

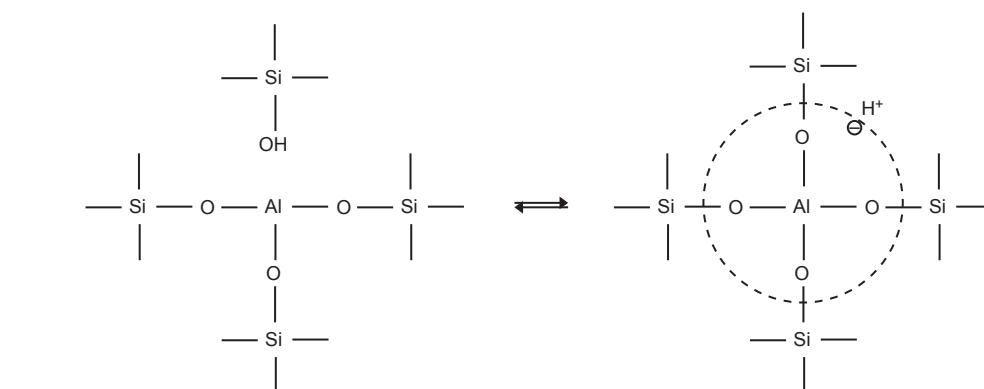


Reakcje i procesy katalityczne (cz. XI a)

Kraking katalityczny

Zenon Sarbak*

Kraking jest procesem stosowanym w przetwórstwie ropy naftowej w celu przemiany węglowodorów o dużej masie cząsteczkowej na mniejsze fragmenty, wykazujące odpowiednią lotność, umożliwiającą ich przydatność jako paliwa silnikowe. Początkowo proces krakowania frakcji ropy naftowej przeprowadzano w wyższych temperaturach bez użycia katalizatora. Jednakże proces taki nie był wydajny; z jednej strony wysoka temperatura zapewniała odpowiednią szybkość reakcji, a z drugiej strony powstawały produkty o niskiej masie cząsteczkowej. Otrzymane pali-

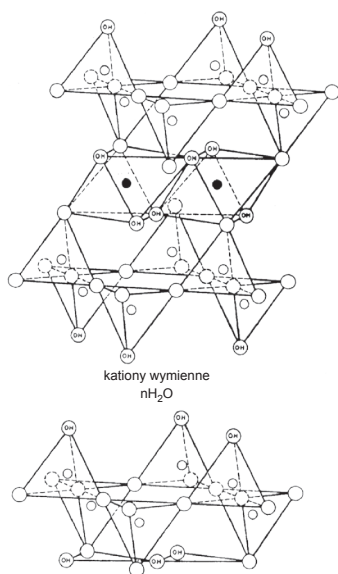


Rys. 2. Centra kwasowe Lewisa i Brønsteda w glinokrzemianie

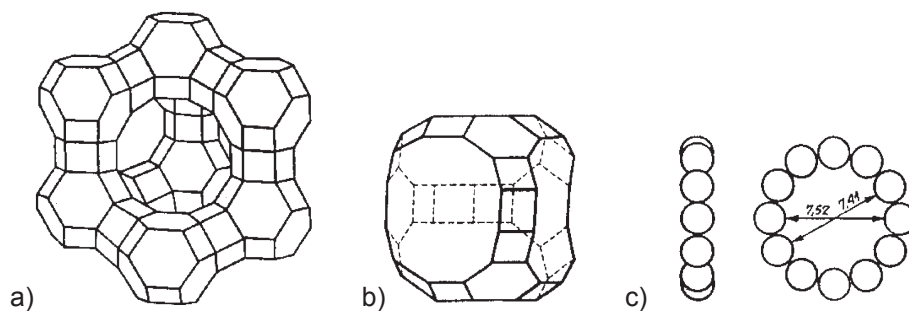
wo wykazywało niską liczbę oktanową, wynoszącą około 70 – 80. W latach trzydziestych ubiegłego wieku wprowadzono do praktyki petrochemicznej proces katalityczny. Początkowo jako katalizatory stosowano naturalne materiały ilaste (glinokrzemiany naturalne) o strukturze smektytu (rys.1) typu bentonitu (zawierającego 65 – 95% mont-

moryllonitu), które posiadały odpowiednią teksturę i charakteryzowały się właściwościami kwasowymi. Z biegiem lat katalizatory były ciągle udoskonalane. Właściwości kwasowe wynikały z obecności powierzchniowych centrów kwasowych Lewisa (trójskoordynowane atomy Al^{3+}) oraz centrów kwasowych Brønsteda, co ilustruje rys. 2.

