu przebiega z wyższą wydajnością niż cykloheksanu do benzenu.



Rys. 1. Wpływ temperatury reakcji i ciśnienia wodoru na wydajność benzenu -a) i toluenu -b) w dehydrogenacji cykloheksanu -a) i metylcykloheksanu -b) [1]

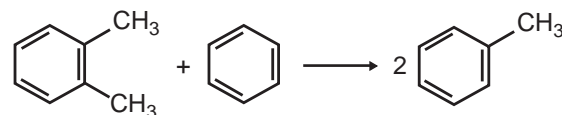
Z kolei cyklopentany mogą być całkowicie **dehydrohydroizomeryzowane** dając cykloheksany z następującą dehydrogenacją do aromatów:



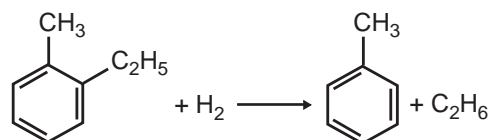
Dehydrocyklizacja alkilopentanów przebiega poprzez następujące stadia pośrednie:

- **dehydrogenację** (odwodornienie) alkilopentanów do odpowiednich cykloolefin, al. metylcyklopentenu,
- **izomeryzację** pięciocząłowych alkilocykloolefin do odpowiednich sześciocząłowych cykloolefin, al. metylcyklopentenu do cykloheksenu,
- **hydrogenację** (uwodornienie) sześciocząłowych cykloolefin do naftenów, al. cykloheksenu do metylcykloheksanu oraz ich **dehydrogenację** do węglowodorów aromatycznych, al. metylcykloheksanu do toluenu.

Nienasycone cykliczne węglowodory obecne w surowcu oraz te generowane w reaktorze mogą ulegać następującej reakcji:



oraz reakcji hydrodealkilacji:

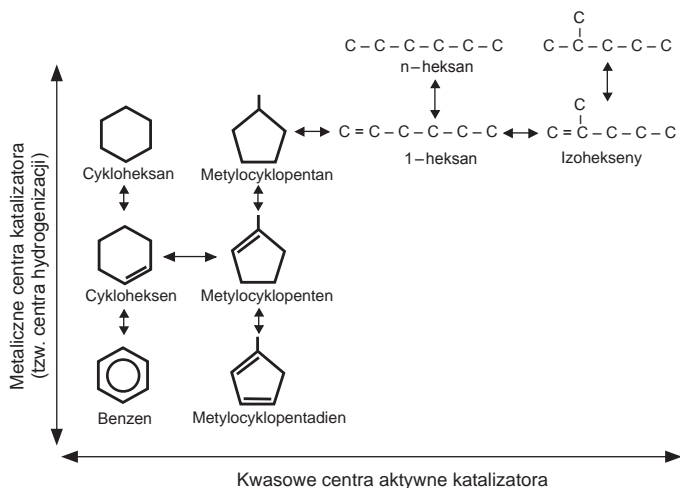


Wszystkie reakcje z wyjątkiem izomeryzacji są mniej lub bardziej endotermiczne, czyli termodynamicznie korzystnymi warunkami reformingu jest wysoka temperatura i niskie ciśnienie. Jednakże, ze względu na minimalizację tworzenia na katalizatorze koks reformingu prowadzi się przy podwyższonym ciśnieniu wodoru.



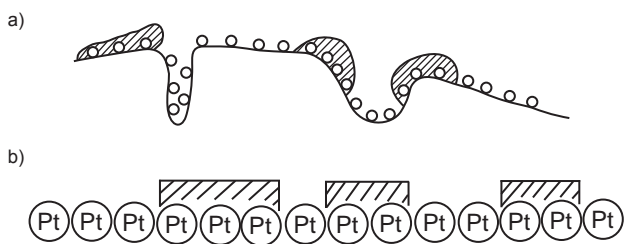
Katalizatory reformingu

Jak wynika z ogólnej wiedzy o reakcjach katalitycznych, odwodornienie i uwodornienie wymaga centrów metalicznych, natomiast izomeryzacja przebiega na centrach kwasowych, co zilustrowano na poniższym schemacie (rys. 2).



Rys. 2. Udział centrów katalitycznie aktywnych w reformingu *n*-heksanu [1]

Biorąc pod uwagę dążność do osiągnięcia możliwie wysokiej liczby oktanowej (powyżej 100 jednostek) proces reformingu prowadzi się w stosunkowo wysokich temperaturach, przez co katalizatory ulegają dużemu zakoksovaniu, co schematycznie przedstawiono na rys. 3a i 3b.

