



Reakcje i procesy katalityczne (cz. XII b)

Hydrokraking katalityczny cd.

Zenon Sarbak*

Katalizatory hydrokrakingu

Klasyczny mechanizm hydrokrakingu węglowodorów obejmuje reakcje uwodornienia oraz reakcje krakowania katali-

tycznego [27]. Dla tych reakcji stosowane są zatem katalizatory dwufunkcyjne o właściwościach uwodorniająco – odwodorniających i kwasowych.

Funkcja krakingowa gwarantowana jest przez kwasowe nośniki takie jak:

– amorficzne krzemiany mieszanane, typu: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-}$

MgO , $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ i inne,

– krystaliczne zeolity zawierające tlenek glinu jako lepiszcze,

– mieszanina obu wyżej wymienionych materiałów.

Z kolei funkcję uwodorniającą zapewniają:

– metale szlachetne: Pd, Pt,
– siarczki metali grupy VIA: Mo, W w kombinacji z metalami grupy VIIIA: Co, Ni.

Względna rosnąca zdolność uwodorniająca i krakujących typowych katalizatorów hydrokrakingu przedstawiono poniżej:

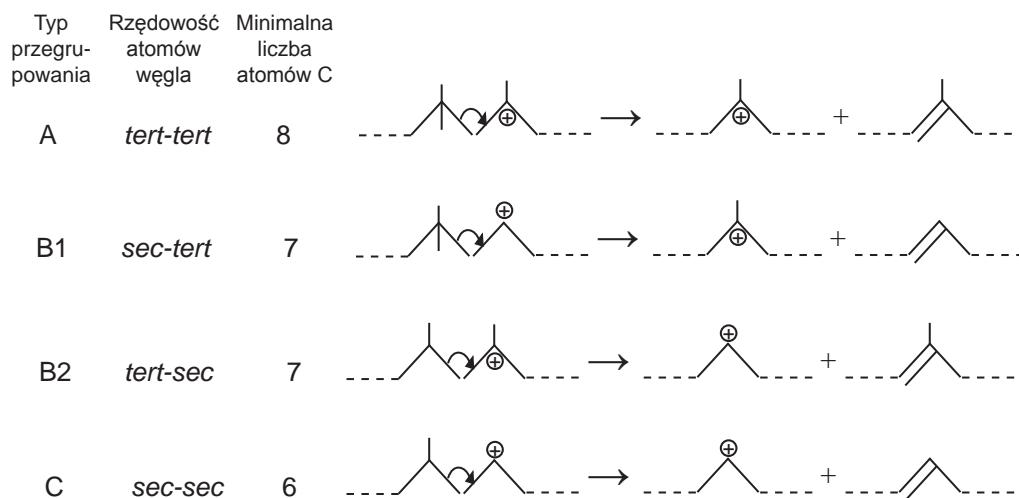
Uwodornienie:

$\text{CoMo} < \text{NiMo} < \text{NiW} < \text{Pt} (\text{Pd})$

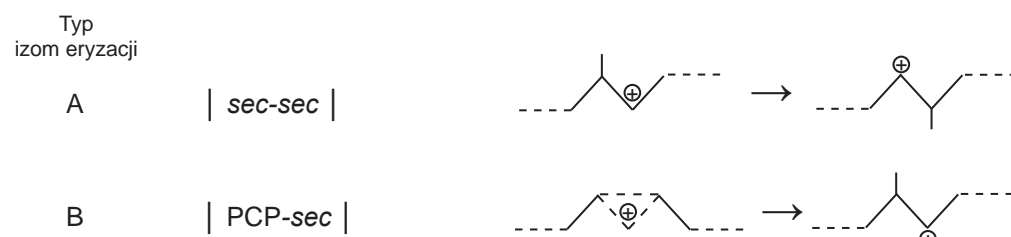
Kraking:

$\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Al}_2\text{O}_3\text{-halogen} < \text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{zeolity}$,
sita cząsteczkowe

Rysunki 5 i 6 powinny znaleźć się w obszarze części XII a (LAB 6/2012). Niestety, z winy redakcji, nie zostały tam zamieszczone. Autora i czytelników przepraszamy za zamieszanie.



