



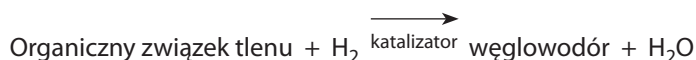
Reakcje i procesy katalityczne (cz. Xa)

Katalityczne wodoroodtlenianie (hydrodeoksygenacja, HDO)

Zenon Sarbak*

Wstęp

W procesie rafineryjnym surowców paliwowych ma miejsce usuwanie niepożądanych z wielu względów związków organicznych siarki i azotu. Procesy te odbywają się zwykle na drodze katalitycznego wodoroodsiarczania (HDS) i wodoroodazotowania (HDN). W tych samych warunkach zachodzi jednocześnie usuwanie wielu organicznych związków tlenu. Proces ten nazywano wodoroodtlenianiem lub hydrodeoksygenacją (HDO), który ogólnie można opisać poniższym schematem:



Usuwanie organicznych związków tlenu z surowców paliwowych jest konieczne, gdyż w obecności tlenu powietrza ulegają szybkiej polimeryzacji i powodują niestabilność otrzymanego produktu paliwowego.

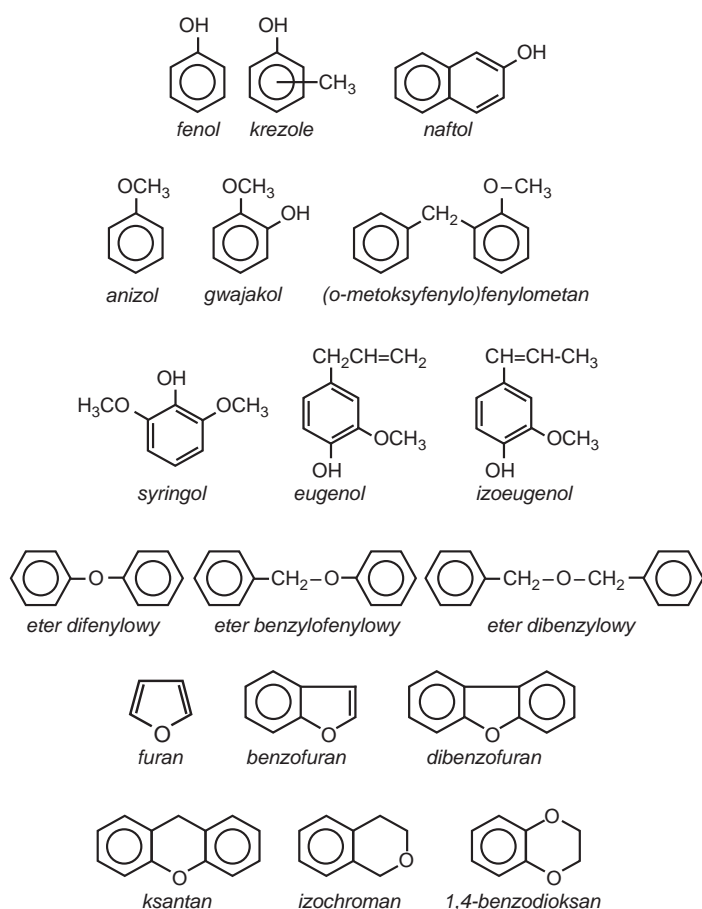
Zawartość związków tlenu w surowcach paliwowych jest zróżnicowana i zależy głównie od rodzaju surowca, co przedstawiono w tabeli 1 [1]. Z danych zamieszczonych w tabeli wynika, że zawartość tlenu w surowcach paliwowych nie jest wysoka. Jednakże stwierdzono, że w wyniku magazynowania tych surowców zawartość organicznych związków tlenowych dość szybko wzrasta. Wzrost ten jest spowodowany kontaktem z tlenem powietrza i reakcjami związanymi z autoutlenieniem (autooksydacją). Wykazano [2], że podczas autooksydacji tworzą się związki z grupami hydroksylowymi, karbonyłowymi, karboksylowymi i eterowymi.