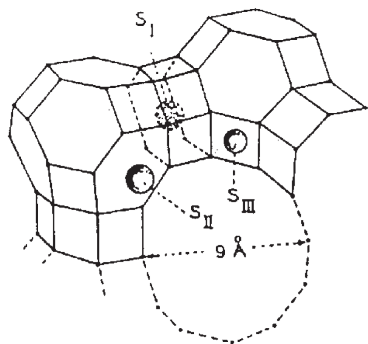
Po II Wojnie Światowej zaczęto stosować glinokrzemiany syntetyczne zawierającego w przeliczeniu około 13% tlenu glinu, a później, około 1950 roku glinokrzemiany zawierające w przeliczeniu około 30% tlenu glinu. W ten sposób doprowadzono do uzyskania paliwa o liczbie oktanowej 90-95, co było związane z przekształceniem węglowodorów liniowych w rozga-



Rys. 1. Struktura smektytu dioktaedrycznego



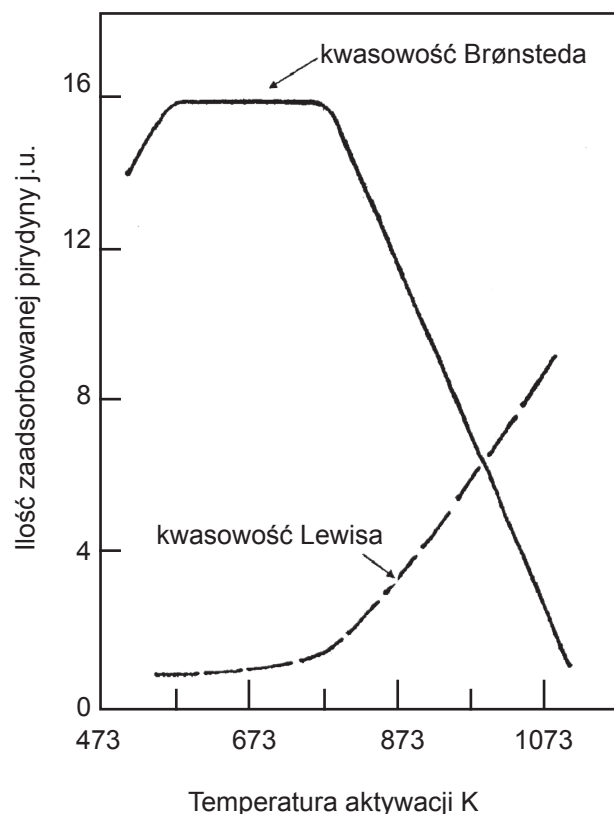
Rys. 3. Model struktury zeolitu typu Y – a), superkomora – b) oraz budowa i rozmiary w Å ($1\text{Å} = 0,1\text{ nm}$) „okna wejściowego” do superkomory – c)



Rys. 4. Rozmieszczenie kationów w sieci krystalicznej zeolitów typu X i Y

łączone w wyniku katalitycznej izomeryzacji, dysproporcjonowania, dehydrocyklizacji (np. n-heksanu do cykloheksanu) oraz odwodornienia. Przez następne lata ubiegłego wieku proces katalitycznego krakingu udoskonalano, opracowując nowe warunki reakcji oraz nowe katalizatory. Głównym celem tych zmian było zwiększenie aktywności katalitycznej np. poprzez wyeliminowanie dezaktywacji katalizatorów. W roku 1962 zastosowano poraż pierwszy w procesie krakingu zeolity. Obecnie stosuje się różne katalizatory zeolitowe, głównie

typu Y (rys. 3), a proces krakinga przeprowadza się w reaktorze fluidalnym. Wysoka aktywność zeolitów w procesach chemisorpcyjnych oraz katalitycznych wskazuje na obecność w powierzchniowych centrów aktywnych. Wykazano, że wymienione centra mają charakter kwasowy i zasadowy. Wyróżnia się również centra utleniająco-redukujące. Centra kwasowe i zasadowe zidentyfikowane na zeolitach są zarówno typu Brønsteda jak i Lewisa. Centra kwasowe Brønsteda w zeolitach NaX i NaY mogą być generowane na drodze wymiany



