



Reakcje i procesy katalityczne (cz. XIIa)

Hydrokraking katalityczny

Zenon Sarbak*

Zadaniem przemysłu petrochemicznego jest dostarczanie na rynek konsumencki paliw oraz innych produktów, głównie różnorodnych paliw silnikowych spełniających zarówno zadania techniczne jak i ekologiczne. Z kolei obecnie przemysł wydobywczy oferuje coraz gorsze jakościowo surowce (np. ropę naftową) zawierające duże ilości związków siarki, azotu, metali oraz ciężkich frakcji. Ze względów ekonomicznych oraz ekologicznych ciężkie frakcje naftowe muszą być w odpowiedni sposób zagospodarowane. Jednym ze sposobów jest przeróbka ciężkich półproduktów naftowych oraz destylatów próżniowych w: – niżej wrzące frakcje wchodzące w skład paliw oraz olejów smarowych, – surowce wsadowe dla krakingu katalitycznego i pirolizy olefinowej, jest poddanie ich procesowi zwanemu hydrokrakingiem katalitycznym.

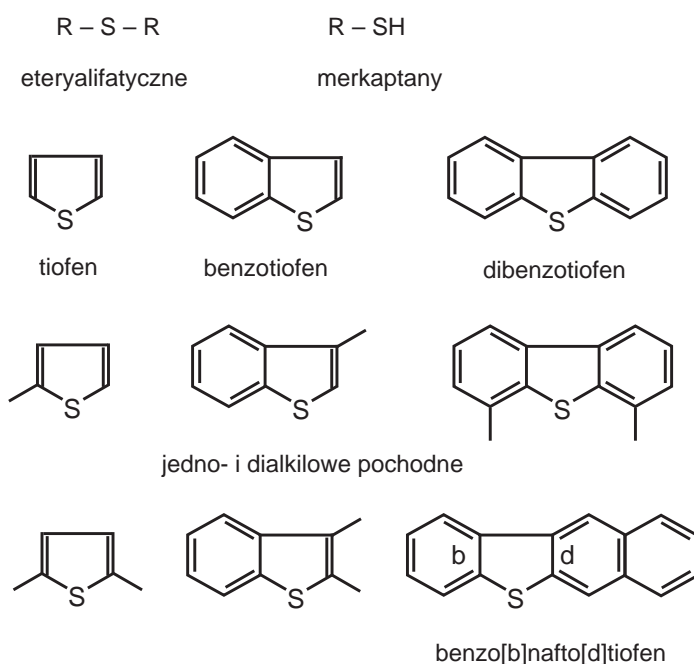
Hydrokraking katalityczny powoduje głęboki przerób ropy naftowej i jest obecnie procesem powszechnie stosowanym w zakładach rafineryjno-petrochemicznych. Mechanizm hydrokrakingu węglowodorów obejmuje reakcje: – uwodornienia, – krakowania katalitycznego.

Z tego powodu w hydrokrakingu stosuje się katalizatory dwufunkcyjne czyli zawierające centra uwodorniająco-odwodorniające oraz krakujące. Najczęściej stosuje się bimetaliczne katalizatory naniesione na kwasowy nośnik. Poniżej omówiono różne aspekty tego procesu.

Rys historyczny

Hydrokraking jest jedną z najstarszych technologii przemiany węglowodorów. Początek tej technologii sięga roku 1915, gdy Niemcy w celu zabezpieczenia dostaw ciekłego paliwa rozpoczęli przeróbkę węgla. Jako pierwszą przetwórną stosującą hydrokraking można uznać instalację wybudowaną w Leuna w 1927 roku, która uwodorniała węgiel metodą Bergiusa. Następne instalacje powstały w Wielkiej Brytanii i Francji. Katalityczna konwersja węgla prowadzona była pod wysokim ciśnieniem (200 – 700 atm), i w wysokiej temperaturze (375 – 525 °C).