Tabela 1. Średni skład chemiczny surowców paliwowych[1]

	Ropa naftowa	Węgiel	Olej łupkowy	Smola piaskowa
Węgiel	86,5	86,0	84,5	84,5
Wodór	12,3	8,6	11,5	10,4
Azot	0,2	1,2	1,7	0,4
Siarka	1,0	0,5	0,7	3,6
Tlen	0,5	3,8	1,4	0,4

Katalityczne przemiany organicznych związków tlenu

Stwierdzono [1], że w przypadku usuwania ketonów i amidów wystarczy jedynie redukcja wodorem, natomiast alkohole, kwasy, estry i alkiloetery ulegają już rozkładowi do tlenku węgla, ditlenku węgla oraz wody w podwyższonej temperaturze i w obecności czynnika redukcyjnego. Z kolei usuwanie związków fenolowych, furanowych, quinonowych i aryloetrowych zachodzi w podwyższonej temperaturze i wymaga obecności czynnika redukcyjnego oraz katalizatora.



Rys. 1. Typowe organiczne związki tlenu występujące w surowcach paliwowych

W procesie katalitycznego wodoroodtleniania związki fenolowe, furanowe, quinonowe i aryloetrowe występujące w surowcach energetycznych, ulegają wielorakim przemianom. Ze względu na dobór katalizatorów i ich skład oraz wybór optymalnych warunków procesu np. temperatury, ciśnienia należy określić mechanizmy ich przemian.

Przemiany fenolu i alkilofenoli

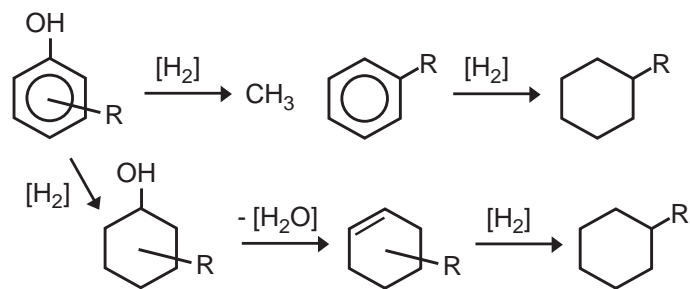
Fenol i jego pochodne alkilowe są stosunkowo stabilne termicznie. Stwierdzono [3], że np. krezol w temperaturze 450°C pod ciśnieniem wodoru wynoszącym 7,5 MPa ulega tylko 5% dealkilacji. Z tego powodu w reakcjach uwodornienia i hydrogenolizy fenolu i jego alkilowych pochodnych konieczne jest zastosowanie katalizatorów.

W przypadku nekatalitycznego uwodornienia fenol i jego pochodne mogą ulegać różnokierunkowym reakcją zależnym od ilości zużytego wodoru (rys. 2).

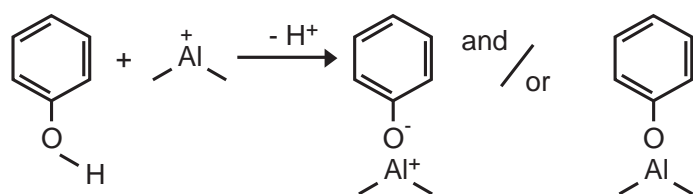
Natomiast zastosowanie poddanego siarczkowaniu katalizatora o składzie 3%CoO-15,5%MoO₃/SiO₂-Al₂O₃ w temperaturze 400°C, pod ciśnieniem H₂ wynoszącym 13,8 MPa powoduje utworzenie szeregu produktów. Typowy chromatogram przedstawiono na rys. 3 [4].

W literaturze można znaleźć doniesienia wskazujące, że katalityczne odtlenianie może być realizowane na dwóch różnych drogach; albo poprzez uwodornienie pierścienia aromatycznego albo też poprzez wodoroodtlenianie (hydrogenolizę wiązania C-O), co przedstawiono na poniższym schemacie (rys. 4).