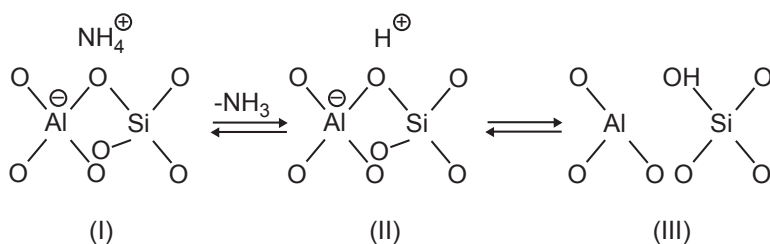
Rys. 6. Wpływ temperatury aktywacji na stężenie centrów kwasowych mierzonych za pomocą chemisorpcji pirydyny

jonów sodu na jony amonu lub kationy metali. Formy sodowe zeolitu poddaje się wymianie jonowej stosując roztwory zawierające

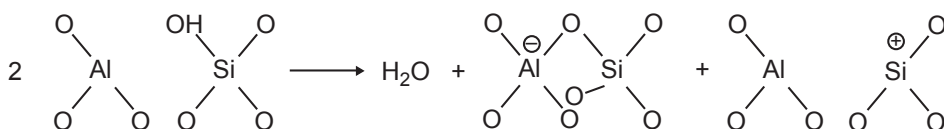
kationy metali przejściowych np. ziem rzadkich, które lokują się w określonych miejscach struktury zeolitowej oznaczonych na rys. 4 symbolem S.

W ten sposób uzyskuje się bardziej aktywne katalizatory. W przypadku wymiany jonów Na⁺ na kationy NH₄⁺ ogrzewanie w temperaturze około 350°C powoduje rozkład jonów amonowych na gazowy amoniak i jony wodorowe, które zostają luźno związane z tlenem sieciowym zeolitów, co przedstawiono na schemacie (rys. 5a).

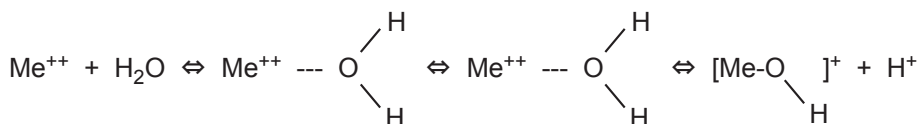
Struktura II jest typowym kwasem Brønsteda. Pozostaje ona w równowadze ze strukturą III, która jest kwasem Lewisa. Forma III może ulegać powyżej temperatury około 500°C



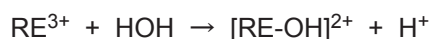
Rys. 5a. Schemat generowania protonów przez termiczną deaminację



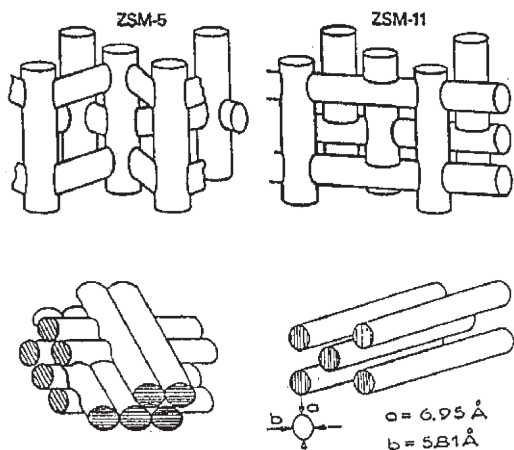
Rys. 5b. Dehydroksylacja struktury III



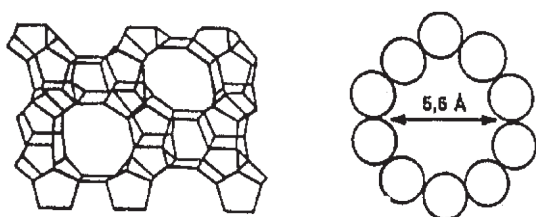
Rys. 7. Schemat generowania protonów



Rys. 8. Schemat generowanie protonów według Plancka



Rys. 9. System kanałowy w sitach cząsteczkowych ZSM i zeolitach typu X i Y oraz w mordenicie



Rys. 10. Stereogram i zeolitu ZSM-5 i rozmiar jego okna

typu NaX i NaY jest wymiana jonów sodu na dwu- lub trójwartościowe kationy metali przejściowych (Me^{n+}). W wyniku polaryzującego działania pól elektrostatycznych kationów na resztkowe cząsteczki wody następuje jej dysocjacja i odszczepienie protonów. Schemat na rys. 7 opisujący generowanie protonów został zaproponowany przez Hirschlera.

Natomiast Planck zakładał, że w wyniku hydrolizy wielowartościowych kationów (np. kationów ziem rzadkich RE^{3+}) wytwarzane są centra kwasowe Brønsteda zgodnie z schematem (rys. 8).

Prócz zeolitów typu X i Y stosuje się mordenity i wysoko-krzemowe sita cząsteczkowe typu ZSM (Zeolite Secony Mobil) np. ZSM-5 i ZSM-11 (rys. 9, 10).