Rys. 5. Mechanizmy rozszczepienia β [3,20] (sec-drugorzędowy atom węgla, tert- trzeciorzędowy atom węgla)



Rys. 6. Mechanizmy izomeryzacji [3,20] (PCP – protonowany cyklopropan)

Metale szlachetne wykazują wyższą aktywność w uwodornieniu i izomeryzacji w porównaniu do metali przejściowych, ale pierwsze z nich są bardzo czułe na nawet śladowe ilości związków siarki i związków zawierających w surowcu metale ciężkie. Metale szlachetne nanoszone są na nośnik do zawartości po-



niżej 1% mas., a metale przejściowe Co lub Ni w ilościach 2 – 8% mas., natomiast Mo lub W w ilości 12 – 30% mas. w przeliczeniu na odpowiednie tlenki. Nanoszenie fazy metalicznej na powierzchnię nośnika wykonuje się głównie poprzez wymianę jonową w stanie stałym lub impregnację wodnymi roztworami soli.

Nośniki katalizatorów

Najważniejszą funkcją nośników jest zapewnienie właściwej dyspersji i stabilizacji składników aktywnych na ich powierzchni. Ponadto nośnik poprzez odpowiednią strukturę porowatą powinien zapewniać jak najmniejsze opory reagentom dyfundującym do centrów aktywnych. Wykazano, że nośniki zawierające pory o rozmiarze 30 – 50 Å (1 nm = 10 Å) gwarantują transport lekkich surowców naftowych, natomiast w przypadku surowców wielkocząsteczkowych pożądane są pory o rozmiarze powyżej 80 Å. Nośniki w katalizatorach hydrokrakingu z reguły pełnią również funkcje katalityczne, np. centra kwasowe w glinokrzemianach są aktywne w reakcjach rozszczepienia. W procesach hydrokrakingu stosuje się takie nośniki jak:

- tlenek glinu ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modyfikowany anionami F^- (rys. 9);
- glinokrzemiany amorficzne, ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) i inne tlenki mieszane o średniej mocy kwasowej. Właściwości ich zależą znacznie od sposobu preparatyki, głównie od stosunku molowego $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Glinokrzemiany amorficzne w mieszaninie z tlenkami glinu wy-

korzystywane są jako nośniki katalizatorów w procesach hydrokrakingu jednoetapowego, gdzie hydrorafinacja i hydrokraking przebiegają w jednym reaktorze;

- zeolity naturalne: erionit, ofretyt;
- zeolity syntetyczne: X i Y, mordenit, L (Linde), omega, beta, ZSM-5;
- sita cząsteczkowe: mezo-

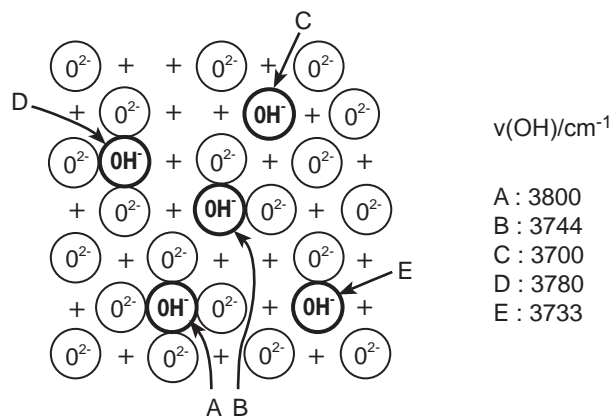
porowate M41S np. MCM-41, krzemoglinofosforanowe (SAPO), metaloglinofosforanowe (MeAPO), gdzie Me jest kationem metalu przejściowego Me^{2+} .
Strukturę i właściwości fizykochemiczne oraz katalityczne wymienionych materiałów szczegółowo omówiono w publikacjach [28].

