



Reakcje i procesy katalityczne (cz. IX)

Katalityczne wodoroodazotowanie (hydrodenitrogenacja, HDN)

Zenon Sarbak*

Wstęp

Zawartość azotu w ropach naftowych stanowi przeciętnie ułamek procenta, a główna część azotu koncentruje się w cięższych frakcjach i jego ilość rośnie podobnie jak w przypadku siarki wraz ze wzrostem temperatury wrzenia frakcji. Występuje on w postaci sześciocząłowych związków o właściwościach zasadowych - pirydyny, chinoliny, izochinoliny, akrydyny i ich alkilowych pochodnych, oraz w postaci pięciocząłowych związków o właściwościach obojętnych - pochodnych pirolu, indolu i karbazolu. Poniżej przedstawiono osiągnięcia badawcze dotyczące usuwania organicznych związków azotu z układów modelowych.

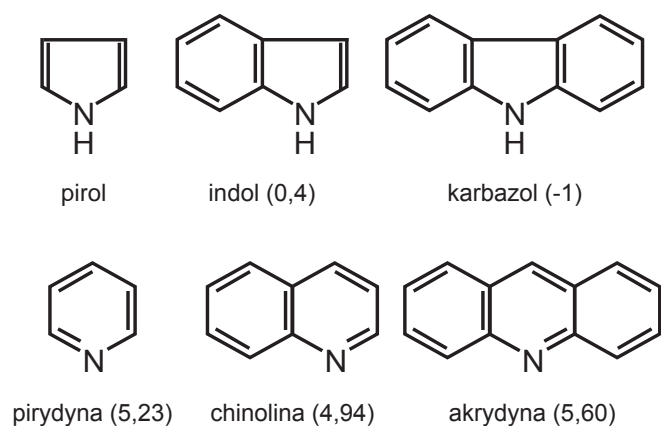
Przemiany heterocyklicznych związków azotu

Reakcja HDN wykorzystywana do usunięcia azotu w postaci amoniaku z takich surowców jakimi są średnie i ciężkie frakcje ropy naftowej zachodzi zwykle na zredukowano-siarczko-wanych katalizatorach kobaltowo-molibdenowych, niklowo-molibdenowych lub niklowo-wolframowych naniesionych

na γ - Al_2O_3 w temperaturze 350 – 500°C i ciśnieniu wodoru 100-150 atm. Stosowane są również katalizatory w formie tlenkowej. Badania związane z zachodzącymi w tych warunkach przemianami surowca są ze względu na skomplikowany lub nieokreślony w pełni jego skład bardzo trudne. Z tego powodu są one często prowadzone z użyciem związków modelowych. Jako związki modelowe stosuje się heterocykliczne związki azotu pięcio- i sześciocząłowe. Typowe związki występujące w ropie naftowej lub oleju łupkowym przedstawiono na rys. 1 (w nawiasie podano wartości pK_a w roztworze wodnym w temp. 25°C). Mogą one zawierać podstawniki metylowe lub inne alkilowe.

Ogólnie przyjmuje się, że hydrodenitrogenacja heterocyklicznych związków azotu zachodzi głównie przez uwodornienie pierścienia heterocyklicznego z następującą hydrogenolizą wiązania węgiel-azot. W wyniku powyższej reakcji powstaje amoniak i odpowiedni węglowodór. W tych samych warunkach zwykle reakcji hydrodenitrogenacji towarzyszy uwodornienie pierścieni aromatycznych przyłączonych do pierścienia heterocyklicznego. Należy podkreślić, że uwodornienie pierścienia heterocyklicznego i aromatycznego przed hydrogenolizą wiązania węgiel-azot jest uzasadnione termodynamiką reakcji hydrogenolizy alifatycznego wiązania C-N (tabela 1), która jest o 10 kcal/mol bardziej egzotermiczna niż odpowiednia reakcja hydrogenolizy alifatycznego wiązania C-C.

Natomiast rozszczepienie wielokrotnego wiązania między atomami węgla i azotu jest znacznie mniej uprzywilejowane termodynamicznie niż podobne rozszczepienie wiązania wielokrotnego między dwoma atomami węgla. Ponadto z danych termodynamicznych wynika, że uwodornienie pierścienia aromatycznego jest uprzywilejowane przy wyższych ciśnieniach wodoru, który jest niezbędny w reakcji usuwania azotu z wielopierścieniowych heterocyklicznych związków azotu. Reakcja hydrodenitrogenacji jest również znacznie trudniejsza do przeprowadzenia niż reakcja hydrodesulfuryzacji. Różnica w trudności zachodzenia obu reakcji oraz konieczność uwodornienia



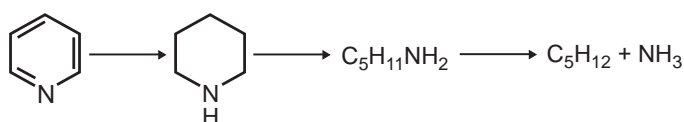
Rys. 1. Typowe heterocykliczne związki azotu występujące w surowcach paliwowych (w nawiasie wartości pK_a)

aromatycznego pierścienia w przypadku hydrodenitrogenacji przed hydrogenolizą wiązania C-N można częściowo wyjaśnić wartościami energii wiązań w układach aromatycznych i nasyconych przedstawionych w tabeli 1. Z tabeli wynika, że dla układów aromatycznych wiązania węgiel-azot są mocniejsze w porównaniu z wiązaniami węgiel-siarka i tylko nieznacznie mocniejsze niż węgiel-węgiel. Natomiast po uwodornieniu względna siła wiązań C-N i C-C jest odwrotna.

Tabela 1. Energia wiązań w cząsteczkach poliatomowych

Wiązanie	Energia (kcal/mol)	Wiązanie	Energia kcal/mole
C-H	99	C-N	73
C-C	83	C=N	147
C=C	146	C≡N	213
C≡C	200	C-S	65
N-H	93	C=S	128
		S-H	83

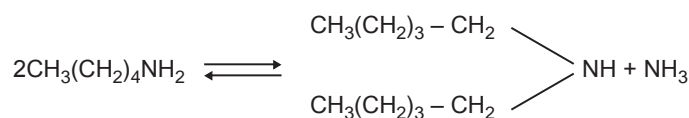
W celu wyjaśnienia działania katalizatorów HDN w obecności których zachodzi uwodornienie i hydrogenoliza konieczne jest zdefiniowanie mechanizmu reakcji oraz określenie kinetyki indywidualnych reakcji (etapów) w tym mechanizmie. Pierwsze kinetyczne badania HDN zostały opublikowane przez McIlvrieda [1]. Prowadził on badania HDN pirydyny i piperidy-ny rozpuszczonych w ksylenie na siarczkiowanym katalizatorze CoNiMo/Al₂O₃ w temperaturze 315°C, ciśnieniu 50-70 atm. i zmiennej szybkości objętościowej reagentów. Zaproponował on następujący mechanizm reakcji pokazany na rys. 2.



