

KATALITIKUS REFORMÁLÁS

I. Elméleti összefoglaló

1. Bevezetés

A benzinreformálás a motorbenzin-gyártás egyik legfontosabb technológiája volt hosszú évtizedeken keresztül. A környezetvédelmi előírások szigorodásával (limitált aromás- és ezen belül benzoltartalom), az utóbbi években vesztett jelentőségéből, de még mindig számottevő súllyal szerepel a finomítói struktúrában.

A kőolaj feldolgozása során első lépésben **atmoszférikus desztilláció**val választják el egymástól a kőolajban található, különböző illékonyosságú szénhidrogéneket. A desztilláció során nyert **termékek** (egyre növekvő forrpoint-tartományok szerint): C₁₋₂ gázok (fűtőgáz), C₃₋₄ gázok (PB), benzin frakciók, petróleum, gázolaj frakciók, ill. a desztilláló torony fenékterméke, a továbbiakban még feldolgozásra kerülő pakura.

A kinyert benzinfrakciót - kis oktánszáma miatt - nem lehet közvetlenül üzemanyagként felhasználni a benzinüzemű gépjárművek hajtására. A lepárlási benzinek általában 5-10% aromás-, 15-40% naftén- és 50-80% paraffin szénhidrogént tartalmaznak, és a forrpoint-tartomány növekedésével rohamosan csökken a kinyerhető frakció oktánszáma. Egy tipikus nehézbenzin (kezdőforrpoint: 80-100 °C, végforrpoint: 160-180 °C) oktánszáma csupán 45-60, ezért a **reformálás alapvető célja** a közép- és nehézbenzinek aromás (oktánszám: benzol: 99, toluol: 124, o-xilol: 120, m-xilol: 145, p-xilol: 146, etil-benzol: 124) valamint izo-paraffin (oktánszám: 2-metil-pentán: 83, 3-metil-pentán: 86, i-pentán: 99) tartalmának a növelése.

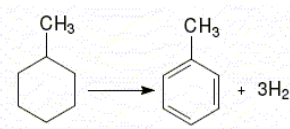
A reformált benzin kísérleti oktánszáma az üzemeltetési paramétereiktől függően 95-100, aromástartalma 65-85 %, olefintartalma gyakorlatilag nincsen. Motorbenzinként önmagában ma már nem alkalmazható, mert a benzinek aromástartalma az érvényes előírások szerint max. 35 % lehet (ezen belül a benzoltartalom max. 1%). Viszont kiválóan alkalmas nagy oktánszámú motorbenzin keverőkomponensként, ill. egyedi aromások gyártásához (benzol, toluol, xilolok: BTX) alapanyagként.

2. A reformálás kémiája

Főreakciók

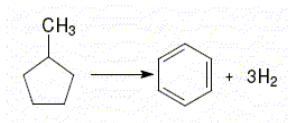
Aromás szénhidrogének előállíthatók a velük azonos szénatomszámú nafténekből vagy paraffin szénhidrogénekből.

- **Ciklohexán (és származékok) dehidrogénezése (endoterm reakció)**



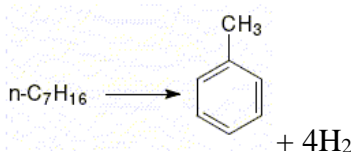
A leggyorsabban lejátszódó reakció.

- **Dehidroizomerizáció: alkil-ciklopentánok izomerizálása és dehidrogénezése (endoterm reakció)**



Ciklopentán homológokból először ciklohexán/homológok képződnek, majd ezek aromásokká alakulnak.