W latach 1925 – 1930 I.G. Farbenindustrie w Niemczech i Standard Oil w New Jersey (USA) opracowali technologię hydrokrakingu przeznaczoną do przemian ciężkich olejów paliwowych. W Stanach Zjednoczonych rozwijano technologię hydrokrakingu cięższych frakcji ropy naftowej. Proces ten wymagał wysokiego ciśnienia (200 – 300 atm) i wysokiej temperatury (ponad 375°C). Jako katalizatory zastosowano wtedy siarczek wolframu w postaci tabletek. Krótko przed II Wojną Światową używano katalizatorów żelazowych lub niklowych osadzonych na fluorowanym



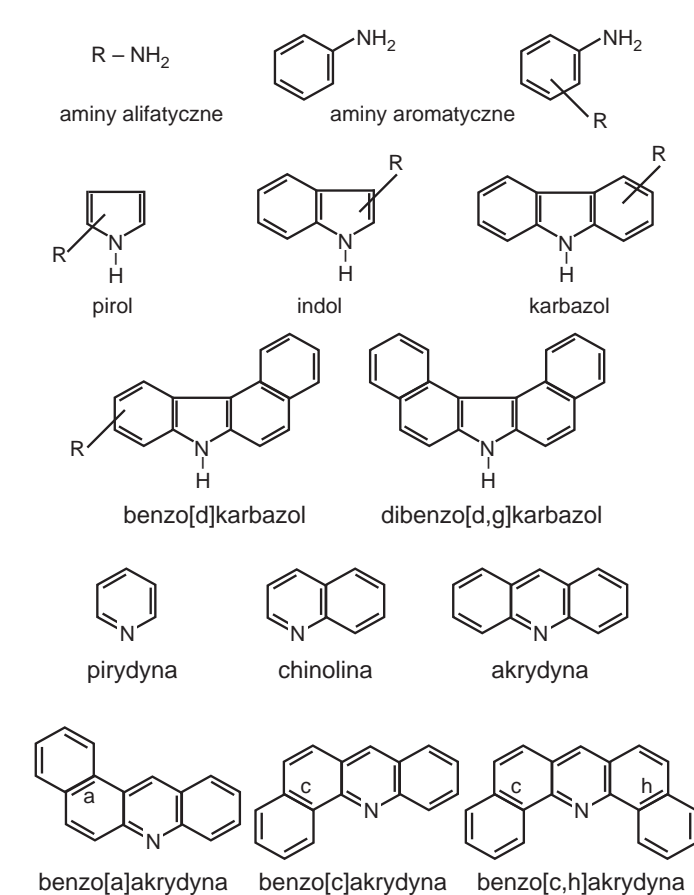
Rys. 1. Związki siarki występujące w surowcach naftowych [3]



montmoryllonicie oraz niklowych osadzonych na amorficznym glinokrzemianie. Po II Wojnie Światowej hydrokraking stał się mniej popularny, co związane było z łatwym dostępem do surowców naftowych z Bliskiego Wschodu. Stosowano wówczas nowszy proces krakingu. Dopiero w latach 60. ubiegłego wieku wrócono do wykorzystania hydrokrakingu, co związane było z wprowadzeniem do technologii, katalizatorów opartych na zeolitach, które charakteryzowały się wyższą aktywnością i lepszą selektywnością w kierunku tworzenia frakcji paliwowej. Od tego czasu obserwuje się stały wzrost udziału hydrokrakingu w otrzymywaniu paliw. Związane jest to głównie z wprowadzaniem nowych katalizatorów poprawiających wydajność i selektywność procesu oraz wprowadzaniem zmian w warunkach prowadzenia procesu.

Obecnie proces hydrokrakingu jest stosowany w przemyśle do uszlachetniania wielu różnych surowców naftowych, między innymi oleju próżniowego, oleju z destylacji atmosferycznej, oleju z koksowania, olejów deasfaltyzowanych, półproduktów z krakingu fluidalnego i produktów krakingu termicznego. Głównym celem jest uzyskanie maksymalnej ilości lekkich i średnich frakcji naftowych (benzyna lekka i ciężka, oleje silnikowe, paliwo lotnicze, odsiarczone oleje opałowe) z ciężkiego surowca.