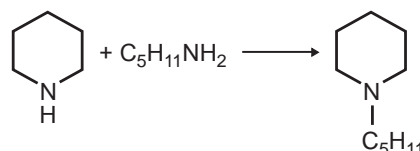
Rys. 2. Katalityczna przemiana pirydyny

Pierwszy etap reakcji (uwodornienie) jest bardzo szybki natomiast etap przerwania wiązania C - N w pierścieniu piperidy-ny jest wolny i jako taki jest limitującym szybkość reakcji. Hydrodenitrogenacja piperidy-ny jest reakcją I rzędu względem stężenia amoniaku, piperidy-ny i pirydyny. Oznacza to, że związki te są z porównywalną siłą adsorbowane na centrach denitro-genacyjnych. Z powyższych badań wynika również, że istnieje drugi typ centrów - dla uwodornienia. Natura obu rodzajów centrów nie została jednakże opisana. Badania Sonnemansa i współpracowników [2-5] HDN pirydy-ny przeprowadzone na formie tlenkowej katalizatorów Mo/Al₂O₃ i CoMo/Al₂O₃ (60 atm., 259-375°C) wykazały, że reakcja jest I rzędowa względem H₂, pirydyny i piperidy-ny. Ponadto stwierdzili, że badana reakcja jest bardziej złożona niż to co

przedstawił Mc Ilvried [1], gdyż zachodzi dysproporcjonowanie n-pentyloaminy do dipentyloaminy:



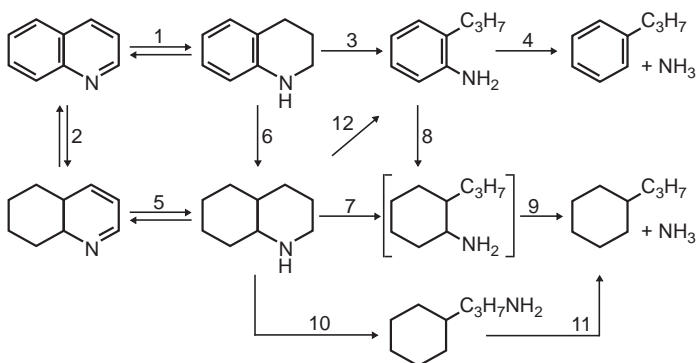
oraz N- alkiłowanie piperidy-ny n-pentyloaminą:



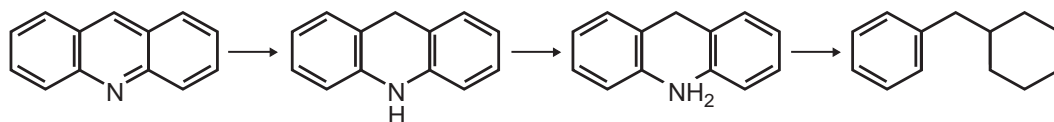
z utworzeniem N-(n-pentyl)-piperidy-ny. Autorzy stwierdzają, że tworząca się n-pentyloamina ulega głównie tym dwom reakcjom, natomiast jej hydrogenoliza do n-pentanu i amoniaku zachodzi w mniejszym zakresie.

Badania Sarbaka [6] przeprowadzone na katalizatorze NiMo/Al₂O₃ w formie siarczkiowej w znacznie wyższej temperaturze i ciśnieniu w odmiennym reaktorze (autoklaw) nie wykazały tworzenia się produktów N-alkilowania.

Znacznie bardziej skomplikowany jest skład produktów utworzonych wskutek katalitycznej przemiany większych cząsteczek heterocyklicznych. Mechanizmem przemiany chinoliny zajmowali się Doleman i Vlughter [7], którzy stwierdzili, że w temperaturze niższej od 300°C zachodzi uwodornienie pierścienia heterocyklicznego, natomiast w temperaturach wyższych uprzywilejowane jest uwodornienie pierścienia benzenowego przyłączonego do pierścienia pirydyny. Przeprowadzono niezależnie od siebie badania przez różnych badaczy w temperaturach w zakresie od 300 - 420°C i ciśnieniach od 20 - 100 at. na katalizatorach Co-(Ni/Mo/W)/Al₂O₃ używając reaktorów typu autoklaw lub reaktor przepływowy. Na podstawie wyników, które uzyskali można przedstawić ogólny mechanizm reakcji (rys. 3).



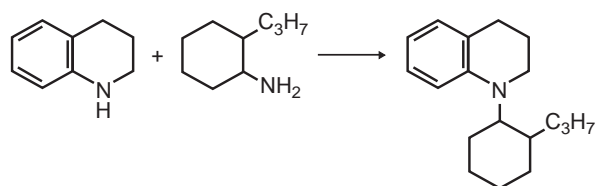
Rys.3. Mechanizm przemiany chinoliny



Rys. 4. Mechanizm przemiany akrydyny według Cocchetto i Satterfielda [8]

Autorzy różnią się jednakże w ocenie dotyczącej etapu limitującego szybkość reakcji, jak i niektórych kierunków jej przebiegu. Satterfield i współpracownicy [8,9] przyjęli w swoich badaniach termodynamicznych za Aboul-Gheit [10,11] mechanizm przebiegający poprzez etapy 1,3,4 i stwierdzili, że w niższych temperaturach reakcji preferowane jest uwodornienie, natomiast w wyższych uprzywilejowana jest hydrogenoliza.