- **Dehidrociklizáció: hasonlóan hidrogénfejlődéssel jár a paraffinok aromásokká történő átalakítása (szintén endoterm reakció) is, pl.:**



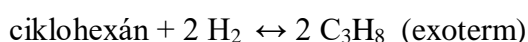
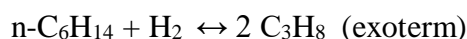
Mivel a főreakciók endotermek és mólszám-növekedéssel járnak, **annál nagyobb mértékű a kiindulási szénhidrogének aromás szénhidrogénekké történő átalakítása, minél**

- nagyobb a hőmérséklet,
- kisebb a hidrogén/szénhidrogén molarány,
- kisebb a nyomás.

Melléreakciók

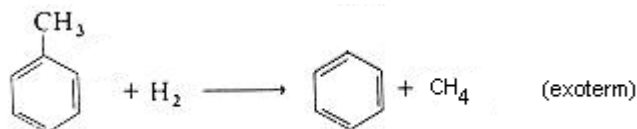
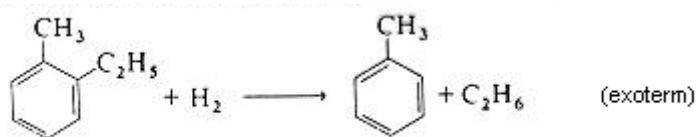
A reformálás során a főreakciókon kívül az alábbi melléreakciók is lejátszódnak.

- **Paraffin és a naftén szénhidrogének hidrokrakkolódása:**



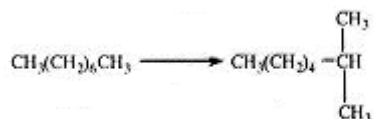
A paraffinok, még inkább a naftének hidrokrakkolódását a **hidrogén-szénhidrogén arány fokozása növeli, a nafténekét pedig a nyomás is elősegíti**. Ezek a reakciók a reformálás reakciókörülményei között gyakorlatilag irreverzibilisek. A hidrokrakkolás itt nem kívánt reakció, mert csökkenti a reformált benzin hozamát, a kiindulási benzin C₆-C₁₀ - komponenseit C₁-C₄ gázokká alakítva. Mivel a hidrokrakkolás csak kismértékű, a reformált benzin hozama 80-85 %.

• **Aromás szénhidrogének dezalkileződése:**



Ugyancsak gyakorlatilag irreverzibilis, kedvezőtlen, mólszámváltozás nélküli reakció, így a nyomástól termodinamikai szempontból független, de **a hidrogén/szénhidrogén mólarány növelésével fokozható.**

• **Paraffin, naftén és aromás szénhidrogének izomerizálódása** (gyakorlatilag termoneutrális reakció), pl.:



- n-paraffin ↔ i-paraffin,
- metil-ciklopentán ↔ ciklohexán,
- etil-benzol ↔ o-xilol ↔ m-xilol ↔ p-xilol.

Az izomerizációs egyensúlyok termodinamikai szempontból csak a hőmérséklettől függenek.

• **„Kokszt”képződés:**

A benzinek reformálása során a katalizátor felületére „kocszt”-nak nevezett termék rakódik le. **Keletkezése:** a reformálás dehidrogéneződéssel is járó reakciói során átmenetileg keletkező olefinek egymással reagálva

- hosszú szénláncú polimereket vagy
- térhálós, polikondenzált gyűrűket

alkotnak, amelyek hidrogénben igen szegény $(\text{CH})_n$ vegyületek, bennük a C/H arány 1/1. A keletkező „kocszt” eltömi a katalizátor pórusait és így hatástalanná teszi azt. Ennek elkerülésére a katalizátort bizonyos időközönként regenerálni kell, ami égetéssel történik.

A „kocszt”képződés annál kisebb, minél nagyobb

- a nyomás,
- a hidrogén/szénhidrogén arány,
- a nyersanyag naftén-tartalma, ill.
- **minél kisebb** a hőmérséklet.