Spośród powyższych nośników, w hydrokrakingu najszersze zastosowanie znajdują zeolity, ponieważ cechuje je:

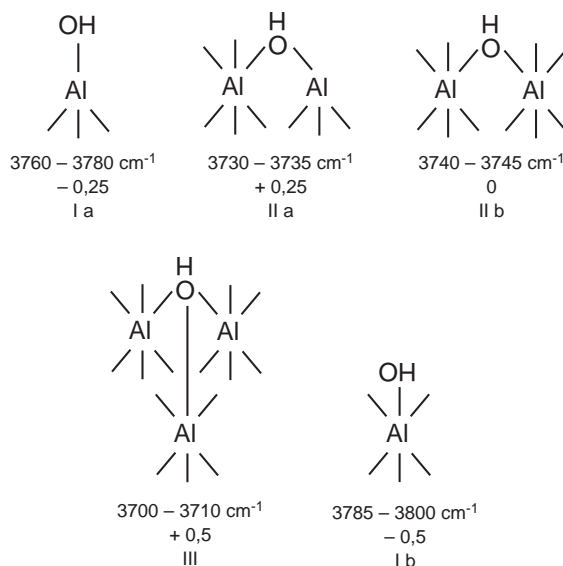
- wyższa kwasowość a zatem większa aktywność w krakingu,
- lepsza stabilność termiczna,
- większa selektywność w kierunku tworzenia lekkich frakcji,
- mniejsze tendencje do zakoksovania,
- łatwość regeneracji.

Centra aktywne nośników

Nośniki katalizatorów na swojej powierzchni, w tym na powierzchni porów zawierają różnorodne centra aktywne, charakteryzujące się różną mocą oddziaływania z cząsteczkami chemisorbowanymi. Poniżej opisano właściwości powierzchniowe wybranych nośników i wyjaśniono w jaki sposób są ge-



Rys. 7. Model powierzchni Al_2O_3 według Periego [30]



Rys. 8. Konfiguracje grup hydroksylowych na powierzchni Al_2O_3 i odpowiadające im częstotliwości drgań w widmie IR oraz obliczony ładunek [31]

nerowane centra katalitycznie aktywne o różnej mocy.

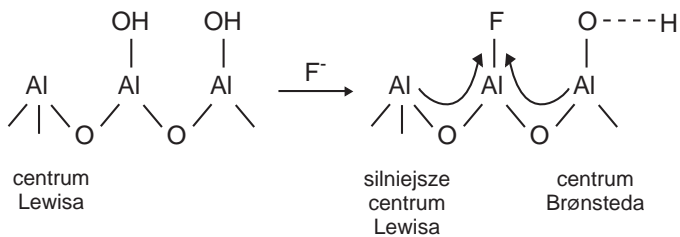
Tlenk glinu

Do tej pory opracowano kilka modeli γ -tlenku glinu. Jednym z nich jest model Periego, który przedstawiono na rys. 7, a omówiono dokładnie w monografii [29].

Na podstawie badań spektroskopowych w podczerwieni określono strukturę powierzchniowych ugrupowań zawierających aktywne grupy

hydroksylowe. Wykazano, że ich aktywność zależy od ładunku netto, który jest uzależniony od konfiguracji jonów glinowych, związanych z daną grupą OH (rys. 8).

Z tymi grupami hydroksylowymi mogą reagować komponenty metaliczne katalizatorów, np. aniony zawierające molibden: MoO_4^- , $(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{6-}$, które na pierwszym etapie wprowadzane są podczas preparatyki katalizatora Ni (Co)-Mo/ Al_2O_3 .



Rys. 9. Wpływ jonów fluorkowych na zmianę kwasowości Al_2O_3 [29]

Z kolei modyfikowanie Al_2O_3 jonami halogenkowymi powoduje wypieranie części grup hydroksylowych i zmiany w kwasowości, co ilustruje rys. 9.

Glinokrzemiany

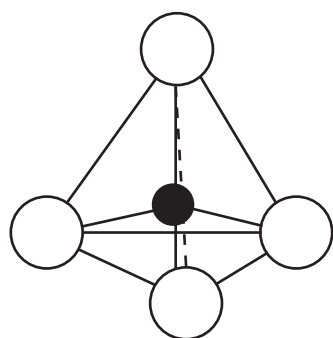
W glinokrzemianach obecne są centra kwasowe typu Brønsteda i Lewisa. Obecność kwasowości Brønsteda związana jest z koniecznością zachowania stechiometrii układu, gdy jony Si^{4+} zastępowane są przez jony Al^{3+} w tetraedrach krzemianowych (rys.10).