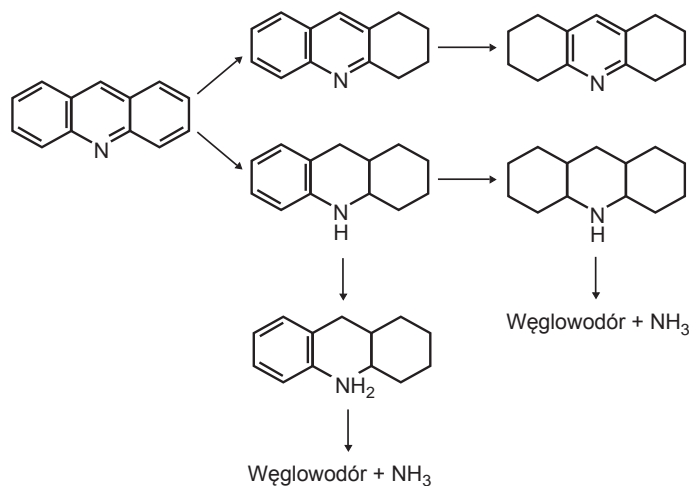
Natomiast Shih i współpracownicy [12,13] twierdzą, że reakcja przebiega głównie poprzez etapy 1, 6, 9 z pominięciem tworzenia się propylcycloaminy (etap 7). Zachodzi również reakcja na drodze 2, 5, 9 oraz w mniejszym zakresie 1, 3, 4. Z kolei Olalde i Perot [14] badając rozkład 1, 2, 3, 4 – tetrahydrochinoliny stwierdzają, że reakcjami zachodzącymi początkowo z dużymi szybkościami są reakcje zaznaczone na schemacie jako 3 i 6. Ponadto możliwy jest dalszy rozkład według reakcji 4, 8, oraz 10, 11 i 12. Landa i współpracownicy [15] w swoich badaniach prowadzonych w temperaturze 240°C stwierdzili obecność 22 różnych związków, przy czym postulowali, że reakcja zachodzi głównie według etapu 1. Zanotowali również produkty, które sugerują przebieg etapu 2 oraz 5 i 6. W warunkach prowadzonej reakcji zdaniem autorów zachodzi również alkilowanie 1,2,3,4-tetrahydrochinoliny, gdyż w produktach reakcji wykazano obecność 1-(2-n-propylcycloheksylo-1, 2, 3, 4 – tetrahydrochinoliny:



Niewielu badaczy zajmowało się szczegółowo kinetyką katalitycznej HDN wielopierścieniowych heterocyklicznych związków azotu. Jednym z powodów są ogromne trudności z identyfikacją pośrednich produktów reakcji.

Cocchetto i Satterfield [8] badając reakcję HDN akrydyny stwierdzili, że w pierwszym etapie następuje uwodornienie pierścienia, a następnie hydrogenoliza wiązania C-N. W ostatnim etapie reakcji zachodzi uwodornienie jednego z pierścieni benzenowych (rys. 4).

Zupełnie odmienny przebieg reakcji HDN akrydyny opisany został przez Girgisa i Gatesa [16], w którym zakłada się uwodornienie zarówno pierścienia aromatycznego, jak i heterocyklicznego (rys.5).



Rys. 5. Mechanizm przemiany akrydyny według Grigisa i Gatesa [16]

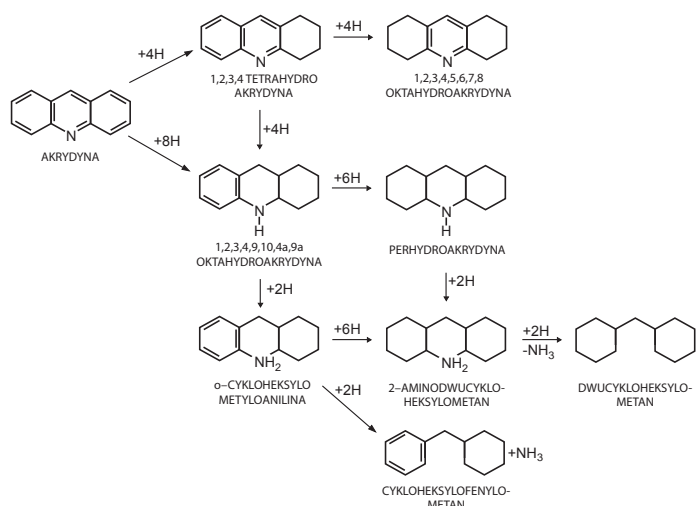
Bezpieczne laboratorium?

Natryski do przemywania oczu niezbędne w każdym laboratorium.mogą uratować wzrok.

ElipsaLab
tel. 58 305-19-52
www.elipsa.gdansk.pl
www.armatura-laboratoryjna.pl

Teraz tak...

Autorzy udowodnili, że znacznie łatwiej zachodzi uwodornienie pierścienia benzenowego niż heterocyklicznego co stanowi całkowicie przeciwstawny wynik do uzyskanego przez Cocchetto i Satterfielda [8]. Znacznie bardziej skomplikowany mechanizm, stanowiący rozszerzenie mechanizmu przedstawionego poniżej proponują na podstawie swoich badań Schulz z współpracownikami [17], przy czym zakładają oni podobnie jak autorzy wcześniej cytowanej pracy uwodornienie w pierwszym rzędzie pierścieni benzenowych (rys.6).



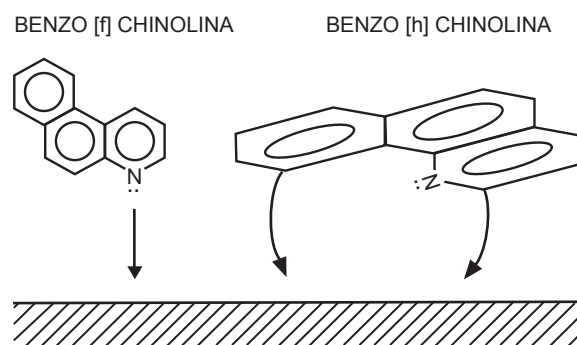
Rys. 6. Mechanizm przemian akrydyny

Bardzo interesujące badania podjął Sarbak [18]. Celem tych badań było wyjaśnienie wpływu wielkości cząsteczki heterocyklicznej i jej zasadowości na szybkość reakcji HDN. Flinn i współpracownicy [19] wiązali trudności usuwania azotu z cząsteczki heterocyklicznej ze wzrostem ich temperatury wrzenia, co uzasadnili zwiększaniem się wymiarów cząsteczek badanych związków, wskutek czego zmniejszyła się ich dostępność do powierzchni katalizatora. Natomiast Doleman i Vlugter [7] twierdzili, że szybkość reakcji HDN związana jest z zasadowością substratu. Otrzymane wyniki [18] przedstawione w tabeli 2, wskazują na znaczne zmniejszenie stałych szybkości reakcji HDN w szeregu pirydyna, chinolina, akrydyna i benzo[*a*]akrydyna, co można wytłumaczyć zawadą przestrzenną związaną z istnieniem wodorów w pozycjach peri w stosunku do azotu i jednocześnie wzrastającymi wymiarami cząsteczek reagentów. Wskutek tego dostęp do centrów aktywnych katalizatora staje się utrudniony a przez to zmniejsza się szybkość reakcji. Zastanawiający jest natomiast wzrost szybkości reakcji w przypadku benzo[*c*]akrydyny i dwubenzo[*c,h*]akrydyny, który wytłumaczyć można biorąc pod uwagę fakt, że wielopierścieniowe związki wykazują odstępstwo od planarności. W takiej sytuacji dostęp do centrów aktywnych jest łatwiejszy. Wskutek tego łatwiej mogą zachodzić odpowiednie reakcje np. uwodornienie pierścieni benzenowych czy naftalenowych, co doprowadza

do utworzenia pierścieni cykloheksanu lub dekaliny. Wówczas możliwe są różne konformacje cząsteczek, między innymi takie w których etap związany z hydrogenolizą wiązania C-N nie napotyka na żadne przeszkody steryczne.