Az előzőekben felsorolt fő- és mellékreakciók egymással párhuzamosan, vagy ott, ahol lehetséges, egymás után is játszódhatnak - természetesen különböző sebességgel -, az alábbi **reakciósebességi sorrendnek** megfelelően:

1. **ciklohexán** és homológjai átalakulása a leggyorsabban játszódó reakció,
2. **ciklopentán** (és származékai) átalakulása már lassabban végbemenő folyamat, és a
3. **paraffinok** reakciói játszódnak le a legnehezebben.

A reformálás során az **aromáshozam** is a **fenti sorrendnek megfelelően csökken** rohamosan, párhuzamosan a hidrokrakk-reakciók előtérbe kerülésével.

3. Reakciómechanizmusok

Ciklohexánból és homológjaiból a **hidrogénező-dehidrogénező** reakciókat elősegítő katalizátorok (elsősorban **platina**) hatására keletkeznek aromás szénhidrogének. A katalizátor felületén lévő finom eloszlású, 20-100 Å méretű platina krisztallitok a rajtuk kemisorbealódott ciklohexán C-H kötéseit megbontják, így benzol (és homológok) valamint hidrogén keletkezik.

Ciklopentán homológokból és **paraffin szénhidrogénekből** csak platina tartalmú katalizátorral nem, vagy csak igen kis sebességgel lehet aromás szénhidrogéneket előállítani, ugyanis ezek először ciklohexán homológgá kell izomerizálódnak. A folyamat **karbónium-ionos mechanizmus** szerint játszódik le. **Karbónium-ion keletkezhet**

- **a szénhidrogén molekulából hidrid-ion (H⁻) kilépésével**, az így létrejött kationban a hidrogének valamint a metil-csoportok képesek a helyüket megváltoztatni, majd ezt követően egy hidrid-ion felvételével újra stabil, de az eredeti molekulától eltérő szénhidrogénné átalakulni. A katalizátornak tehát olyan funkcióval kell rendelkeznie, amely ezt a reakciósort elősegíti. Az alumínium-oxid hordozós katalizátorok felületén található ún. Lewis-savas helyeken (elektron akceptorok) a szénhidrogénekből közvetlen hidrid-ion elvonással tehát képződhetnek karbónium-kationok;
- **olefinekből proton-addícióval**, azaz képződésükhöz olefin- és protonforrásra van szükség: a katalizátor nemesfém tartalma a telített szénhidrogénekből dehidrogénezés révén olefineket állít elő, és ezekre addicionálódnak az alumínium-oxid hordozós katalizátorok felületén, az ún. Brønsted-savas helyeken található hidroxil-csoportok pozitív töltésű hidrogénjei (Brønsted-sav protonok), azaz szintén karbónium-ionok keletkeznek.