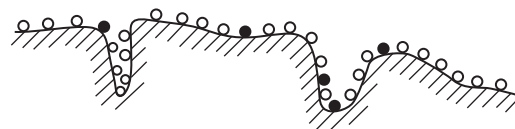


Rys. 3. Schemat przedstawiający dezaktywację katalizatora, przez odkładanie tzw. Koku

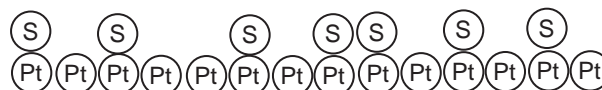
W przypadku katalizatora Pt/Al₂O₃ powstaje 3–6% koku w przeliczeniu na masę katalizatora.

Stosowany zwykle sposób regeneracji poprzez wypalanie powoduje częściową dezaktywację tego katalizatora. W celu zapobieżenia temu zjawisku regenerację prowadzi się w niższych temperaturach (300–450°C), pod ciśnieniem 1–2 MPa w atmosferze mieszaniny powietrza i gazu obojętnego, tak aby zawartość tlenu nie była wyższa niż 1,5%.

Zatrucie katalizatorów (rys. 4) reformingu powodują głównie organiczne związki siarki, które w warunkach procesu przekształcają się prawie całkowicie w usuwany ze środowiska



Rys. 4. Schemat przedstawiający zatrucie centrów katalitycznych (o- centrum aktywne, ●-centrum zatrute)



Rys. 5. Schemat przedstawiający dezaktywację katalizatora platynowego przez zatrucie siarkowodorem

reakcji siarkowodór. Nie mniej pozostałe resztki tego związku reagują z platyną:

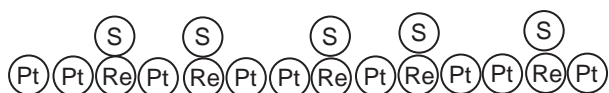


powodują jej dezaktywację, co schematycznie zaznaczono na rys. 5.

Obecnie stosowane katalizatory Pt/Al₂O₃ zawierają zwykle 0,3–0,35% mas. platyny, w których rozmiar krystalitów jest mniejszy niż 35 Å. Nośnikiem ich jest zwykle γ-Al₂O₃ formowany w kształtki (wytłoczki) wielkości 1,6 x 5 mm (1/16 x 0,2 cala), charakteryzujący się objętością porów wynosząca 60 cm³/100 g i dominującą średnicą porów około 1000 Å. Nośnik nie powinien zawierać sodu, który ma niekorzystny wpływ na selektywność, natomiast obecność metali ciężkich nie może praktycznie przekraczać kilku ppm. W celu otrzymania katalizatora wytłoczki po zanurzeniu w wodzie są traktowane kwasem chloroplatynowym (H₂PtCl₆) oraz kwasem solnym.

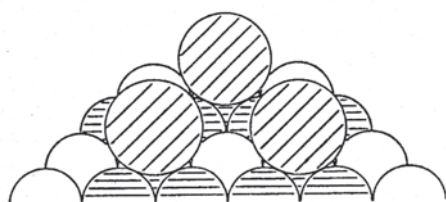
Kwas solny ma za zadanie stabilizowanie kwasu chloroplatynowego i dostarczenie nośnikowi jonów chlorkowych w celu generowania centrów kwasowych o odpowiedniej mocy, co przedstawiono na rys. 6.

Optimum kwasowości nośnika uzyskuje się przy stężeniu jonów chlorkowych wynoszącym 0,7–1,2% mas. W tych warunkach tworzenie koku jest zminimalizowane, gdyż metylocyklopentan jako główny prekursor koku zostaje w wyniku hydrokrakingu rozłożony. Po procesie impregnacji wytłoczki są suszone, a następnie kalcynowane w 500°C w celu usunięcia resztek wody i zwiększenia odporności nośnika na ścieranie. Otrzymany preparat jest następnie aktywowany w reaktorze wodorem i siarczko-



Rys. 9. Schemat przedstawiający tworzenie siarczku renu oddzielającego klaster platynowy

Klaster te nie są już tak aktywne katalitycznie w reakcjach hydrogenolizy i zakoksowania jak platyna w katalizatorze Pt/Al₂O₃ [4]. Mniejsza tendencja do tworzenia koksu związana jest z tworzeniem mniejszych klasterów Pt i zarazem z słabszą chemisorpcją olefin i aromatów – prekursorów koksu, które mają możliwość migracji do koksotwórczych centrów kwasowych nośnika. W ten sposób na bimetalicznym siarczkuowanym katalizatorze Pt-Re/Al₂O₃ tworzący się koks nie dezaktywuje aktywnej katalitycznie platyny. Jedną z wad tego katalizatora jest niska aktywność w aromatyzacji lekkich węglowodorów parafinowych C₆₋₇. Na podstawie badań zaproponowano model katalizatora Pt-Re (rys. 10) [5].