Należy również zwrócić uwagę również na mechanizmy przemian dwóch jej izomerów: benzo[*f*]chinoliny i benzo[*h*]chinoliny. Według Moreau i współpracowników [20] proces HDN tych dwóch izomerów benzochinoliny przebiega głównie poprzez uwodornienie pierścienia aromatycznego z atomem azotu z powstaniem 1,2,3,4-tetrahydrobenzo[*f*]chinoliny i 1,2,3,4-tetrahydrobenzo[*h*]chinoliny. Następnie w tych pochodnych wiązania C-N ulegają rozszczepieniu z utworzeniem odpowiednio 1-propylonaftalenu i 2-propylonaftalenu. Szybkość uwodornienia pierścienia zawierającego azot jest dla obu izomerów podobna, jednakże wolniejsza niż w przypadku uwodornienia tego samego pierścienia w chinolinie, co tłumaczono stopniem aromatyczności pierścienia mającego ulec uwodornieniu [20]. Również Malakani i współpracownicy [21] stwierdzili, że w pierwszej kolejności w 7,8-benzochinolinie uwodornieniu uległo heteropierścień i pierścień sąsiadujący, a obecność H₂S preferuje rozbite wiązania C-N w produktach częściowo uwodornionych i wstrzymuje uwodornienie dalszych pierścieni aromatycznych.

Shabtai [22], badając hwodoroodazotowanie benzo[*h*]chinoliny i benzo[*f*]chinoliny, stwierdził, że uwodornienie tej pierwszej jest szybsze. Różnicę w reaktywności autor tłumaczył efektem sterycznym, który wpływa na sposób chemisorpcji związku na powierzchni katalizatora, co ilustruje rys. 7.



Rys. 7. Sposoby adsorpcji benzo[*h*]chinoliny oraz benzo[*f*]chinoliny [22]

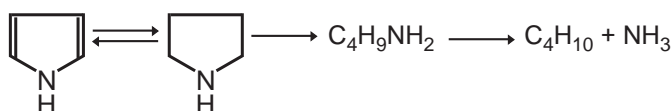
Porównując wyniki HDN sześciocząłonowych i pięciocząłonowych związków heterocyklicznych np. akrydyny i karbazolu (tabela 2) widać wyraźnie, że zasadowość substratu nie ma istotnego wpływu na szybkość badanej reakcji.

Hydrodenitrogenacja pięciocząłonowych związków heterocyklicznych nie doczekała się do tej pory szerszego opracowania. Generalnie trzeba stwierdzić, że związki te trudniej ulegają rozkładowi. Jak się powszechnie sądzi jest to związane

Tabela 2. HDN sześciocząłonowych heterocyklicznych związków azotu [18]

Związek modelowy	pK _a (H ₂ O)	Stała szybkości HDN (min ⁻¹)
pirydyna	5,23	20,98
chinolina	4,94	6,62
akrydyna	5,60	2,20
benzo[a]akrydyna	4,70	0,97
benzo[c]akrydyna	3,45	1,54
dibenzo[c, h]akrydyna	?	4,21
karbazol	-1	1,43

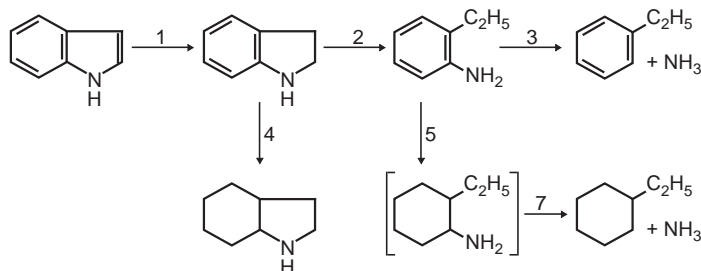
ze znacznym osłabieniem właściwości zasadowych (pirol, indol) lub ich całkowitym zanikiem (karbazol). Cocchetto i Satterfield [8] badając równowagi termodynamiczne w reakcji HDN pirolu zakładają przebieg następujących reakcji pokazanych na rys. 8.



Rys. 8. Mechanizm przemiany pirolu według Cocchetto i Satterfielda [8]

Schulz i współpracownicy [17] twierdzą, że etapem limitującym szybkość reakcji jest uwodornienie pierścienia pirolu. Wykazali oni, że tworząca się n-butyloamina reaguje w zastosowanych warunkach wielokierunkowo z wytworzeniem dwu- a nawet trój-butyloamin.

Tworzą się również produkty alkilowania pirolu: n-butylopirol, 2-butylopirol oraz 3-butylopirol, które ulegają z kolei dalszej hydrogenolizie z utworzeniem odpowiednich węglowodorów. Reakcja HDN indolu wzbudziła znacznie większe zainteresowanie badaczy. Należy wymienić tutaj prace Hartunga i współpracowników [23], Aboul-Gheita i współpracowników [10,11]. Są oni zgodni co do ogólnego przebiegu reakcji, natomiast różnią się w określeniu etapu limitującego szybkość reakcji, czy też tworzenia się niektórych produktów (co jest prawdopodobnie związane z warunkami reakcji czy możliwościami identyfikacyjnymi). Mechanizmem hydroodazotowania indolu zajmowali się Schulz i współpracownicy [17], Cocchetto i Satterfield [8] oraz Rollman [24]. Istnieje w tym względzie duża zgodność badaczy, a mechanizm przemian indolu przedstawia rys. 9.



Rys. 9. Mechanizm przemiany indolu

Hartung i współpracownicy [23] stwierdzili przebieg reakcji oznaczonych cyframi 1,2, natomiast zdecydowanie wykluczyli tworzenie się perhydroindolu (etap 4). Aboul-Geheit i współpracownicy [10] oraz Cocchetto i Satterfield [8] zaproponowali trójstopniowy mechanizm reakcji (etap1, 2, 3), natomiast Rollman [24] stwierdza, że badana reakcja zachodzi z ponad 90% selektywnością do etylocykloheksanu prawdopodobnie poprzez stadia 1, 2, 5, 7. Zdaniem autora etapem ograniczającym szybkość reakcji jest uwodornienie pierścienia o-etyloaniliny. Podobne stadia w przebiegu rozważanej reakcji wyróżniają Schulz i współpracownicy [17]. Stern [25] na podstawie swoich badań proponuje mechanizm w którym zachodzą stadia 1, 2, 3, 5, 6 i 7.