Centra kwasowe różnych rodzajów powstają w wyniku przyłączenia grup Al-OH związanych z powierzchniowymi atomami krzemu i następczej termicznej dehydroksylacji. W czasie kondensacji grup hydroksylowych powstają różne typy centrów, które przedstawiono na rys.11.

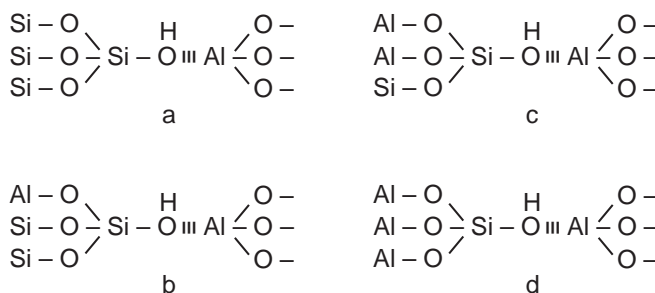
Tak więc z każdym atomem glinu w szkielecie glinokrzemianu związany jest ładunek ujemny $[AlO_4]^-$ i może on być równoważony protonem, wówczas materiał jest silnie kwasowy i może katalizować reakcje biegnące poprzez stadium karbokationu.

Zeolity

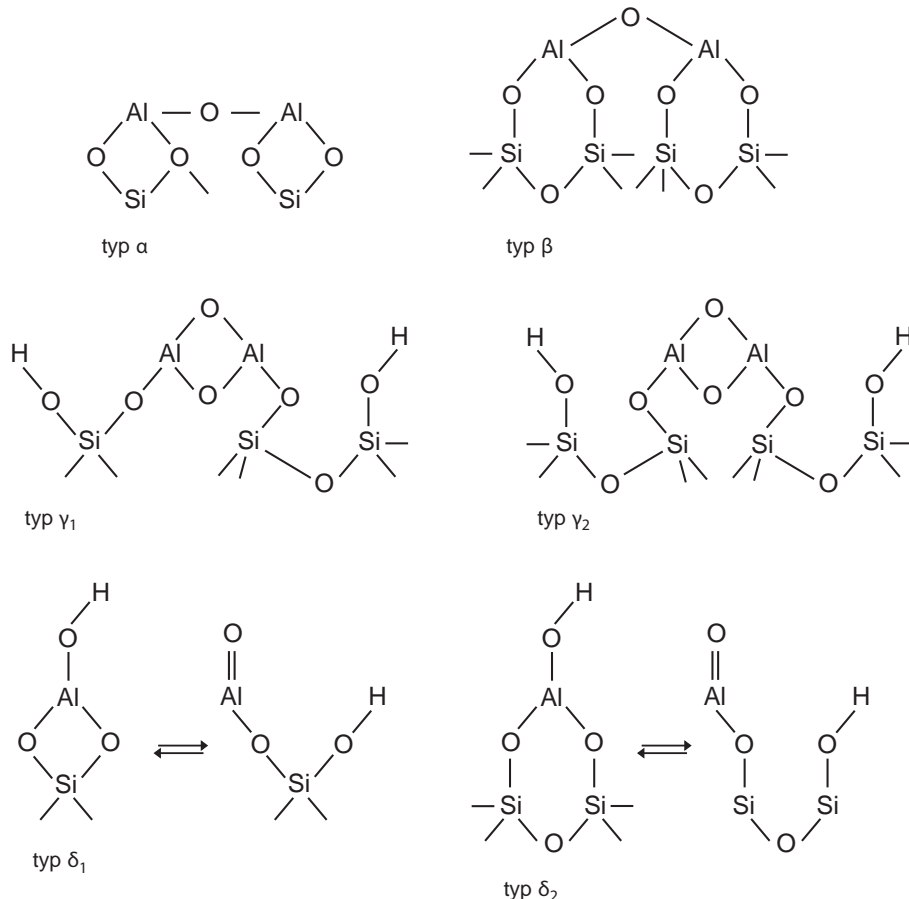
W zeolitach występują centra kwasowe typu:



Rys. 10. Struktura jonu $[SiO_4]^{4-}$ lub $[AlO_4]^-$ [28]



Rys. 12. Struktury czterech głównych mostkowych grup hydroksylowych [33]