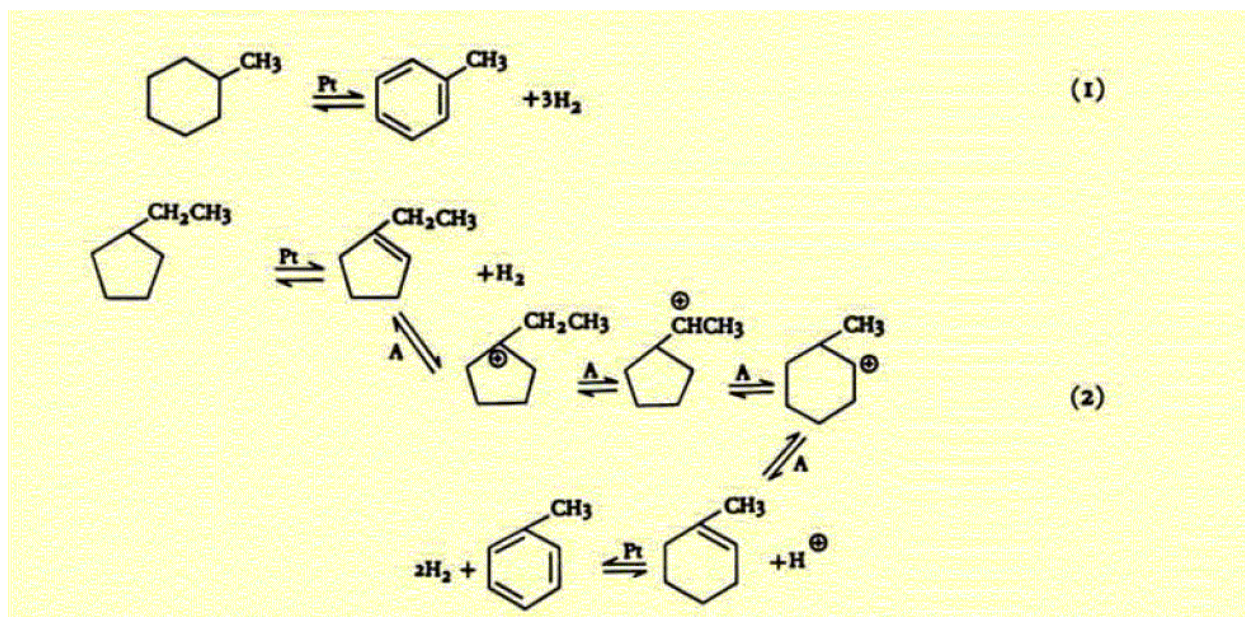
Fentiekből **összefoglalóan** az következik, hogy a különböző molekulaszervezetű paraffinokból, ciklohexán és ciklopentán homológokból álló benzinek reformálásához olyan **katalizátorra** van szükség, amely **egyszerre rendelkezik hidrogénező-dehidrogénező és savas tulajdonságokkal** is. Ezeket a katalizátorokat nevezzük **bifunkciónak**.

A benzinreformálás fontosabb reakciói az aromizáláshoz használt bifunkciós katalizátorokon az alábbiakban bemutatott módon játszódnak le. Jelölések: **Pt** = hidrogénező-dehidrogénező funkció, **A** = a katalizátor savas helyei

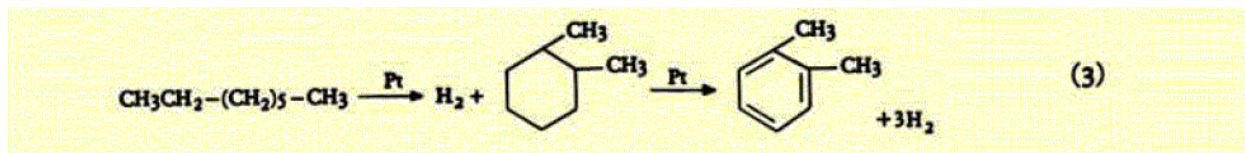
- **Naftének dehidrogéneződése, ill. dehidroizomerizációja:**

(1) Ciklohexán (és származékok) dehidrogéneződése

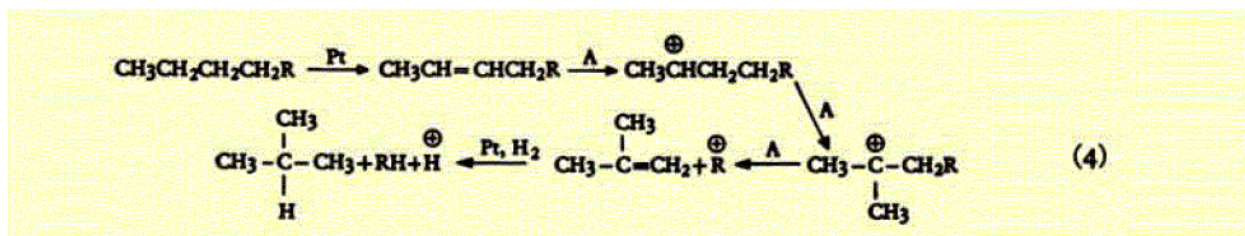
(2) Ciklopentán-származékok dehidroizomerizációja