O, Pt; ⊕, Re; ⊙, S.

Rys. 10. Model siarczkuowanego katalizatora Pt-Re ($r_{Pt^0} = r_{Re^0} = 1,37\text{\AA}$, $r_S^{2-} = 1,84\text{\AA}$)

Jeszcze większe zmniejszenie klasterów składających się z atomów platyny ma miejsce w niesiarczkuowanym katalizatorze Pt-Sn/Al₂O₃ (schemat, rys. 11).



Rys. 11. Schemat katalizatora Pt-Sn

W przypadku tego katalizatora uprzywilejowana jest reakcja dehydrogenacji metylocyklopentanu do metylocyklopentenu, która jak wiadomo przebiega z większą szybkością na mniejszych klasterach platynowych. W tych warunkach przebieg reakcji hydrogenolizy i tworzenia koksu nie jest możliwy, gdyż te dwa procesy wymagają one większych klasterów[6].

Na podstawie przeprowadzonych badań [7] zaproponowano model katalizatora Pt-Sn/Al₂O₃ w którym nośnik modyfikowano jonami chlorkowymi (rys. 12).

Przedstawiciel w Polsce Firmy IKA WERKE GmbH

Działalność firmy obejmuje doradztwo techniczne, dystrybucję i handel sprzętem laboratoryjnym, pomiarowo-analitycznym i produkcyjnym:



▪ sprzęt laboratoryjny

- mieszadła magnetyczne, mieszadła mechaniczne, homogenizatory, wytrząsarki, młynki, łaźnie wodne
- płyty grzewcze, pompy próżniowe i perystaltyczne, wyparki, ekstraktory substancji stałych, reaktory laboratoryjne

▪ sprzęt pomiarowo-analityczny

- zagniataki, elektrolizery, termogravimetry, kalometry, analizatory laboratoryjne C, S, N, O, H, CO₂

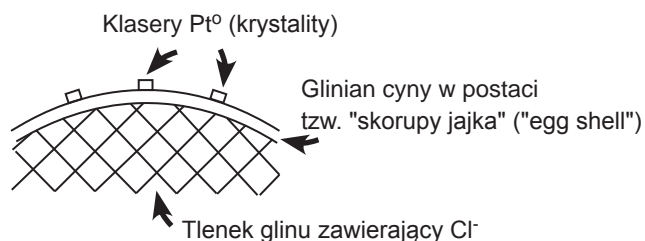
▪ sprzęt produkcyjny

- pojemnościowy - homogenizatory, turbotrony, rototrony
- przepływowy - homogenizatory, dispax reaktory, młyny koloidalne
- emulgatory - mieszalniki (o poj.of 10 - 4000 l) - dla substancji o różnej lepkości



IKA POL

02-793 Warszawa, ul. Przy Bażantarni 4/6, Biuro Obsługi Klienta: 02-886 Warszawa; ul. Rybaltów 14 tel.: 22/649 24 05; fax: 22/ 859 14 39, email: info@ikapol.pl, www.ikapol.pl, www.ika.com



Rys. 12. Model katalizatora Pt-Sn/Al₂O₃

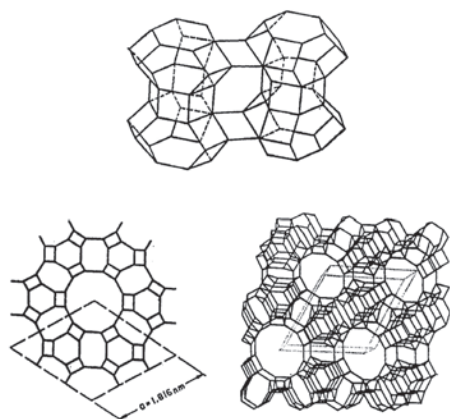
Wprowadzenie do katalizatora platynowego irydu (Pt-Ir/Al₂O₃) powoduje wzrost pożądanej aktywności w reakcji dehydrocyklizacji ale i jednocześnie rośnie aktywność w niepożądanym reakcji hydrogenolizy. Jednakże aktywność w tej ostatniej reakcji może być w dużym stopniu kontrolowana przez ciągły dodatek do surowca związków siarki w ilości do 10 ppm. Powyższa procedura powoduje zmniejszenie wielkości klastrów platynowych ale nie narusza centrów aktywnych w dehydrocyklizacji, którymi są niesiarczowane atomy platyny i irydu.