Hydrodenitrogenacja karbazolu była przedmiotem badań wielu badaczy. Horne i Mc Afee [26] oraz Cocchetto i Satterfield [8] stwierdzają, że w pierwszym etapie następuje hydrogenoliza wiązań C-N a dopiero później uwodornienie pierścieni aromatycznych (rys. 10).

Natomiast Flinn z współpracownikami [19] są przeciwnego zdania i stwierdzają, że w karbazolu może następować uwodornienie a następnie rozerwanie jednego z pierścieni w tetrahydrokarbazolu. Szczegółowy mechanizm przedstawia schemat (rys.11).



LabStand

Przedsiębiorstwo Produkcyjno-Usługowe
Laboratorium Pehametrii i Wiskozymetrii
60-308 POZNAŃ, ul. Grunwaldzka 114
tel. +48 61 662 00 99; +48 61 867 28 47
fax +48 61 662 02 61
www.labstand.com.pl labstand@labstand.com.pl



Wzorujemy przyrządy pomiarowe:

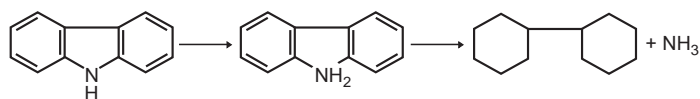
- konduktometry i czujniki konduktometryczne
- pehametry i elektrody pH
- analizatory wydechu
- wiskozymetry
- piknometry
- termometry: szklane i elektryczne (-40 ÷ 125) °C



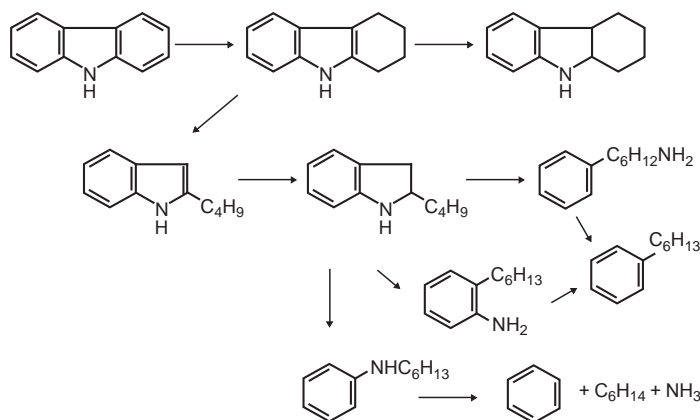
Wytwarzamy materiały odniesienia:

- wzorce lepkości (wiskozymetryczne)
- wzorce konduktometryczne
- wzorce pH

LABORATORIUM WZORCUJĄCE AKREDYTOWANE
Spełniamy wymagania normy PN-EN ISO/IEC 17025:2005

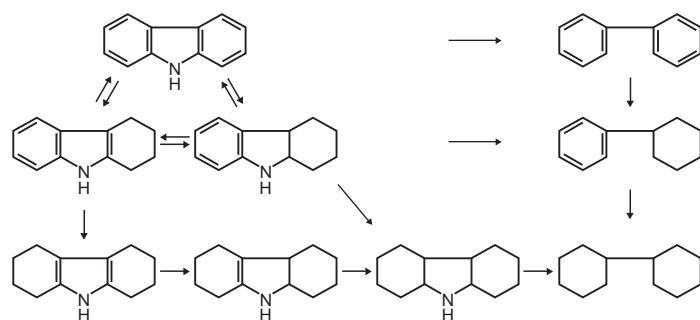


Rys. 10. Mechanizm przemiany karbazolu [8]



Rys. 11. Mechanizm przemiany karbazolu według Flinna i współpracowników [19]

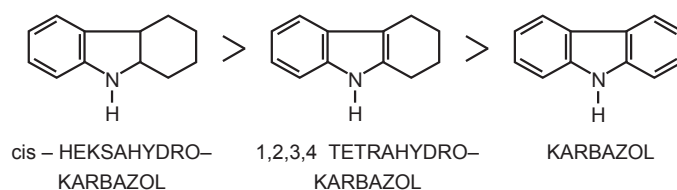
Szczegółowe badania hydrodenitrogenacji karbazolu na katalizatorze NiMo/Al₂O₃ przeprowadził Sarbak [27, 28]. W oparciu o dodatkowe badania dla tetrahydrokarbazolu i heksahydrokarbazolu ustalili mechanizm ich przemian. Karbazol w temperaturze 367°C i ciśnieniu wodoru wynoszącym 136 atm. ulega przemianom przedstawionym na schemacie (rys. 12).



Rys. 12. Mechanizm przemiany karbazolu wg Sarbaka [27,28]

Z przedstawionego schematu wynika, że zachodzą zarówno reakcje uwodornienia pierścienia benzenowego jak i heterocyklicznego. Hydrogenolizie wiązania C-N podlegać może nie tylko w pełni uwodorniony związek ale również częściowo uwodornione produkty jak np. tetrahydrokarbazol i heksahydrokarbazol. W wyniku hydrogenolizy tworzą się odpowiednie węglowodory. Ponadto obserwuje się reakcje odwodornienia tetrahydrokarbazolu do karbazolu i heksahydrokarbazolu do tetrahydrokarbazolu i karbazolu.

Sarbak [29], wyliczając stałe szybkości reakcji HDN karbazolu, 1,2,3,4-tetrahydrokarbazolu oraz cis-heksahydrokarbazolu, uszeregował te związki w porządku zmniejszenia się ich konwersji:



Mechanizm działania katalizatorów hydrodenitrogenacji heterocyklicznych związków azotu

Powyższe wyniki wyraźnie wskazują, że hydrodenitrogenacja wiąże się z dwoma różnymi typami reakcji – uwodornieniem pierścieni aromatycznych i heterocyklicznych oraz rozszczepieniem wiązania węgiel-azot. Dwufunkcyjna natura hydrodenitrogenacji wymaga katalizatorów posiadających dwie funkcje czyli dwa rodzaje centrów katalitycznych – jednych potrzebnych do uwodornienia i drugich do hydrogenolizy wiązań C-N.