Surowcem dla hydrokrakingu są przede wszystkim ciężkie destylaty próżniowe bogate



Rys. 2. Związki azotu występujące w surowcach naftowych [3]

w związki azotu, siarki i metale ciężkie, które zazwyczaj usuwa się na etapie wstępnym stosując hydorafinację. W procesie hydorafinacji związki azotu ulegają rozłóżeniu z utworzeniem amoniaku, który usuwany jest wraz z gazowymi produktami, jeżeli hydorafinacja i hydrokraking przebiegają w oddzielnych reaktorach. W przemyśle stosowane są również takie rozwiązania aparaturowe, gdzie hydrokraking i hydorafinacja odbywają się w jednym reaktorze z naprzemiennie ułożonymi warstwami katalizatorów krakingu i rafinacji. W tym przypadku tworzący się amoniak silnie obniża aktywność katalizatorów kwasowych.

Poniżej szeroko omówiono wiele aspektów związanych z hydrokrakingiem zarówno związków modelowych jak i surowców petrochemicznych przebiegających na różnych katalizatorach

Skład chemiczny surowca dla hydrokrakingu

Surowcem w hydrokrakingu są głównie ciężkie frakcje pochodzące z przeróbki ropy naftowej. Ropa naftowa jest mieszaniną głównie węglowodorów parafinowych, aromatycznych i naftenowych. Wymienione grupy węglowodorów występują w ropach w różnych proporcjach w zależności od pochodzenia geologicznego i dzieli się je na parafino-

we, naftenowe, aromatyczne i asfaltenowe. Ropy naftowe, a zwłaszcza ich ciężkie frakcje, zawierają również pewne ilości węglowodorów heteroaromatycznych z siarką, azotem i tlenem w cząsteczce oraz organometalicznych związków niklu i wanadu [1,2].

Zawartość siarki w ropie naftowej waha się w szerokich granicach od 0,1% mas. do kilku procent. Ilość i rodzaj związków siarki zwiększają się wraz ze wzrostem temperatury wrzenia frakcji.

Tak więc siarka w ropach naftowych występuje w postaci merkaptanów, siarczków i disiarczków (w lekkich frakcjach naftowych) oraz występuje w postaci tiofenowej jako tiofenu, benzotiofenu, dibenzotiofenu i ich alkilowe pochodne oraz w postaci związków z większą ilością pierścieni aromatycznych [4,5] w wyższych wrzących frakcjach (rys. 1). Największa zawartość siarki w wysokowrzących frakcjach przypada na związki zawierające dwa pierścienie aromatyczne.

Większość związków azotu w ropie naftowej występuje w formie pięcio- i sześciocłonowych pierścieni heteroaromatycznych [6] oraz w anilinach (rys. 2).

Aniliny i heterozwiązki sześciocłonowe są najbardziej zasadowe. Związki te stanowią średnio jedną trzecią część azotu całkowitego zawartego w surowcu. Im cięższa frakcja naftowa tym większa jest nie tylko zawartość azotu ale też różnorodność struktur, w jakich jest on związany [6,7]. W tabeli 1 przedstawiono skład jakościowy i ilościowy

Tabela 1. Zawartość związków azotu w średnich destylatach (320 – 390°C) różnych surowców naftowych [3, 7]

Skład	Surowiec		Olej łupkowy		Ropa naftowa		Olej wydzielony z piasku roponośnego	
	n*	% mas.	n	% mas.	n	% mas.	n	% mas.
Karbazole	98	1,3	22	0,5	88	32,0		
Indole	87	3,7	35	18,1	159	39,0		
Pirydyny/aniliny	388	73,5	59	64,3	302	13,3		
Pirole	42	3,6	16	0,2	338	15,9		
Chinoliny	66	4,3	20	10,4	10	1,2		
Tetrachinoliny	248	9,9	27	3,2	109	16,7		
Azot całkowity (ppm)	2290		83		3050			

* n - liczba izomerów

heterozwiązków zawierających azot w destylatach o zakresie temperatur wrzenia 320 – 390°C pochodzących z różnych surowców.