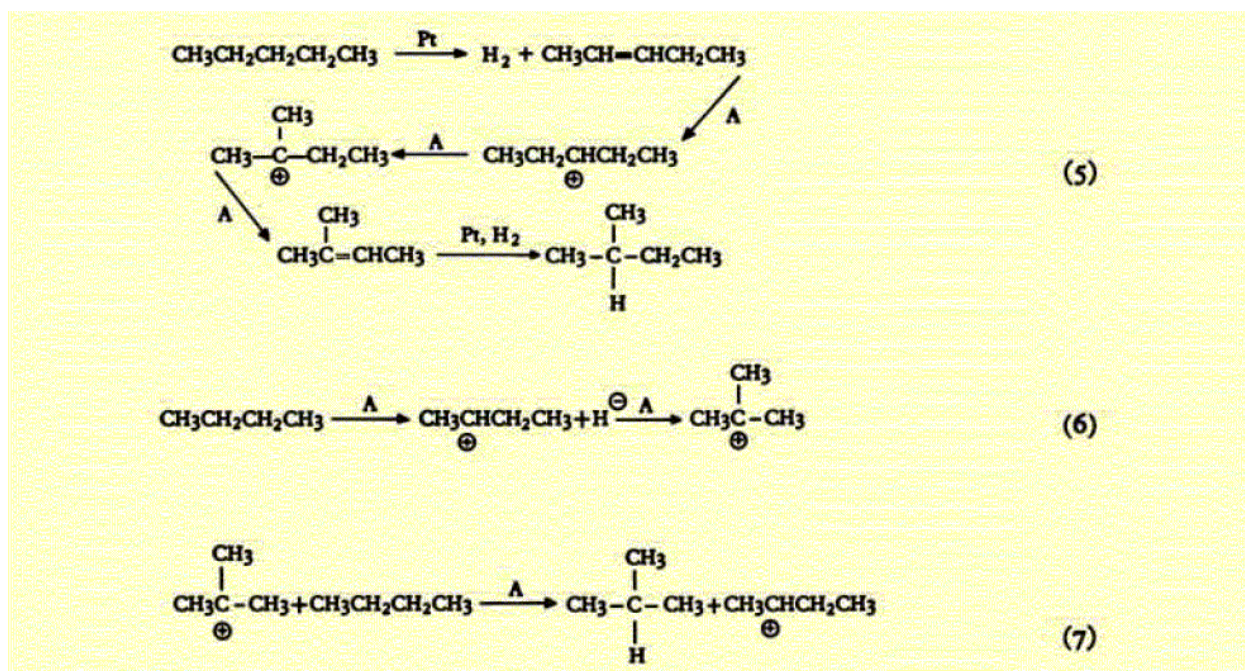
- **Paraffinok dehidrociklizációja (3)**



- **Paraffinok hidrokrakkolóda (4)**



• Paraffinok hidroizomerizációja (5,6,7)



4. Katalizátorok

Katalizátorgyártó cégenként más-más módszerrel előállított, általában γ -alumínium-oxid-hidrát módosulaton és/vagy zeolit hordozón, 0,3-0,6 m/m%-nyi mennyiségben egyenletesen elosztott platinát, vagy az un. kétfémes katalizátoroknál a platina mellett más fémeket/fémeket (leggyakrabban réniót) is tartalmazó, hidrogénező-dehidrogénező és vázátrendező funkcióval egyaránt rendelkező katalizátorokat használnak a reformálás során. A katalizátorok fém komponense(i) a hidrogénező-dehidrogénező, a hordozó (savas jellegénél fogva) a vázátrendeződéssel járó reakciólépéseket katalizálja. A gyártás során 1-2 mm átmérőjű, 5-10 mm hosszú extrudátum vagy 1-2 mm átmérőjű gömböcskék formájában állítják elő a katalizátorokat, 150-400 m²/g fajlagos felülettel.