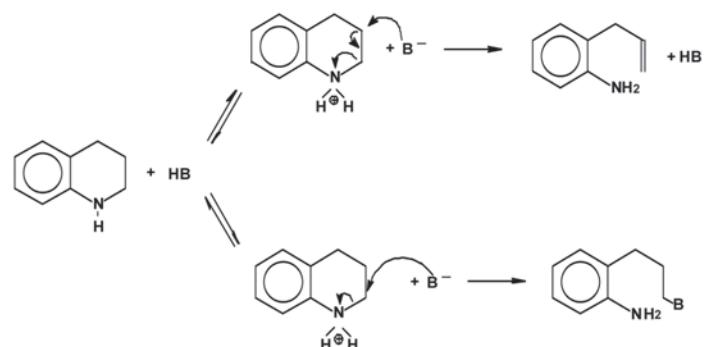
Stwierdził to już Mc Ilvrid [1], jednakże nie określił on natury tych centrów, podobnie jak Cocchetto i Satterfield [8], którzy jedynie stwierdzili na podstawie swoich badań termodynamicznych, że centra uwodorniające wykazywać muszą swoje optimum w temperaturach około 225°C a centra hydrogenolizy przy 500°C.

Znacznie dokładniejsze informacje dostarcza praca Nelsona i Levy'ego [30], którzy zakładają przebieg reakcji zgodnie z mechanizmem degradacji Hofmanna wymagającym dla hydrogenolizy wiązania C-N obecności centrów kwasowych Brønsteda i stwierdzają, że szybkość denitrogenacji można zwiększyć poprzez wzrost kwasowości katalizatorów.

Nelson i Levy [30] oraz Haljiloizou [31] zaproponowali dwa mechanizmy otwarcia pierścienia piperidynowego:

- pierwszy to reakcja b eliminacji E₂,
- druga to reakcja substytucji nukleofilowej dwucząsteczkowej S_N2.

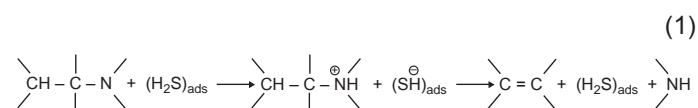
Schemat obu mechanizmów przedstawiono na rys.13.



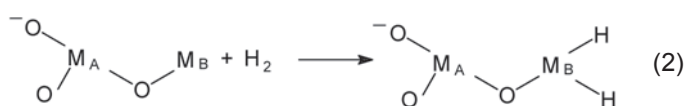
Rys. 13. Mechanizm rozszczepienia wiązania C-N



Przedstawione mechanizmy zachodzą na centrach kwasowych Brønsteda, a etapem początkującym jest eliminacja atomu wodoru z węgla w pozycji b w stosunku do atomu azotu pierścienia. Olalde i Perot [14] stwierdzają również, że centra kwasowe Brønsteda grają rolę centrów aktywnych na etapie rozszczepienia wiązania C-N. Centra mogą być utworzone w wyniku dysocjacyjnej adsorpcji H₂S na wakacjach anionowych, które z kolei są czynnymi w reakcji uwodornienia (schemat 1). Zadaniem autora H₂S pełni rolę ko-katalizatora.

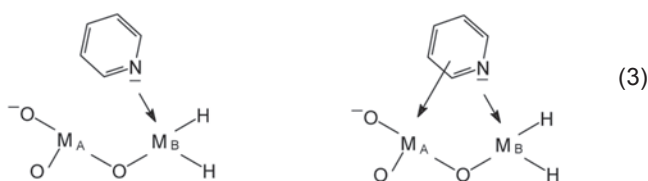


Oryginalną a zarazem wielce dyskusyjną koncepcję hydrodenitrogenacji podają Ledoux i współpracownicy [32]. Bez głębszego uzasadnienia zakładają, że istnieją dwa rodzaje centrów którymi są atomy Mo; jedno z nich oznaczane są jako Mo_A a drugie Mo_B. Pierwsze z nich grają rolę centrów denitrogenacyjnych i zachowują się jak para: centrum kwasowe Lewisa – centrum zasadowe Brønsteda (Mo-O⁻). Natomiast centra drugie odpowiedzialne za uwodornienie zachowują się zdaniem autorów jak czysty metal – gdzie następuje dysocjacja wodoru zgodnie ze schematem (2).

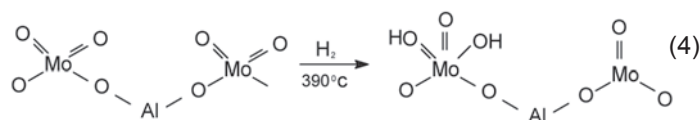


Rozważane są dwa sposoby adsorpcji:

- pionowy poprzez parę elektronową azotu
- płaski poprzez elektrony π układu aromatycznego, co zaznaczono w schemacie (3).



W całym schemacie mechanizmu proponowana jest swobodna migracja cząsteczki reagenta lub jej fragmentów z jednego do drugiego centrum i odwrotnie. Mechanizm jest wielce skomplikowany i należy go uznać za wysoce spekulacyjny. Następna praca tego autora [33] przynosi bardziej szczegółowy opis wspomnianych centrów, co przedstawiono na schemacie (4), których struktura przyjęta została a priori. Zdaniem autora na jonie Mo(IV) wodór będzie zdolny do dysocjacji a następnie do uwodornienia pierścienia aromatycznego. Natomiast wodór z grupy O-H będzie grał rolę centrum kwasowego powodującego quaternizację (czwartorzędowanie) modelowej cząsteczki heterocyklicznej. W oparciu o powyższe stwierdzenia Ledoux proponuje wielce skomplikowany, 17 etapowy mechanizm hydrodenitrogenacji pirydyny.