Fenol może ulegać chemisorpcji zarówno na nośniku jak i komponentach metalicznych katalizatora. W przypadku Al₂O₃ stwierdzono [5], że chemisorpcja zachodzi na centrach kwasowych Lewisa, którymi są koordynacyjne nieskoordynowane jony glinu z wytworzeniem kompleksu koordynacyjnego ule-



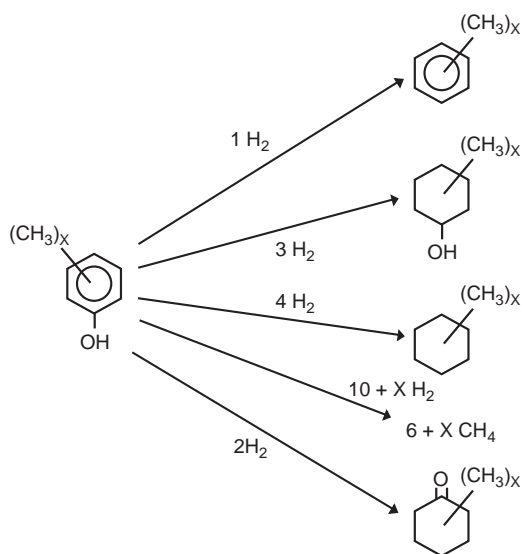
Rys. 4. Dwie ścieżki reakcyjne w katalitycznym rozkładzie fenolu i jego pochodnych alkilowych



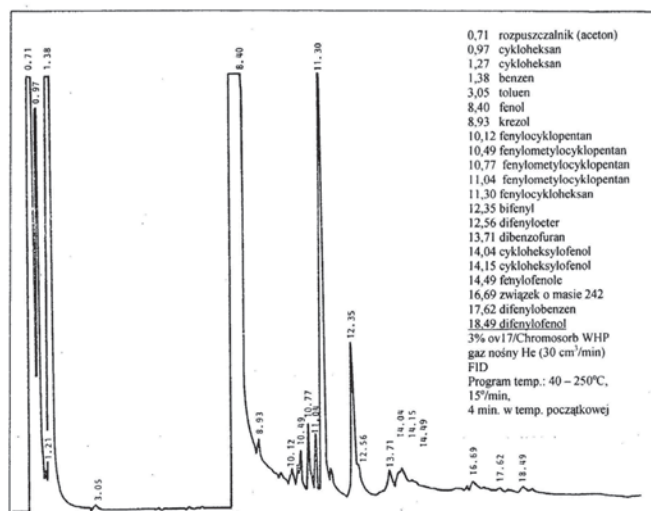
Rys. 5. Chemisorpcja fenolu [5]

gającego dalszym przemianom katalitycznym (rys. 5-7). Natomiast centra aktywne katalitycznie zlokalizowane na komponentach metalicznych katalizatora wytwarzają z elektronami π fenolu aktywny kompleks przejściowy umożliwiającą uwodornienie pierścienia i hydrogenolizę wiązania C-O, co schematycznie przedstawiono na rys. 8 [3].

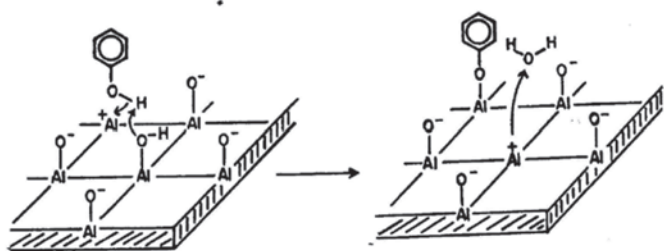
Furimsky i współpracownicy [6] przeprowadzili badania uwodornienia i hydrogenolizy (wodoroodtlenienia) czterech orto-podstawionych fenoli i wykazali, że w temperaturze 350°C