Reakcja krakingu katalitycznego oraz pozostałe reakcje jemu towarzyszące przebiegają według mechanizmu jonowego z wytworzeniem karbokationów, podczas gdy w krakingu termicznym tworzą się ugrupowania rodnikowe.

dehydroksylacji co prowadzi do obniżenia liczby centrów kwasowych Brønsteda i utworzenia centrów kwasowych Lewisa (rys. 5b).

Stwierdzono, że w zeolitach typu X i Y wzrost temperatury ogrzewania powyżej 300°C prowadzi do wzrostu liczby centrów kwasowych Brønsteda, których stężenie utrzymuje się na stałym poziomie aż do temperatury około 500°C. Dalszy wzrost temperatury powoduje nagłe obniżenie ich stężenia. W tym samym czasie obserwuje się wzrost stężenia centrów kwasowych Lewisa. Opisaną zależność przedstawioną na rys. 6.

Drugim sposobem generowania kwasowości zeolitów

Zostań członkiem

Klubu Polskich Laboratoriów

Badawczych POLLAB



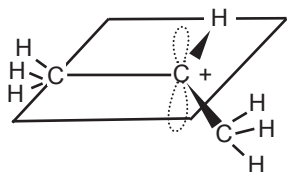
www.pollab.pl



Właściwości karbokationów

Karbokationy są jonami organicznymi obdarzonymi ładunkiem dodatnim skupionym wokół atomu węgla. Zgodnie z nomenklaturą IUPAC wyróżnia się:

- jony karbeniowe (tzw. „klasyczne”) z ładunkiem skupionym wokół trójskoordynowanego atomu węgla np. CH_3^+ , C_6H_5^+ ,
 - jony karboniowe (tzw. „nieklasyczne”) z ładunkiem skupionym wokół pięcioskoordynowanego atomu węgla np. CH_5^+ .
- Jony karbeniowe wykazują strukturę płaską, co związane jest z hybrydyzacją sp^2 atomu węgla o deficycie jednego elektronu (rys. 11).

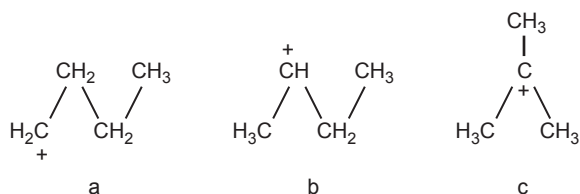


Rys. 11. Płaska struktura drugorzędowego propylenowego jonu karbeniowego

Trwałość jonów karbeniowych maleje zgodnie z poniższym szeregiem:

jon trzeciorzędowy > jon drugorzędowy > jon pierwszorzędowy

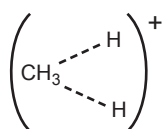
W przypadku jonów pierwszorzędowych bardziej trwałe są te, które zawierają więcej niż dwa atomy węgla. Natomiast reaktywność jonów karbeniowych pokrywa się z przedstawionym wyżej szeregiem.



Rys. 12. Przykłady jonów karbeniowych: I-rzędowe - a, II-rzędowe - b i III-rzędowe - c

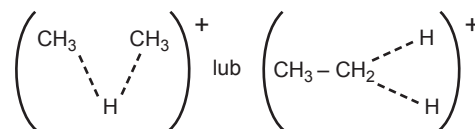
Jony karbeniowe (rys.12) mogą być utworzone z cząsteczki alkanu poprzez oderwanie jonu wodorkowego H^- na centrum kwasowym Lewisa lub poprzez przyłączenie protonu z centrum kwasowego Brønsteda do cząsteczki alkanu.

Z kolei najprostszy jon karboniowy jakim jest jon metionowy CH_5^+ powstaje przez przyłączenie protonu do cząsteczki metanu i ma następującą strukturę:

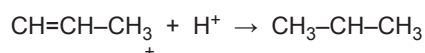


Stwierdzono, że może przyjmować różną symetrię (rys.13). Karbokationy mogą powstać w reakcjach:

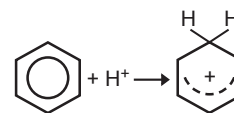
1. przyłączenia protonu (H^+) do cząsteczki nasyconej np. metanu, proton oddziałuje z wiązaniem C–H i powstaje jon metionowy CH_5^+ , a w przypadku alkanów zawierających więcej atomów węgla proton może oddziaływać zarówno z wiązaniami C–H, jak i C–C. W przypadku np. etanu powstawać mogą jony karboniowe o następujących strukturach:



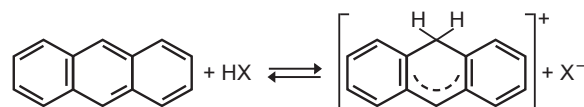
2. przyłączenia protonu do cząsteczki o wiązaniach wielokrotnych:



powoduje powstanie II-rzędowego jonu karbeniowego. Przyłączenie protonu do cząsteczki aromatycznej np. benzenu powoduje, że ładunek dodatni jest zdelokalizowany w pierścieniu:



podobnie jak w cząsteczkach wielopierścieniowych:

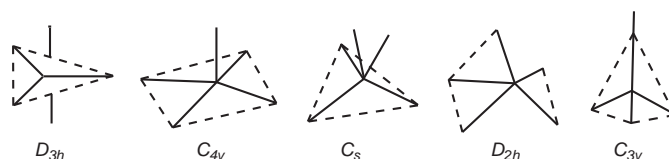


3. odszczipienie jonu wodorkowego (H^-) od obojętnej cząsteczki węglowodoru RH z udziałem:

- a) superkwasu: $\text{RH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{R}^+ + \text{H}_2$
- b) centrum kwasowego Lewisa: $\text{RH} + \text{L} \rightleftharpoons \text{R}^+ + \text{LH}^-$
- c) jonu karbeniowego: $\text{RH} + \text{R}_1^+ \rightleftharpoons \text{R}^+ + \text{R}_1\text{H}$

4. heterolityczne rozszczepienie wiązania C–C z utworzeniem dwóch karbokationu i karboanionu: $\text{R}-\text{R}_1 \rightleftharpoons \text{R}^+ + \text{R}_1^-$ lub $\text{R}-\text{R}_1 \rightleftharpoons \text{R}^- + \text{R}_1^+$

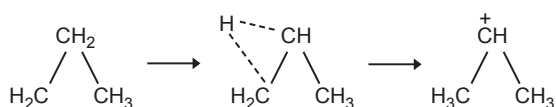
Wykazano, że tworzenie się karbokationów jest etapem limitującym szybkość reakcji.



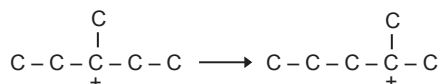
Rys. 13. Symetrie jonu metionowego [1]

Jak już wspomniano powstałe jony karboniowe lub karbeniowe są ugrupowaniami bardzo aktywnymi i łatwo ulegają przegrupowaniu, co prowadzi do powstania nowego jonu wskutek:

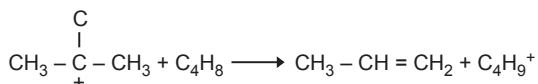
a) przesunięcia atomu wodoru typu 1,2



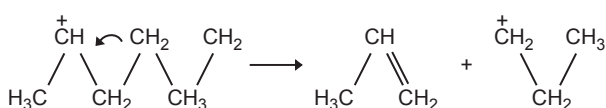
b) przesunięcia grupy alkilowej



c) przekazania protonu do cząsteczki o charakterze zasadowym



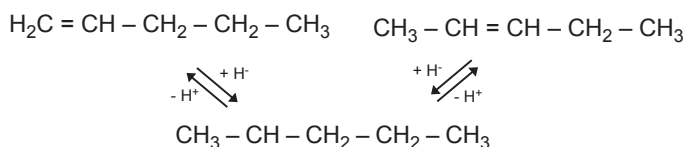
d) rozpadzie w położeniu b w stosunku do atomu węgla



Powyżej przedstawiony rozpad jest podstawą reakcji krakingu. Jak wynika z przedstawionego schematu istnienie ładunku dodatniego na atomie węgla powoduje przyciąganie elektronów z różnych wiązań w cząsteczce w wyniku czego obniżona zostaje energia potrzebna do przekształceń. Ponadto dalsze obniżenie energii aktywacji uzyskuje się w wyniku przejścia od jonu mniej trwałego do jonu o większej trwałości np. od drugorzędowego do trzeciorzędowego. W przypadku reakcji izomeryzacji alkenów możliwa jest:

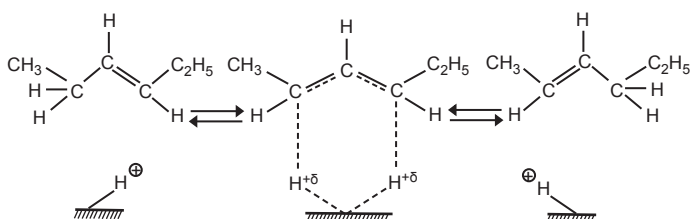
- izomeryzacja *cis-trans*,
- przesunięcie wiązania podwójnego,
- izomeryzacja szkieletowa.