Rys. 11. Typy powierzchniowych centrów aktywnych w glinokrzemianach [3,32]

- Brønsteda - kwasowe grupy hydroksylowe (mostkowe grupy OH)
- Lewisa - trójskoordynowane sieciowe jony glinu Al^{3+}
- oraz centra zasadowe typu:
 - Brønsteda - grupy OH⁻
 - Lewisa - O^{2-} , AlO_4^-

Stwierdzono [33], że wewnętrzne grupy OH, umiejscowione w porach zeolitów, są grupami mostkowymi pomiędzy atomem Al i atomem Si. W strukturze zeolitu H-ZSM-5, grupy OH zajmują aż 26 różnych pozycji, gdzie kąt pomiędzy atomami Si-O-Al

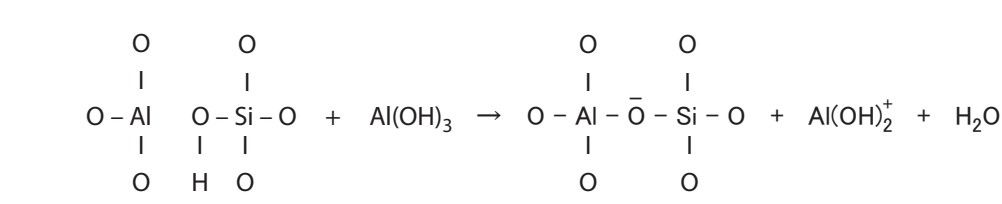


wynosi od 110-175°. Według obliczeń teoretycznych tak rozmieszczone centra mają różną stabilność. Największą moc kwasową, a więc najniższą energię deprotonowania (odszczipienia protonu), posiadają izolowane mostkowe grupy OH [34]. Na rys.12 przedstawiono struktury cząsteczkowe czterech mostkowych grup OH uporządkowane według malejącej kwasowości: a > b > c > d.

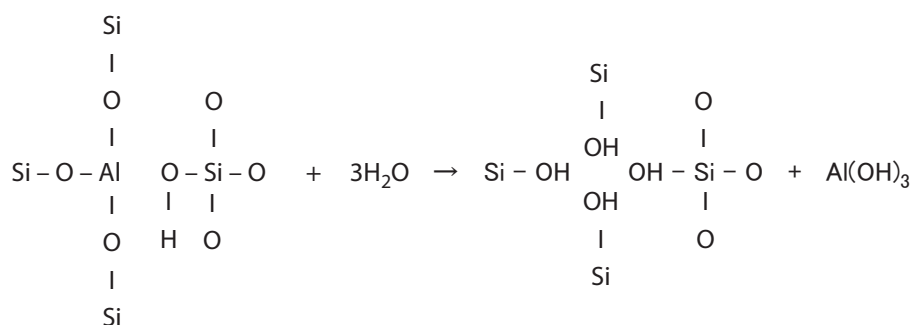
Kwasowość powierzchniowa zeolitów może być regulowana w szerokim zakresie, poprzez usunięcie z sieci krystalicznej atomów glinu (*dealuminacja*) [35,36]. W sieci pozostają wówczas głównie centra kwasowe izolowane o dużej mocy (rys. 12a). Usunięty z sieci glin wychodzi poza sieć wzbogacając liczbę centrów kwasowych typu Lewisa. Centra kwasowe typu Lewisa związane z i pięciorzędowymi poza-sieciowymi atomami glinu przedstawiono na rys. 13.

Dealuminowanie zeolitów i otrzymywanie form ultrastabilizowanych [28]

W zeolitach kationy kompensujące ładunek sieci, tzw. kationy pozasieciowe, mogą być łatwo wymieniane na