A leggyakrabban alkalmazott kombinációk: a 0,2-0,4 % platina + 0,15-0,5 % réniót, a 0,15-0,4 % platina + 0,1-0,3 % réniót és/vagy 0,15-0,5 % ónt vagy irídiumot. Ezen kívül még a katalizátorok általában tartalmaznak 0,6-1,2 % szerves, elsősorban halogéntartalmú vegyületeket is, amivel az alkalmazott katalizátor savasságát (vázátrendező képességét) lehet szabályozni. A kétfémes katalizátorok élettartama 5-8-szorosa a csak platinát tartalmazókhöz képest.

A katalizátor szelektivitásának fenntartásához szükséges, hogy annak felülete minél kisebb mértékben zsugorodjon, a platinából (esetleg még más fémből) álló kristallitok mérete ne növekedjen, és a savas tulajdonságot biztosító felületi hidroxil-csoportok száma se csökkenjen.

Katalizátorméregként hat valamennyi, szabad elektrópárral rendelkező bázikus tulajdonságú vegyület (pl. a víz, az ammónia, a kénhidrogén stb.), mivel semlegesítik a savas centrumokat. **A víztartalomnak van egy optimuma:** bizonyos koncentrációnál nagyobb mennyiségben csökkenti a katalizátor savasságát, ugyanakkor túl kevés víz jelenlétében a katalizátor felületéről víz távozik, csökkentve a savas hidroxil-csoportok mennyiségét. A

savasság csökkenésének ellensúlyozására a nyersanyaghoz ppm mennyiségben klórtartalmú szénhidrogéneket (szén-tetraklorid, diklór-etán, stb.) adagolnak.

A szennyezőanyagok megengedett mennyiségei általában a következők:

Megnevezés	Kén	Nitrogén	Víz	Nehézfém
Megengedett maximális koncentráció	1 ppm	1 ppm	5 ppm	5 ppb!

Miután a természetes benzinpárlatokban nagyságrendekkel több szennyezőanyag van jelen a megengedettnél (főleg kén és víz), a reformálandó nyersanyagból a káros komponenseket egy előzetes katalitikus hidrogénezést követő kiforralással eltávolítják el, ammónia, kén-hidrogén és víz formájában.

5. Technológiai paraméterek

Az előzőek értelmében a reformálás során az aromáshozam (szelektivitás) annál nagyobb,

- minél kisebb a nyomás,
- minél kisebb a hidrogén/szénhidrogén molarány, és
- minél szelektivebb a katalizátor,

mert így az aromástermelés szempontjából káros hidrokrakkoló reakciók csak kisebb mértékben játszódnak le.

A nyomás és a hidrogén/szénhidrogén molarány csökkentésének viszont határt szab az, hogy megnő a kokszképződéshez vezető reakciók részaránya, így a katalizátort gyakrabban kell regenerálni, ami viszont a termelés kiesés miatt a gazdaságosságot rontja. A **gyakorlat** azt mutatja, hogy **10-20 bar nyomáson 5-8 mol H₂/mol szénhidrogén gázcirkulációs aránnyal** lehet kedvező eredményt elérni egyfémű katalizátorok alkalmazása esetén, míg a kétfémű katalizátorok **6-15 bar üzennyomáson még 3-5 mol H₂/mol szénhidrogén gázarány** esetén is gazdaságosan működtethetők.

Technológiai szempontból fontos lehetőség, hogy a hidrokrakkoló reakciók részaránya tovább csökkenthető úgy is, ha ezeket mindaddig nem engedik érvényesülni, míg a nyersanyag nafténtartalma át nem alakult aromássá (leggyorsabb reakció!).

Miután a lejátszódó reakciók bruttó hőszínezete (elsősorban a dehidrogénezéssel járó reakciólépések miatt) endoterm, a katalizátor lehül a katalizátorágy hossza mentén. Mivel a reformálás során a technológiákban adiabatikus (hűtés és fűtés nélküli) reaktorokat alkalmaznak, az alapanyaggal valamint a cirkulációs gázzal bevitt hőmennyiség nem fedezi a lejátszódó endoterm reakciók hőszükségletét.