W tym ostatnim przypadku możliwe jest powstanie jonu karbeniowego w wyniku przyłączenia protonu do alkenu, a następnie przesunięcia atomu wodoru, co zilustrowano na schemacie (rys. 14).



Rys. 14. Mechanizm izomeryzacji wiązania podwójnego w alkenach

Możliwy jest również inny mechanizm reakcji, który przedstawiono na schemacie (rys. 15).



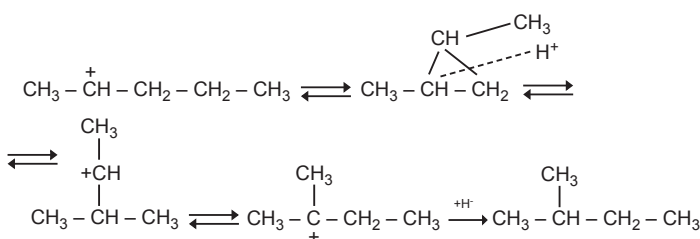
Rys. 15. Mechanizm izomeryzacji wiązania podwójnego w alkenach

Selektywność omawianej reakcji katalitycznej może być osiągnięta poprzez jedną z dwóch konkurencyjnych reakcji. Jedna z nich opiera się na transferze protonu i utworzeniu cyklicznego kompleksu przejściowego, co prowadzi do izomeryzacji *cis-trans* oraz w mniejszym stopniu do przesunięcia wiązania podwójnego. Druga reakcja jest związana z przesunięciem wiązania podwójnego.

Z kolei izomeryzacja szkieletowa zachodzić może poprzez:

- transfer grupy alkilowej jonu karbeniowego,
- kompleks przejściowy, którym jest protonowana pochodna cyklopropanu.

W przypadku tworzenia izopentanu z *n*-pentanu mechanizm reakcji przedstawiono na rys.16.

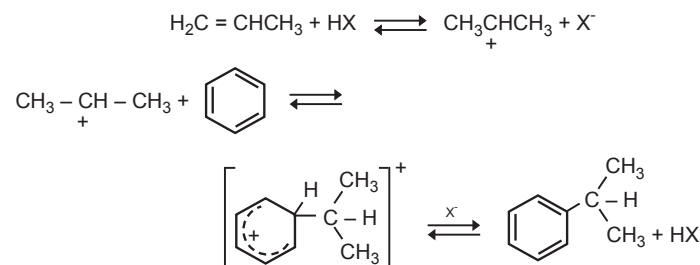


Rys. 16. Mechanizm izomeryzacji *n*-pentanu

Na ostatnim etapie reakcji zostaje przyłączony jon wodorowy, który może pochodzić z innej cząsteczki pentanu.

Odrębną grupą reakcji jakim podlegać mogą karbokationy jest tworzenie wiązania C-C czyli reakcje alkilowania. Na rys.17 przedstawiono mechanizm propylowania benzenu.

Na pierwszym etapie powstaje karbeniowy jon propyleniowy, który następnie oddziałuje z elektronami π (pi) pierścienia benzenowego. Powstaje jon kompleksowy typu σ (sigma), który łatwo oddaje proton i powstaje cząsteczka propylobenzenu. Etapem limitującym szybkość reakcji alkilowania jest tworzenie się kompleksu typu σ.

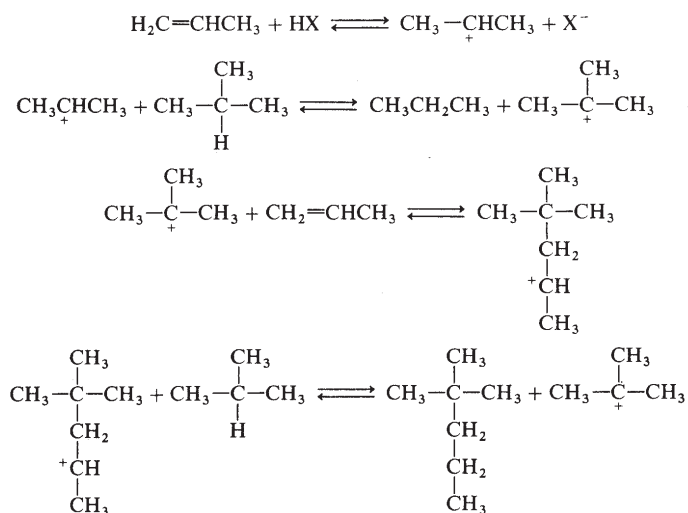


Rys. 17. Mechanizm propylowania benzenu

W przypadku alkilowania izoparafin olefinami wymagany jest udział w utworzeniu jonu karbeniowego znacznie mocniejszych kwasów (HX) niż w poprzednim przypadku. Zachodzi reakcja łańcuchowa z utworzeniem rozgałęzionego heptanu

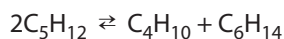


(2,4-dimetylopentanu). Mechanizm przebiegu reakcji przedstawiono na rys.18.