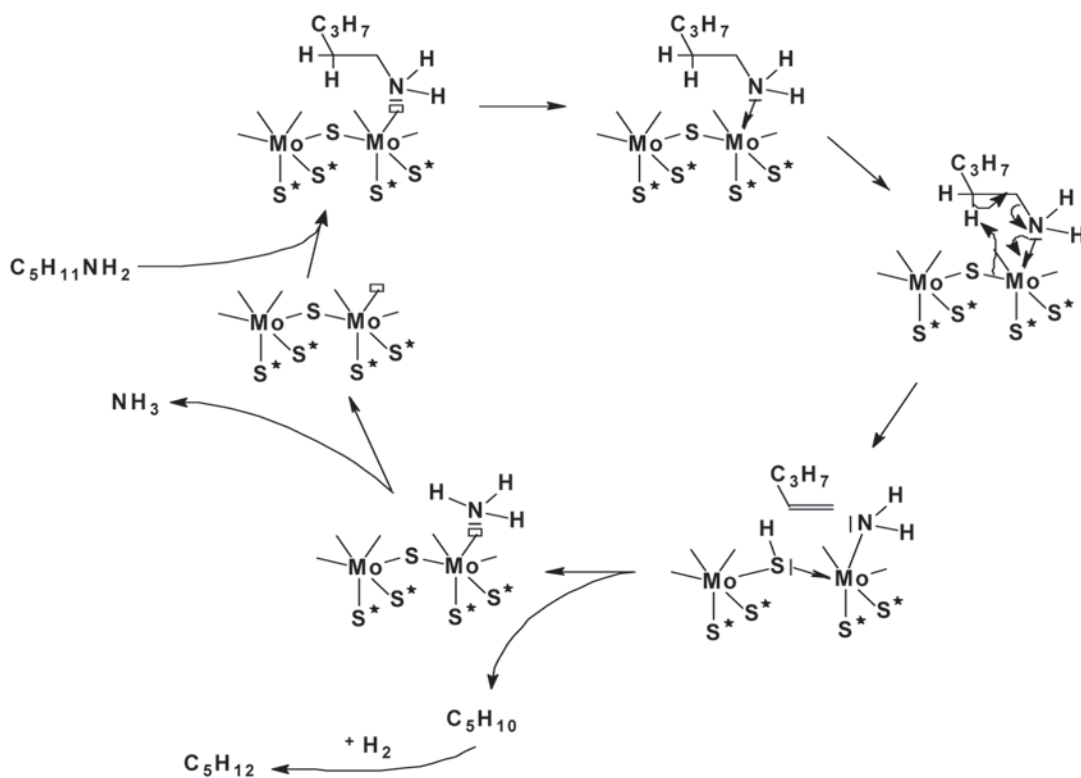


Portefaix i współpracownicy [34] zaproponowali mechanizm hydrogenolizy wiązania C-N w pentyloaminie na siarczkowym katalizatorze NiMo/Al₂O₃, biorąc pod uwagę obecność grup S²⁻ i SH na powierzchni katalizatora. Pierwszym etapem reakcji jest utworzenie koordynacyjnego wiązania metal - azot za pomocą wolnej pary elektronowej azotu. Następnie aktywacja wodoru w pozycji b. W wyniku odszczepienia atomu wodoru na S²⁻ powstaje n - penten, a ostatecznie NH₂ protonuje się wcześniej odszczepionym wodorem tworząc NH₃. Powstały n - penten uwodornia się do n - pentanu. Opisany mechanizm przedstawiono na rys. 14.

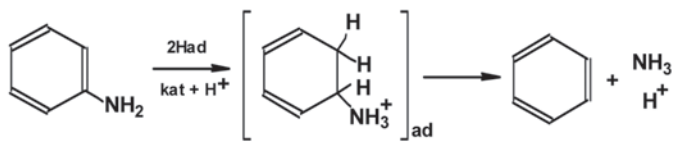
Laine [35] postuluje, że rozbitcie wiązania C-N ma miejsce na centrach metalicznych, a otwarcie pierścienia następuje poprzez wytworzenie metaloazocykloalkanu (metal związany z azotem i węglem) lub kompleksu metal - karben (metal związany wiązaniem podwójnym z węglem pierścienia). Laine twierdzi również, że otwarcie pierścienia jest promotowane przez atak nukleofilowy H₂S, H₂O lub NH₃ na kompleks metal - pierścień heterocykliczny.

Perot [36] w swoich rozważaniach również sugeruje, że rozbitcie wiązania C-N przebiega jako reakcja eliminacji Hoffmana lub według mechanizmu substytucji nukleofilowej. Przy czym pierwszy mechanizm wymaga obecności H⁺ jako kokatalizatora, a drugi obecności grup SH. Perot [36] badając odazotowanie 1,2,3,4 tetrahydroizochinoliny stwierdził, że głównym produktem reakcji zachodzącej według mechanizmu eliminacji jest metyloetylocykloheksan, a gdy reakcja biegnie według mechanizmu substytucji nukleofilowej otrzymuje się ortoetylotoluen. Powyższe badania dotyczyły mechanizmu otwarcia pierścienia i usunięcia azotu z częściowo nasyconych związków heterocyklicznych. Pośrednim produktem procesu HDN prawie wszystkich związków heterocyklicznych azotu są pochodne aniliny. Reakcja usunięcia azotu z pochodnych aniliny z pominięciem uwodornienia pierścienia aromatycznego jest bardzo ważna, gdyż wiąże się z mniejszą konsumpcją wodoru. Proces ten jest możliwy, ale jego mechanizm nie jest dokładnie wyjaśniony i zależy od warunków procesu - głównie od ciśnienia wodoru. Proponuje się, że bezpośrednia hydrogenoliza następuje poprzez utworzenie pośredniego związku - dwuwodoro-pochodnej. Destrukcja układu aromatycznego osłabia wiązanie C-N i następuje szybka eliminacja NH₃ ze związku pośredniego z odtworzeniem struktury aromatycznej. Proponowany mechanizm przedstawiono poniżej na rys.15.

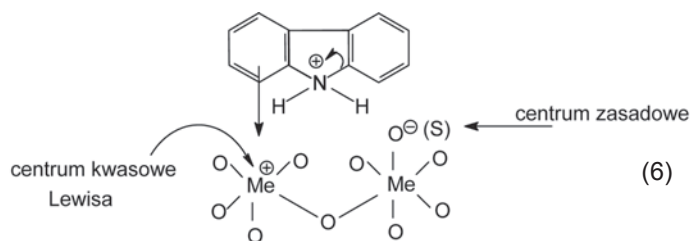
Sarbak [37] w oparciu o kompleksowe rozważanie związane zarówno ze strukturą ugrupowań powierzchniowych katalizatorów Co(Ni)Mo(W)/Al₂O₃ oraz badaniami kinetycznymi hydrodenitrogenacji karbazolu i jego częściowo uwodornionych



Rys. 14. Mechanizm rozszczepienia wiązania C - N w pentyloaminie [34]

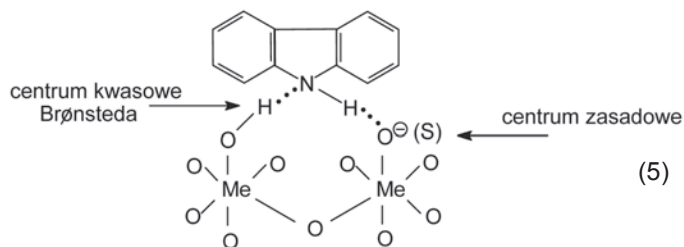


Rys. 15. Mechanizm rozszczepienia wiązania C - N w anilinie



pochodnych proponuje działanie katalizatorów dla tych związków oparte o parę centrów tj. centrum kwasowo-zasadowe (Me = metal). Hydrodenitrogenacja karbazolu może zachodzić w wyniku jego oddziaływania z centrum kwasowymi Brønsteda i centrum zasadowym katalizatora (schemat 5).