Azért, hogy a naftén→aromás átalakulás minél teljesebb mértékben lejátszódjon, és elkerülhető legyen a katalizátorágy túlzott mértékű lehülése, a reformálás során több, egyre nagyobb térfogatú katalizátort tartalmazó, sorba kapcsolt reaktort alkalmaznak. A szükséges katalizátormennyiséget általában 3-4 reaktorban osztják el, és az egyes reaktorok között egy beépített kemencével fűtik fel egyre nagyobb hőmérsékletre az endoterm reakciók miatt lehült

reakcióelegyet. A reformálást **480-530 C°** hőmérsékleten végzik, a katalizátor aktivitáscsökkenését a hőmérséklet növelésével ellensúlyozzák.

Az egyes reaktorokba betöltött katalizátorok mennyiségi arányai:

3 reaktor esetén → 1: 2: 6.....1: 2: 8

4 reaktor esetén → 1: 1: 2: 8.....1: 1: 2: 10.

A reformálás során alkalmazott **térsebesség**, azaz az egységnyi katalizátorra, időegység alatt betáplált anyagmennyiség (pl. [kg nyersanyag/liter katalizátor, óra] vagy [m³ nyersanyag/m³ katalizátor, óra],) annál kisebb, minél erélyesebb reformálás (azaz elérendő aromáshozam) a cél, az alábbiaknak megfelelően:

Térsebesség (kg nyersanyag/liter katalizátor, óra)	2,5-2,7	1,5-2,2
Aromáshozam, %	35-50	> 50