Z kolei zawartość azotu w ropie naftowej stanowi przeciętnie ułamek procenta; główna część azotu znajduje się w cięższych frakcjach i jego ilość rośnie podobnie jak w przypadku związków siarki wraz ze wzrostem temperatury wrzenia frakcji. Występują one w postaci sześciocząłowych związków o właściwościach zasadowych takich jak pirydyna, chinolina, izochinolina, akrydyna i ich alkilowe pochodne oraz w postaci pięciocząłowych związków o właściwościach obojętnych: pochodnych pirolu, indolu i karbazolu [4-6].

Tlen w ropie naftowej występuje w ilościach od 0,1% mas. do 1% mas. Większość tlenu jest obecna w substancjach żywnościowych i asfaltowych. Głównymi związkami tlenu są kwasy naftenowe, fenole – w postaci fenolu, krezoli i polihydroksyfenoli (fenoli zawierających więcej niż jedną grupę hydroksylową), naftoli i ich alkilowych pochodnych.

W układach pierścieniowych tlen występuje jako furan, benzofuran, dibenzofuran i ich alkilowe pochodne (rys. 3). Ponadto stwierdzono obecność eterów aromatycznych i aromatyczno – alifatycznych [8,9].

Mechanizm hydrokrakingu węglowodorów

Przemiany węglowodorów łańcuchowych w hydrokrakingu przebiegają według mechanizmu zaproponowanego dla krakingu katalitycznego [10], natomiast wodór potrzebny do przemiany po-

średnich jonów karbeniowych dostarczony jest:

- z surowca (w małej ilości),
- z źródła zewnętrznego w postaci gazowej (głównie).

Dostarczony wodór może ulegać aktywacji na centrach metalicznych.

W hydrokrakingu można wyróżnić trzy podstawowe drogi reakcyjne:

- niekatalityczne, termiczne rozerwanie wiązań C – C, poprzez wytworzenie rodników węglowodorowych i z następnym przyłączeniem wodoru (hydropiroliza);
- monofunkcyjne rozerwanie

wiązań C – C, z przyłączeniem wodoru na komponentach metalicznych (Pt, Pd, Ni) lub tlenkach albo siarczkach (hydrogenoliza);

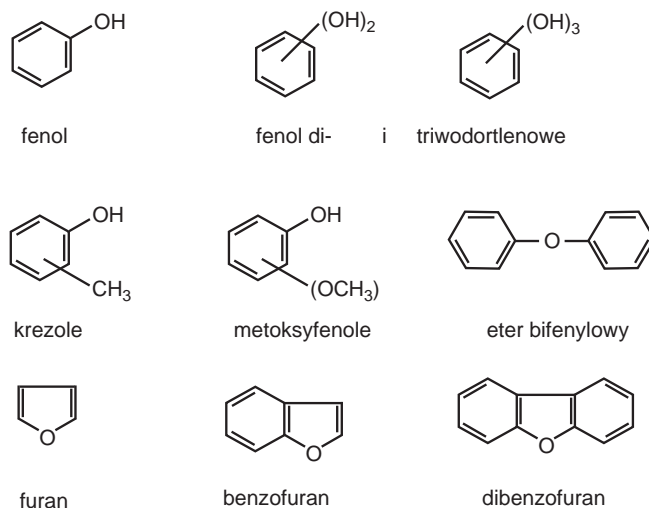
– bifunkcyjne rozerwanie wiązań C – C, z przyłączeniem wodoru na bifunkcyjnych katalizatorach zawierających komponent uwodorniający rozproszony (zdyspergowany) na porowatym, kwasowym nośniku. Uważa się, że jest to główna reakcja związana z procesem hydrokrakingu.