Wydaje się jednak, że ostatni mechanizm jest znacznie mniej uprzywilejowany niż poprzedni, gdyż bazując na nim nie można wytłumaczyć hydrogenolizy wiązania C-N w dodekahydrokarbazolu, w którym brak jest elektronów π i niemożliwe jest oddziaływanie z centrum kwasowym Lewisa. Jednocześnie, mniej korzystna jest płaska adsorpcja reagentu, gdyż ten sposób adsorpcji utrudnia dostęp innym cząsteczką do centrów aktywnych katalizatora.



lub w wyniku płaskiej adsorpcji poprzez π elektrony cząsteczki karbazolu z centrum kwasowym Lewisa i centrum zasadowym katalizatora (schemat 6).

Z powyższego opisu wynika, że w celu lepszego zrozumienia natury centrów aktywnych biorących udział w hydrodenitrogenacji konieczne są dalsze badania. Prócz tego badania należy skoncentrować na optymalnym składzie katalizatorów niklowo-molibdenowych oraz zastosowaniu odpowiednich nośników. Poza tym w celu opracowania aktywnego katalizatora hydrodenitrogenacji wielopierścieniowych heterocyklicznych związków azotu należy zwrócić uwagę na odpowiednio dużą powierzchnię właściwą oraz rozmiar porów i ich struktu-



rę, co umożliwi dużym cząsteczkom większy dostęp do centrów aktywnych.

Różnice w proponowanych mechanizmach dotyczą rodzaju centrów aktywnych biorących udział w procesie. Wydaje się, że proces wymaga zarówno udziału centrów kwasowych jak i zasadowych.

Literatura

- [1] H. G. McIlvried, *Ind. Eng. Chem., Process Design Develop.* 10, 125 (1971).
- [2] J. Sonnemans, F. Goudriaan, P. Mars, *Proc. 5th Inter. Congr. Catal.*, Miami Beach, Paper 76, 1972.
- [3] J. Sonnemans, P. Mars, *J. Catal.*, 31, 209 (1973).
- [4] J. Sonnemans, G. H. Van den Berg, P. Mars, *J. Catal.*, 31, 220 (1973).
- [5] J. Sonnemans, W. J. Neyens, P. Mars, *J. Catal.*, 34, 230 (1974).
- [6] Z. Sarbak, *React. Kinet. Catal. Lett.* 12, 265 (1979).
- [7] J. Doleman, J. C. Vlughter, *Proceedings of the 6th World Petroleum Congress*, Frankfurt 1963, III, 247.
- [8] J.F. Cocchetto, C. N. Satterfield, *Ind. Eng. Chem. Process. Design Develop.*, 15, 272 (1976).
- [9] C. N. Satterfield, M. Modell, R. A. Hites, C. J. Declerck, *Ind. Eng. Chem. Process. Design Develop.*, 17, 141 (1978).
- [10] A. K. Aboul-Gheit, K. Abdou, *J. Inst. Petrol.*, 59, 188 (1973).
- [11] A. K. Aboul-Gheit, *Can. J. Chem.*, 53, 2575 (1975).
- [12] S. S. Shih, J. R. Katzer, H. Kawart, A. B. Stiles, *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.*, 22, 919 (1977).
- [13] S. Shih, E. Reiff, R. Zawadzki, J. R. Katzer, *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 23, 92 (1978).
- [14] A. Olalde, G. Perot, *Appl. Catal.*, 13, 373 (1985).
- [15] S. Landa, Z. Kafka, C. Galik, M. Safar, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 34, 3967 (1969).
- [16] M. J. Girgis, B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 2038 (1991).
- [17] H. Schulz, M. Schon, N. M. Rahman, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 27, 204 (1986).
- [18] Z. Sarbak, *Acta Chim. Hung.*, 127, 374 (1990).
- [19] R. A. Flinn, O. A. Larson, H. Beuther, *Hydrocarbon Process Petrol. Refiner.*, 42, 129 (1963).
- [20] C. Moreau, R. Durand, N. Zmimita, P. Geneste, *J. Catal.*, 112, 411 (1988).
- [21] K. Malakani, P. Magnoux, G. Perot, *Appl. Catal.*, 30, 371 (1987).
- [22] J. Shabtai, L. Veluswamy, A. G. Oblad, *ACS Div. Fuel Chem.*, 22, 144 (1978).
- [23] G. K. Hartung, D. M. Jewell, O. A. Larson, R. A. Flinn, *J. Chem. Eng. Data*, 6, 477 (1961).
- [24] L. D. Rollmann, *J. Catal.*, 46, 243 (1977).
- [25] E. W. Stern, *J. Catal.*, 57, 390 (1979).
- [26] W. A. Horne, J. Mc Afee, *Adv. Petrol. Chem. Refining, Interscience*, New York, Vol. 3, 1960, s. 228.
- [27] Z. Sarbak, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 32, 435 (1986).
- [28] Z. Sarbak, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 32, 449 (1986).
- [29] Z. Sarbak, *Struktura i aktywność katalizatorów hydrodenitrogenacji*, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Seria Chemia Nr 45, Poznań, 1985.
- [30] N. Nelson, R. B. Levy, *J. Catal.*, 58, 485 (1979).
- [31] G.C. Hadjiloizou, J. B. Butt, J. S. Dranoff, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 2503 (1992).
- [32] M. J. Ledoux, P. E. Puges, G. Maire, *J. Catal.*, 76, 285 (1982).
- [33] M. J. Ledoux, *Appl. Catal.*, 9, 31 (1984).
- [34] J.L. Portefaix, M. Cattenot, M. Gueriche, M. Breyse, *Catal. Lett.*, 9, 127 (1991).
- [35] R. M. Laine, *Catal. Rev - Sci. Eng.*, 25(3), 459 (1983).
- [36] G. Perot, *Catalysis Today*, 10, 447 (1991).
- [37] Z. Sarbak, *Acta Chim. Hungar.*, 127, 359 (1990).

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

Artykuł był już zamieszczony w poprzednim numerze. Tym razem publikujemy go w formie edytorskiej zasugerowanej przez autora.



PROLAB

www.prolabgliwice.com.pl

szkolenia i oprogramowanie

- niepewność pomiarów
- walidacja metod
- sterowanie jakością
- spójność pomiarowa
- audyty wewnętrzne
- międzylaboratoryjne badania biegłości
- nadzorowanie wyposażenia pomiarowego

ISO 9001 - ISO 17025 - ISO 5725 - ISO 13528 - ISO 19011

PROLAB
BIURO NAUKOWO TECHNICZNE
Józef Izydorczyk

Tel./Fax: (32)2380331
44-100 Gliwice, ul. Sowińskiego 5
biuro@prolabgliwice.com.pl (marketing)
prolab@poczta.onet.pl (sprawy techniczne)