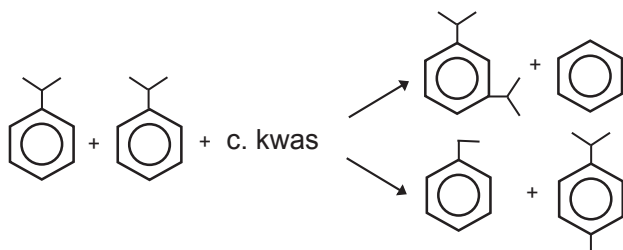


Rys. 18. Mechanizm alkilowania izoparafin olefinami

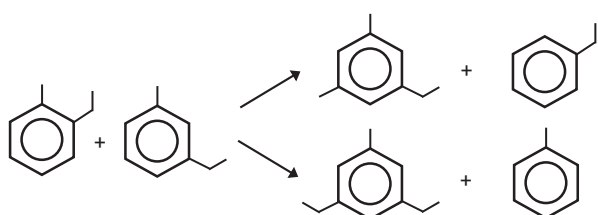
Jeszcze inną reakcją towarzyszącą krakingowi katalitycznemu jest dysproporcjonowanie. W tym przypadku zachodzi izomerizacja do związku o bardziej stabilnej konfiguracji i ponowny kraking. Przykładem jest proces opisany poniższą reakcją:



Na pierwszym etapie następuje alkilowanie jednej cząsteczki C_5H_{12} przez jon karbonyowy C_5^+ , co doprowadza do powstania jonu o długości dwukrotnie większej od początkowego. Na drugim etapie następuje wewnętrzne rozszczepienie wiązania C–C prowadzące do dysproporcjonowania. Podobną reakcją dysproporcjonowania zachodzi w przypadku krakingu alkiloaromatów np. karkingu kumenu (rys.19). Może również zachodzić transalkilowanie (rys.20).



Rys. 19. Dysproporcjonowanie kumenu (izopropylobenzenu)



Rys. 20. Reakcja transalkilowania metyloetylobenzenu



Polskie Centrum Akredytacji

ul. Szczotkarska 42
01-382 Warszawa
tel. 22 355 70 00
faks 22 355 70 18
sekretariat@pca.gov.pl
www.pca.gov.pl

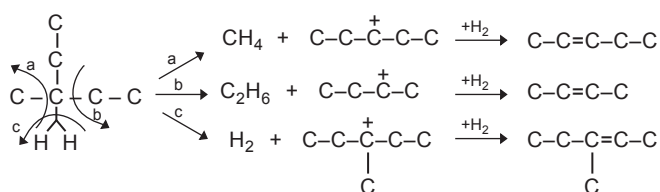
Prowadzi działalność akredytacyjną w zakresie:

- badań,
- wzorcowań,
- certyfikacji,
- weryfikacji.

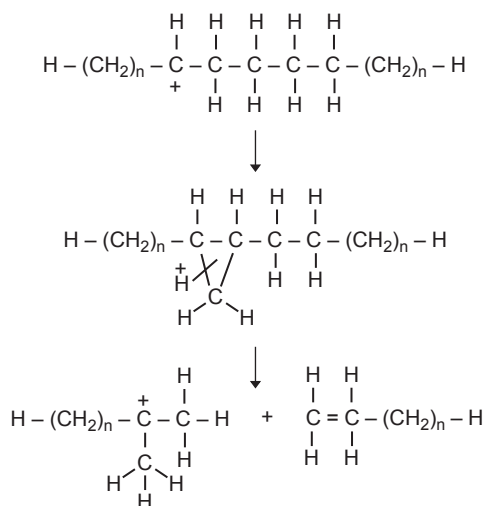
Jak już wspomniano podstawową reakcją w klasycznym krakingu, wymagająca wysokich temperatur, wynoszących około 500°C jest reakcja rozszczepienia b prowadząca do utworzenia mniejszego jonu karbeniowego i cząsteczki alkeny. Mechanizm rozszczepienia jony alkilowego został zaproponowany przez Haaga i Dessaua [2], który przebiega zgodnie z schematem przedstawionym na rys.21. Rozszczepienie wiązań C-H w jonie alkilowym przebiega z odszczepieniem protonu na zasadowym centrum Brønsteda lub przez gwałtowne odszczepienie cząsteczki H₂, i w wyniku powstają jony karbeniowe. Rozszczepienie wiązania C-C prowadzi do utworzenia jonu karbeniowego i cząsteczki alkanu o mniejszej liczbie atomów węgla.