Główniej reakcji towarzyszą inne, takie jak:

- wodoroodsiarczanie (hydrodesulfuryzacja HDS), wodoroodazotowanie (hydrodenitrogenacja HDN), wodoroodtlenianie (hydrodeoksygenacja HDO), wodoroodmetalizowanie (hydrodemetalizacja HDM) i uwodornienie olefin;
- uwodornienie olefin, związków aromatycznych, wodorodealkilacja (hydrodealkilacja), wodorodecyklizacja (hydrodecyklizacja), izomeryzacja parafin i naftenów;
- uwodornienie poliaromatów, wytworzenie tzw. Koks;
- kraking izoparafin, alkilonaftenów, alkiloaromatów.

Mechanizm reakcji hydrokrakingu opiera się zasadniczo na mechanizmie jonu karbeniowego, reakcji krakingu katalitycznego połączonego z reakcją uwodornienia i izomeryzacji. Mimo, że reakcje hydrokrakingu są podobne do krakingu katalitycznego, to obecność nadmiaru wodoru oraz katalizatorów uwodornienia hamuje drugorzędowe reakcje krakingu czy też tworzenie koks.

W przypadku hydrokrakingu n-alkanów (n-parafin) na dwu-

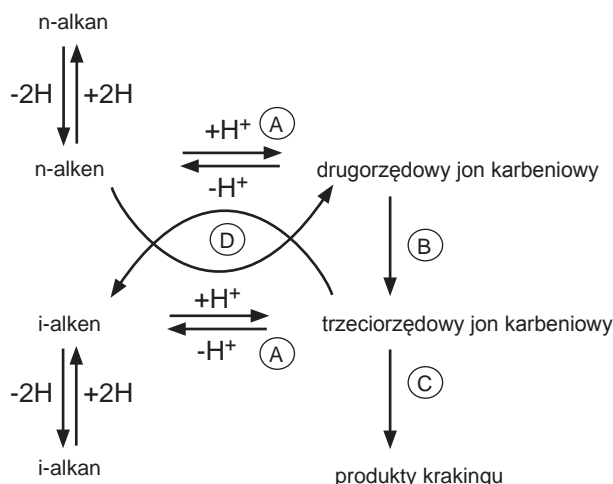


Rys. 3. Związki tlenu występujące w surowcach naftowych [3]



funkcyjnych katalizatorach przebiega przez następujące etapy:

- adsorpcja *n*-alkanów na centrach metalicznych,
- odwodnienie z utworzeniem *n*-alkenu (*n*-olefin),
- desorpcja z centrów metalicznych i dyfuzja do centrów kwasowych katalizatora,
- izomeryzacja szkieletowa i/lub krawing alkenów na centrach kwasowych,
- desorpcja alkenów z centrów kwasowych i dyfuzja do centrów metalicznych,
- uwodornienie alkenów (*n*- i *izo*-) na centrach metalicznych,
- desorpcja utworzonych alkanów (parafin).



Rys. 4. Mechanizm hydrokrawingu na katalizatorach dwufunkcyjnych [3, 14]

Opierając się na powyższych etapach procesu zaproponowano mechanizm hydrokrawingu węglowodorów (rys. 4) [11-13]. Widać więc, że na pierwszym

etapie reakcji zachodzi odwodnienie *n*-alkanu do *n*-alkenu na centrach metalicznych (A), dalej na centrach kwasowych następują reakcje: konwersja do karbokationu, przegrupowanie karbokationu do bardziej stabilnej formy jonu trzeciorzędowego (B), który dalej ulega krawingowi do lekkich alkenów (C) lub uwodornieniu do izoalkanów (A). Reakcjom na centrach aktywnych towarzyszy ciągła dyfuzja produktów pośrednich z centrów metalicznych do kwasowych i odwrotnie (D). Na „idealnych” dwufunkcyjnych katalizatorach, takich na których aktywność centrów katalizujących reakcje uwo-