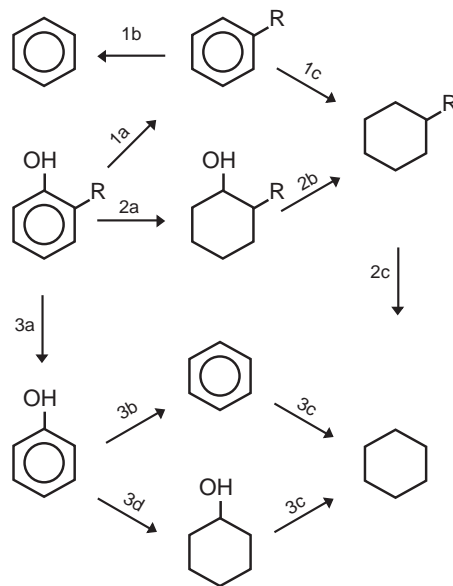
Rys. 2. Kierunki uwodornienia fenolu i jego pochodnych [4]



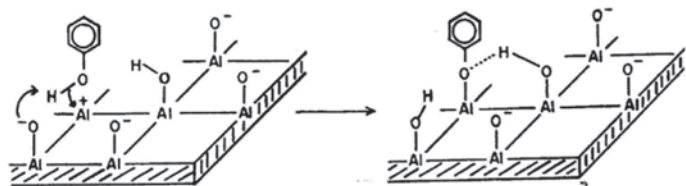
Rys. 3. Chromatogram produktów katalitycznej hydrogenolizy fenolu [4]



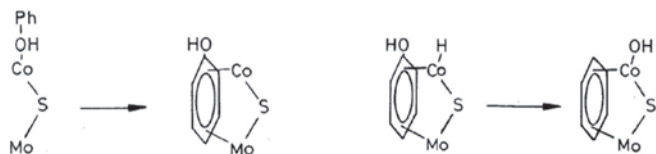
Rys. 6. Katalityczna dehydratacja fenolu [5]



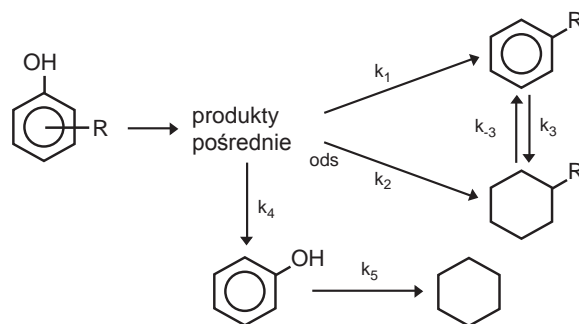
Rys. 9. Mechanizm wodoroodtleniania orto-podstawionych fenoli [6]



Rys. 7. Chemisorpcja fenolu z wytworzeniem wiązania wodorowego [5]



Rys. 8. Schemat uwodornienia i hydrogenolizy fenolu [3]



Rys. 10. Mechanizm wodoroodtleniania krezoli [7]

i ciśnieniu 7 – 10 MPa na siarczowanym katalizatorze 4%CoO-14%MoO₃/Al₂O₃ malejące szeregi aktywności są następujące:

– dla hydrogenolizy

tert-butylofenol > fenol > metylofenol > etylofenol > dimetylofenol

– w odporności na uwodornienie

dimetylofenol > metylofenol > etylofenol > tert-butylofenol > fenol

Na podstawie uzyskanych wyników autorzy zaproponowali poniższy mechanizm wodoroodtleniania orto-podstawionych fenoli (rys. 9).