Ilość koks tworzona na tym katalizatorze jest dużo mniejsza w porównaniu z ilością jaka powstaje na katalizatorach Pt, Pt-Re i Pt-Sn [8,9] Stwierdzono, że iryd wykazuje wyższą aktywność w hydrogenolizie, która odpowiada za:

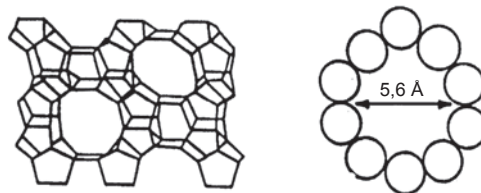
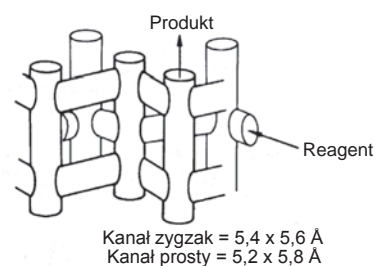
- rozkład prekursorów koksu,
- powstawanie w większej ilości lekkich węglowodorów,
- zmniejszenie wydajności reakcji związanych z reformingiem [10].

W celu zapobieżenia tym niekorzystnym zmianom w praktyce stosuje się najpierw warstwę katalizatora Pt-Re, który ma większą aktywność w aromatyzacji, a następnie warstwę katalizatora Pt-Ir z wyższą aktywnością w dehydrocyklizacji.

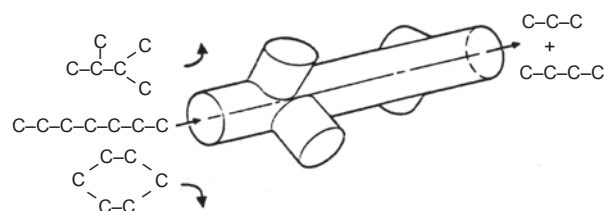
Badania nad nowymi katalizatorami reformingu przyczyniły się do wprowadzenia przez Chevron Oil Inc. nowego typu katalizatora platynowego zawierającego bar w którym nośnikiem był syntetyczny zeolit L (Pt-Ba/zeolit L) [11]. Model strukturalny zeolitu L, przekrój głównego systemu kanałowego i jego stereogram przedstawiono na rys. 13 [12].



Rys. 13. Model struktury zeolitu L, przekrój głównego systemu kanałowego i jego stereogram [12]



Rys. 14. Stereogram i zeolitu ZSM-5 i rozmiar jego okna [12]



Rys. 15. Ilustracja krakingu kształtoselektywnego na sicie cząsteczkowym ZSM-5 [13]

Duże kanały zeolitu L połączone są między sobą kanałami mniejszymi posiadającymi eliptyczne okna zbudowane z ośmiu tetraedrów [Si(Al)O₄], o rozmiarze 1,5 Å.

Katalizator Pt-Ba/zeolit L wykazał wysoką aktywność w przemianie n-heksanu i heptanu odpowiednio do benzenu i toluenu oraz długotrwałą odporność na zatrucie metylocyklopentanem i słabą na zatrucie związkami siarki. Należy podkreślić, że ten nowy szerokoporowaty nośnik nie wykazuje kwasowości, a za reakcję aromatyzacji odpowiadają klaster platyny i kształtoselektywność (ang. shape-selectivity). Wydaje się, że kompleks przejściowy tworzony na etapie cyklizacji jest stabilizowany w porach zeolitu L.

W celu polepszenia wydajności bimetalicznych katalizatorów reformingu dodaje się do niego małą ilość nisko kwasowego sita cząsteczkowego ZSM-5 (rys. 14).

W wyniku tego wzrasta kraking nisko oktanowych parafin. W wyniku tego procesu zwanego *selectoformingiem* (rys. 15) zachodzi kształtoselektywny kraking n-pentanu, n-heksanu i podwyższona zostaje liczba oktanowa. Katalizator bimetaliczny z domieszką ZSM-5 stosuje się w ostatnim reaktorze instalacji.

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