PCA zaprasza do zapoznania się z aktualnym wydaniem biuletynu informacyjnego PCA INFO nr 6 (2/2012), a w nim:

1. List Dyrektora PCA
2. Ocena EA MLA i FALB
3. Podpisanie ILAC MRA dla inspekcji
4. Aktywność PCA na forum międzynarodowym:
 - Posiedzenie Komitetu EA LC
 - Seminarium dla auditorów wiodących w zakresie badań kryminalistycznych
 - Posiedzenie Komitetów EA CC i EA IC oraz IAF TC
5. Relacja i rezolucje z IAF/ILAC GA w Rio de Janeiro oraz EA GA w Bratysławie
6. Realizacja projektów UE (Białoruś, Armenia i Kazachstan)
7. Organizacja w Warszawie spotkania grupy roboczej EA LC WG ILC in Testing
8. Szkolenia i spotkania z klientami
9. Rozmowa z Nune Mkrthyan, dyrektor ARMNAB – armeńskiej jednostki akredytującej
10. Nowe zasady akredytacji jednostek certyfikujących (DACW, DACS, DACP)
11. Zmiany w obszarze akredytacji weryfikatorów GHG (14065, DAVG-01, IAF MD 6)
12. Zmiany kadrowe i organizacyjne (przyjęcia, zwolnienia, podnoszenie kwalifikacji - auditorzy wiodący, awanse funkcyjne, itp.)
13. Akredytacja w liczbach
14. Przegląd publikacji dotyczących problematyki akredytacji: prasa (polska i anglojęzyczna) oraz Internet

Biuletyn zamieszczony jest na stronie pca.gov.pl





dornienia pozostaje w równowadze z aktywnością centrów katalizujących reakcje krakingu. Natomiast przemiany jonu karbeniowego oznaczone jako B i C limitują (ograniczają) szybkość reakcji. Selektywność w kierunku hydroizomeryzacji lub hydrokrakingu jest więc zależna od czasu życia jonów karbeniowych a ten z kolei zależy od temperatury reakcji oraz mocy centrów aktywnych [15,16].

Szczegółowa analiza składu produktów hydrokrakingu n-alkanów o długim łańcuchu ($C_7 - C_{18}$) na dwufunkcyjnym katalizatorze platynowym osadzonym na ultrastabilnym zeolicie typu Y (Pt-USY) [15-20] wykazała, że skład produktów hydrokrakingu ciężkich alkanów jest głównie zależny od stopnia konwersji. Przy niskim i średnim stopniu konwersji zaobserwowano wysoką selektywność reakcji w kierunku tworzenia izoalkanów. Natomiast przewaga produktów o strukturach symetrycznych, powstałych z rozszczepienia łańcucha w połowie jego długości, świadczy o tym, że przy niskim stopniu konwersji zachodzi wyłącznie kraking pierwotny. Przy wysokim stopniu konwersji obserwuje się już produkty wtórnego krakingu i wtórnej izomery-

zacji utworzone w wyniku krakingu cząsteczek alkanów powstałych w pierwszym etapie reakcji, co przedstawiono na schemacie 1.

Przegrupowania wiązań C-C w hydrokrakingu i izomeryzacji n-alkanów o łańcuchu dłuższym niż sześć atomów węgla przedstawiono na rys. 5, 6.

Na podstawie analizy składu produktów hydrokrakingu i uwzględnieniem wszystkich możliwych typów rozszczepienia b, stwierdzono [14], że n-alkany ulegają transformacji poprzez typ B izomeryzacji do węglowodorów rozgałęzionych, które ulegają rozszczepieniu dopiero po utworzeniu dwóch albo trzech bocznych łańcuchów w szkieletie węglowodoru [13].