Badania przeprowadzone przez Odebumi i Ollisa [7] nad wodoroodtlenianiem krezoli (metylofenoli lub hydroksytoluenów) na siarczowanym katalizatorze 3,2%CoO-15,4%MoO₃/γ-Al₂O₃ w temperaturze 225 – 400°C i ciśnieniu wodoru 6,9 MPa wykazały, że głównymi produktami reakcji są toluen i metylocykloheksan. Stwierdzono, że w wyższych temperaturach (350-

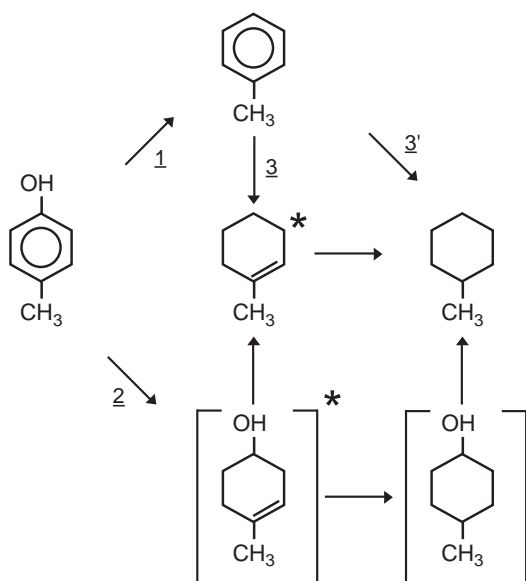
400°C) na dłużej używanych katalizatorach zanika tworzenie się toluenu, natomiast powstaje metylocykloheksan. W przypadku hydrodeoksygenacji (wodoroodtleniania) reaktywność krezoli zmniejsza się w następującym porządku:

m-krezol ≥ *p*-krezol > *o*-krezol

Ogólny mechanizm wodoroodtleniania krezoli ilustruje schemat na rys.10.

W zakresie temperatur 225 – 275°C stałe szybkości reakcji zmniejszają się w kolejności (k₁,k₃) >> k₂,k₄, podczas gdy na dłużej używanym katalizatorze w innej kolejności: (k₂≈ k₁/4) >> k₃, k₃.

Z kolei Gevert i współpracownicy [8] badali katalityczne wodoroodtlenianie fenoli podstawionych grupami metylowymi. Reakcję prowadzili w obecności katalizatora 4,2%CoO-15%MoO₃/Al₂O₃ (S_{Al₂O₃} = 260 m²/g) w autoklawie w temperaturze 300°C, ciśnieniu 5 MPa. W produktach reakcji wodoroodtleniania 4-metylofenolu (*p*-hydroksytoluen) stwierdzili obecność tolu-



Rys. 11. Mechanizm reakcji przemiany 4-metylofenolu (* mieszanina izomerów) [8]

enu i metylocykloheksanu. Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowali mechanizm reakcji (rys. 11).

Badania kinetyczne przeprowadzone dla wybranych metylofenoli (MF) przedstawione w tabeli 2 wykazały, że przemiana tych związków przebiega z różną szybkością.

Tabela 2. Stałe szybkości reakcji przemian metylofenoli

Rodzaj metylofenolu	Stałe szybkości (cm ³ min ⁻¹ g ⁻¹)		Selektywność CH/AR*
	k ₁	k ₂	
4-MF	2,40	0,52	0,21
2MF	1,26	0,17	0,10
2,4- diMF	1,5	0,18	0,12
2,6-diMF	0,27	0,11	0,34
2,4,6-triMF	0,45	0,05	0,12

* Stosunek stężeń sumy cykloparafin + cykloolefin do stężeń aromatów

Na tej podstawie stwierdzono, że:

- podstawienie grupy metylowej w pozycji 2 (orto-) powoduje obniżenie szybkości reakcji dehydroksylacji oraz uwodornienia pierścienia, a selektywność reakcji jest wyższa w tworzeniu związków aromatycznych,
- reaktywność 2,4-dimetylofenolu jest podobna do reaktywności 2-metylofenolu,
- reaktywność 2,6-dimetylofenolu jest znacznie mniejsza niż reaktywność 2-metylofenolu, i selektywność reakcji w kierunku tworzenia aromatów,
- reaktywność 2,4,6-trimetylofenolu tylko nieznacznie różni się od tej dla 2,6-dimetylofenolu.

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

LAB PORTAL.PL

Aktualności
Oferty pracy
Przetargi
Baza firm i laboratoriów
Szkolenia
...i wiele więcej