Schemat 2



Schemat 3

inne. Wskutek tego procesu następuje zmiana wielu właściwości fizykochemicznych np. sitowych, objętościowych, fazowych oraz kwasowych. Ponadto zmianę właściwości zeolitów można również uzyskać poprzez wymianę kationów znajdujących się w sieci krystalicznej zeolitów. Powszechnie znanym i stosowanym w praktyce laboratoryjnej jest tzw. *proces dealuminacji* czyli usuwania jonów glinu z tetraedrów glinotlenowych [AlO₄]. W wyniku tego procesu następuje wzrost stosunku molowego Si/Al, co pro-

wadzi do wzrostu kwasowości zeolitu. Usunięcie glinu z sieci krystalicznej zeolitu prowadzi się metodami fizykochemicznymi, bądź w syntezie bezpośredniej, bądź też poprzez modyfikację zeolitów wcześniej zsyntetyzowanych. Syntezę zeolitów dealuminowanych można przeprowadzać różnymi metodami, które podzielono na dwie grupy. W pierwszej z nich mieszczą się metody polegające na syntezie bez udziału zewnętrznego źródła krzemu, a więc:

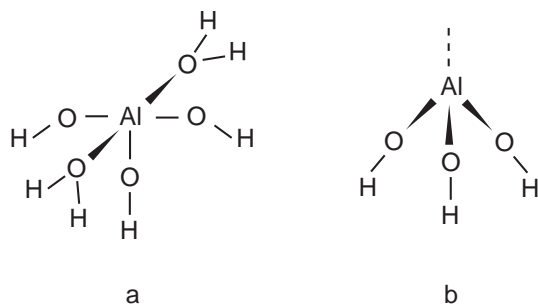
- hydrotermalne działanie pary wodnej na zeolity,
- chemiczne działanie środków:

- chelutujących,
- kwasów,
- soli i innych związków chemicznych.

Do drugiej grupy zalicza się metody stosujące dodatkowe źródło krzemu, czyli np.

- reakcję z parami SiCl₄,
- reakcję z roztworem (NH₄)₂SiF₆.

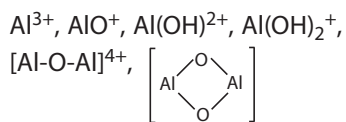
Hydrotermalne działanie pary wodnej badano stosując zeolity typu Y, ZSM-5, mordenit i offretyt. W przypadku zeolitu typu Y przebieg dealuminacji przedstawiono na schemacie 2. Zwykle dealuminację prowadzi się poprzez poddanie zeolitu NaY wymianie około 80% jonów Na⁺ na NH₄⁺ i następnie kalcynację w temperaturze około 500 – 550°C otrzymanej formy amonowej. Pod wpływem wysokotemperaturowej obróbki parą wodną następuje częściowe usunięcie glinu z tetraedrów do pozycji pozasieciowej (ang. *non-framework*). Otrzymany materiał można poddać powolnemu wygrzewaniu w temperaturze około 800°C, co doprowadzi do powstania tzw. *formy ultrastabilnej* (oznaczanej dla zeolitu Y jako USY). Podczas tego procesu zachodzi oddziaływanie powstałego produktu z Al(OH)₃ zgodnie ze schematem 3.



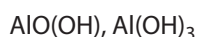
Rys. 13. Schemat centrum kwasowego Lewisa z pięciorzędowym Al³⁺ - a, trójskoordynowanym Al³⁺ - b [34]



Trwałość zeolitów ultrastabilnych upatruje się w obecności glinu w różnych ugrupowaniach istniejących w pozycjach pozasieciowych w postaci kationów:



lub w postaci wodorotlenków:



Wykazano ponadto, że zeolity dealuminowane nie zawierające pozasieciowego glinu jak wcześniej ultrastabilizowane, ale z których usunięto glin np. przez ekstrakcję kwasami, nie wykazują właściwości ultrastabilnych.

Z kolei działanie środków chelatujących, spośród których najczęściej używany jest kwas wersenowy czyli kwas etylenodiaminotetraoctowy oznaczony zwykle skrótem H₄EDTA, polega na kompleksowaniu jonów glinu zgodnie z równaniem przedstawionym na schemacie 4.

W drugiej grupie metod najczęściej stosowanym czynnikiem – jako dodatkowym źródłem krzemu jest SiCl₄, którego pary przepuszczane są przez warstwę zeolitu. W temperaturze około 450°C zachodzi usuwanie z sieci

jonów glinu i jednocześnie wbudowanie jonów krzemu w miejsce opuszczone przez glin (schemat 5).