Wykazano również [21], że na selektywność badanego procesu ma wpływ długość łańcucha n-alkanów i warunków reakcji. W przypadku hydrokrakingu alkanów $C_{16} - C_{28}$ stosunek stężeń izo-alkanów do n-alkanów w produkcie maleje ze wzrostem temperatury, a rośnie ze wzrostem stopnia konwersji. Tego wzrostu nie obserwuje się w przypadku lżejszych alkanów $C_7 - C_{16}$. Ponadto stwierdzono, że selektywność procesu w kierunku izomeryzacji maleje ze wzrostem długości łańcucha. Wykazano [22],

że wzrost ciśnienia wodoru zwiększa selektywność podczas hydrokrakingu ciężkich alkanów, w porównaniu do alkanów lżejszych, gdzie wpływ ciśnienia wodoru jest mało widoczny.

W zależności od właściwości katalizatora, w danych warunkach procesu możliwych jest kilka dróg reakcji hydrokrakingu alkanów. Badania hydrokonwersji n-heptanu na katalizatorze ZSM-5 zawierającym różne metale wykazały [23,24], że na katalizatorze zawierającym Co/ZSM-5 zachodzą głównie reakcje hydrogenolizy (głównymi produktami są metan i etan), natomiast na katalizatorze Ni/ZSM-5 przeważa reakcja krakingu (głównymi produktami są propan i izobutan) podczas gdy na katalizatorze NiMo/ZSM-5 w produktach reakcji występują propan, izobutan, oraz produkty izomeryzacji n-heptanu (metyloheksany, dimetylopentany). Powyższe wyniki świadczą o tym, że w zależności od rodzaju katalizatora zmienia się aktywność centrów metalicznych i zarazem skład produktów reakcji. Wykazano ponadto, że katalizatory dwumetaliczne są znacznie aktywniejsze w krakingu i hydroizomeryzacji [25,26].

Hydrokraking naftenów

Główną reakcją procesu przebiegającego w obecności dwufunkcyjnych katalizatorów poza hydrokrakingiem pięcio- i sześciocząłonowych naftenów jest izomeryzacja szkieletowa, podobnie jak w odpowiednim procesie n-parafin. Nafteny wykazują ponadto silną tendencję do dysproporcjonowania oraz odporność na kraking pierścienia naftenowego.

Hydrokraking alkiloaromatów

Procesowi katalizacyjnego hydrokrakingu alkiloaromatów towarzyszą reakcje izomerizacji, dealkilowania i transferu grup alkilowych oraz cyklizacji.

Hydrokraking aromatów policyklicznych

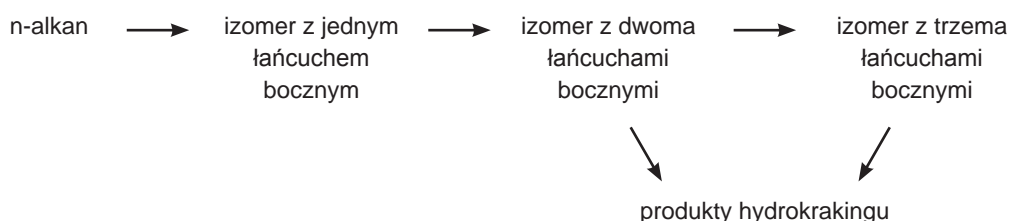
Mechanizm procesu hydrokrakingu tych związków jest skomplikowany. W jego skład wchodzi takie reakcje jak uwodornienie, izomeryzacja alkilowanie i kraking.

Hydrokraking surowców petrochemicznych

Produkty reakcji surowców petrochemicznych składają się głównie z frakcji zawierających;

- lekkiej benzyny ($C_5 - C_6$), z dużą ilością izoparafin i wysoką liczbą oktanową,
- benzyny ciężkiej zawierającej nafteny; surowca dla katalizacyjnego reformingu,
- benzyny lotniczej i paliwa dieslowskiego, produktu zawierającego małe ilości aromatów i liniowych parafin.

* Prof. Zenon Sarbak - Wydział Chemii, UAM Poznań, e-mail: sarbak@amu.edu.pl



Schemat 1