W opracowaniu [3] podano, że kraking alkanów jest procesem bardzo złożonym, obejmuje bowiem wszystkie reakcje jonów karbeniowych, nie tylko w etapie fragmentacji, lecz wszystkie wspomniane wyżej reakcje prowadzące do izomeryzacji, dysproporcjonowania, alkilowania oraz tworzenia koksu. Reagująca cząsteczka alkanu może oddziaływać nie tylko z centrami protonodonorowymi katalizatora lecz też z innymi centrami aktywnymi oraz jonami karbeniowymi. Poza tym, każde wiązanie C-C czy C-H w danej cząsteczce może oddziaływać z centrami kwasowymi, przez co jednoznaczne określenie mechanizmu reakcji jest bardzo trudne.

W klasycznym mechanizmie krakingu reakcja ma przebieg łańcuchowy, a rozszczepienie b i przeniesienie wodoru są ze sobą ściśle powiązane. Natomiast w zmodyfikowanym mechanizmie krakingu [4] reakcja przebiega przez protonowany cyklopropan, jako stan przejściowy (rys. 22).



Rys. 21. Reakcje jonu alkilowego według Haaga i Dessaua [2]



Rys. 22. Zmodyfikowany mechanizm krakingu [4]

Jak opisuje Fabiś [3] pierwotny jon karbeniowy, utworzony w pierwszym etapie reakcji poprzez odszczepienie jonu wodorowego od cząsteczki alkanu lub protonowanie cząsteczki alkeny na centrum kwasowym, ulega przegrupowaniu do cyklicznego karbokationu, po czym następuje rozerwanie wiązania i migracja jonu wodorkowego z wytworzeniem alkeny i jonu karbeniowego. Mechanizm ten dotyczy cząsteczek węglowodorów o długości łańcucha zawierającego najmniej siedem atomów węgla, a najłżejszym produktem reakcji jest cząsteczka propanu.

Do zainicjowania reakcji (utworzenia pierwotnego jonu karbeniowego) i stabilizowania stanów przejściowych konieczne jest istnienie na powierzchni katalizatora centrów kwasowych. Przyjmuje się, że utworzenie jonu karbeniowego może być wywołane poprzez:

- alkeny obecne w surowcu jako domieszka (zanieczyszczenie) ulegają protonowaniu na centrum kwasowym Brønsteda,
- alkeny powstają w niewielkich ilościach wskutek krakingu termicznego i ulegają protonowaniu przez katalizator,
- na centrach kwasowych Lewisa następuje oderwanie jonu wodorkowego od cząsteczki alkanu i powstają jony karbeniowe,
- silnie protonodonorowe centra katalizatora, które protonują cząsteczkę alkanu do jonu alkilowego, który dalej ulega rozpadowi dając jon karbeniowy.

Fabiś [3] opisuje inny mechanizm zaproponowany w 1984 roku przez Haaga i Dessaua, który nosi też nazwę krakingu protolitycznego, krakingu jonu alkilowego lub też znany jest jako mechanizm Haaga-Dessaua. Przeprowadzono kraking 3-metylo-pentanu lub n-heksanu w obecności katalizatora o silnych właściwościach kwasowych (HZSM-5, zeolit Y), w temperaturze 350–550°C. Zaobserwowano przy niskim stopniu konwersji tworzenie się wodoru, metanu i etanu (rys. 19), czyli produktów których obecności nie stwierdzono w klasycznym mechanizmie przebiegającym poprzez rozszczepienie b, gdzie najłżejszym produktem jest propan. Na tej podstawie stwierdza się, że kraking protolityczny zachodzi tylko w przypadku lekkich węglowodorów C₃-C₆, przy bliskim zero stopniu konwersji i niskim stężeniu alkenów. Badania składu produktów krakingu w zależności od stopnia przereagowania wskazuje, że wraz ze wzrostem stężenia alkenów w produktach, rośnie selektywność w kierunku klasycznego krakingu. Tak więc, klasyczny mechanizm krakingu dominuje przy każdym oprócz najniższego, stopniu konwersji. Znaczy to, że mechanizm monomolekularny dotyczy tylko małego obszaru procesu krakingu katalitycznego w jego początkowym etapie.

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