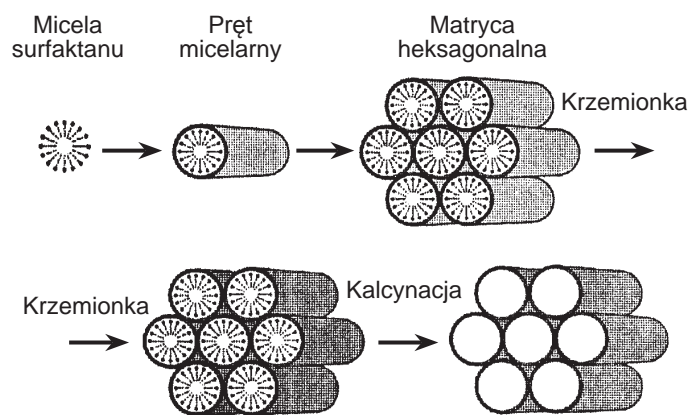
Należy zaznaczyć, że powyższy sposób sprawdził się w przypadku dealuminowania zeolitu typu Y.

Przegląd metod dotyczących otrzymywania i badania właściwości zeolitów ultrastabilnych i dealuminowanych szeroko omówiono w pracy [37].

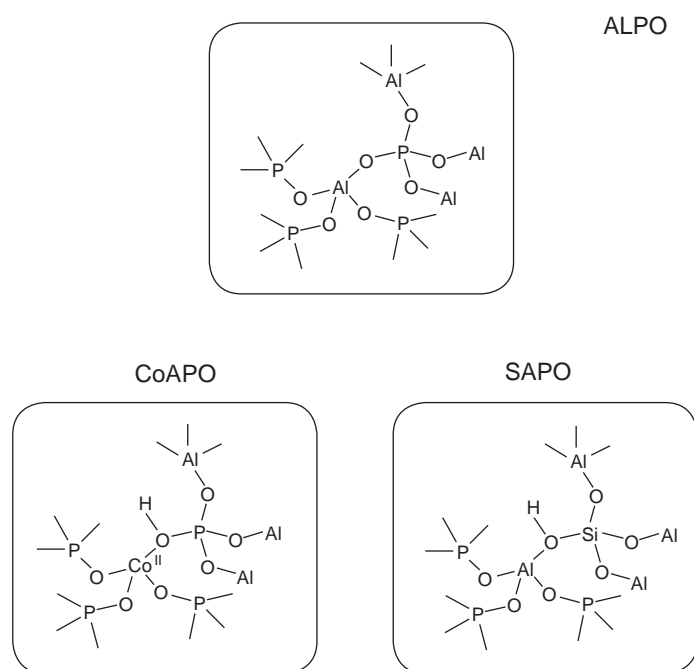
Sita cząsteczkowe [28]

Specyficzna budowa zeolitów i innych materiałów charakteryzująca się utworzeniem wewnętrznych dużych wolnych przestrzeni o różnych kształtach i wymiarach nadaje im selektywne właściwości adsorpcyjne. Dość do wewnętrznych przestrzeni ogranicza się tylko do cząsteczek, których rozmiary są mniejsze od określonej wartości krytycznej. Z tego względu materiały te nazywane są sitami cząsteczkowymi. Do tej grupy zalicza się również mezoporowate materiały krzemionkowe typu M41S, w której wyróżnić można strukturę oznaczoną jako MCM-41. Na rys. 14 przedstawiono mechanizm jej tworzenia.

Inną grupą sit cząsteczkowych są glinofosforany oznaczane ogólnym symbolem AlPO,



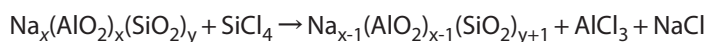
Rys. 14. Schemat mechanizmu powstawania materiału mezoporowatego typu MCM-41 [38]



Rys. 15. Generowanie centrów kwasowych Brønsteda w SAPO i CoAPO [39]



Schemat 4



Schemat 5

w których jony Al³⁺ mogą ulegać izomorficznemu podstawieniu atomami krzemu Si⁴⁺ lub też innymi atomami metali dwu- lub wielowartościowych z utworzeniem wielu nowych grup glinofosforanowych sit cząsteczkowych, typu SAPO lub metaloglinofosforanowe

MeAPO (np. Me = Co). W ten sposób można generować ładunek sieci i kwasowość (rys. 15).

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