6. Technológiai megoldások

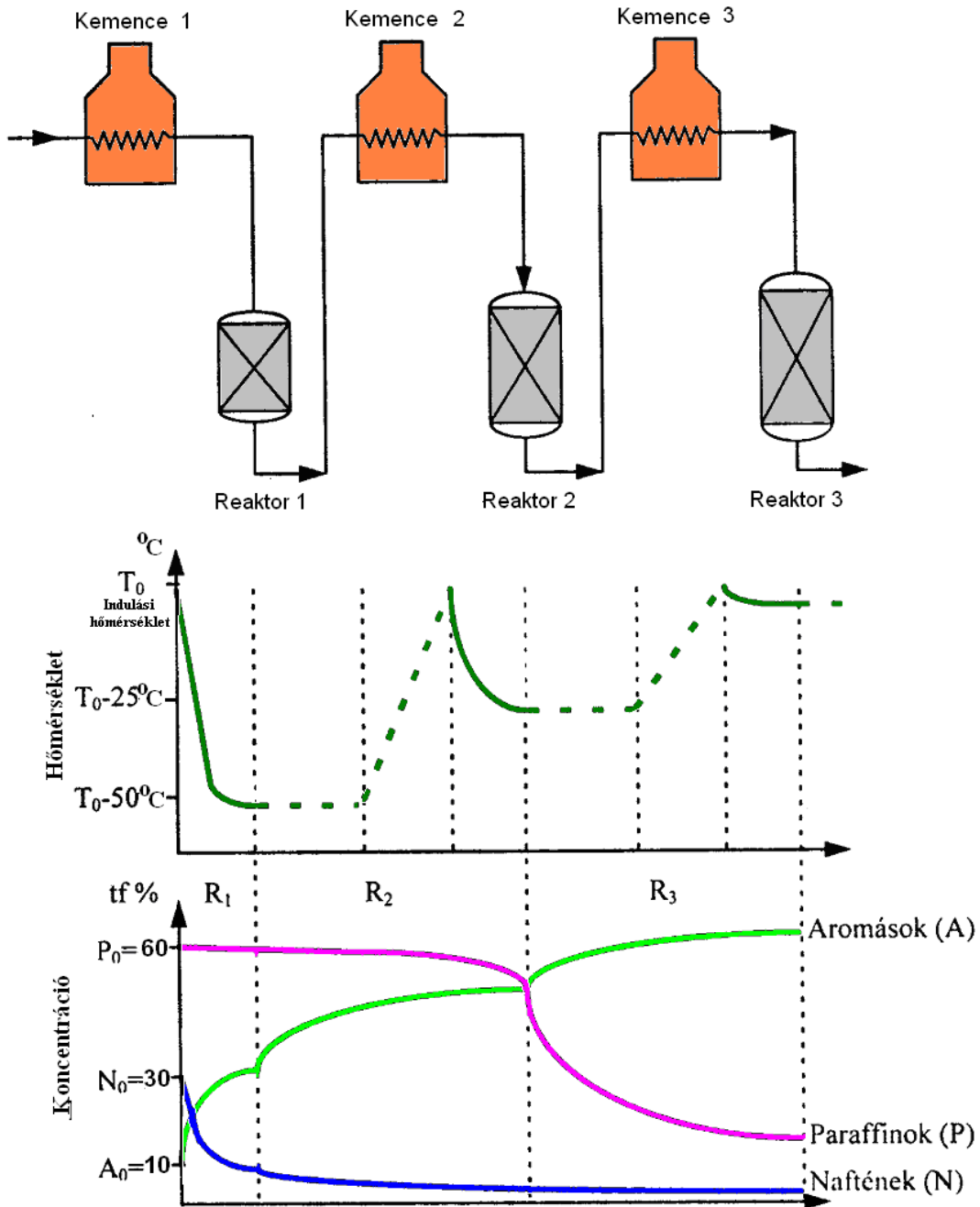
A reformálás során lejátszódó reakciók tárgyalásánál láthattuk, hogy ezek közül a dehidrogéneződés és a dehidrociklizálódás erőteljesen mólszám-, azaz térfogatnövekedéssel járnak, vagyis az aromásképződésnek a kis nyomás kedvez. Kis nyomáson viszont az erőteljesen fellépő dehidrogéneződési reakciók miatt a katalizátor kokszosodik. A reformálás különböző technológiai változatainak kialakulását leginkább befolyásoló reakcióparaméter ezért a nyomás, és ezzel összhangban természetesen a katalizátor regenerálásának gyakorisága volt.

A reformáló üzemeket -mivel a működésük során a használt katalizátor felületére idővel lerakódott koksztól égetéssel el kell távolítani- legegyszerűbben a katalizátor regenerálásának módja szerint csoportosíthatjuk. Ilyen alapon

- időnkénti regenerálással működő, ún. fixágyas (szemiregeneratív),
- váltott fix-ágyas reaktorokkal üzemelő és
- mozgó katalizátorággal működő üzemeket megkülönböztetve.

♦ Az **időnkénti regenerálással működő, ún. fixágyas üzemek** (ld. 1. ábra) viszonylag nagy, kb. 25 bar üzennyomáson 8-10 hónapig működhetnek, a katalizátor regenerálása nélkül.

Az előzetesen hidrogénezett alapanyagot a cirkuláltatott gázzal együtt egy hőcserélőt követően hevítő-kemencében melegítik fel, majd bevezetik az első reaktorba. Az innen távozó, és az endoterm reakciók következtében lehűlt reakcióelegyet egy következő kemencében újra felhevítik a megfelelő, az első reaktor belépő hőmérsékleténél nagyobb hőmérsékletre, és így vezetik be a következő reaktorba.



1. ábra A szemiregeneratív reformáló üzem reaktorrendszere, az egyes reaktorok hőmérsékletprofiljainak, valamint elegyösszetételeinek változása

Az utolsó reaktorból távozó termék hőtartalmát -azt a belépő nyersanyagnak átadva- egy hőcserélőben hasznosítják. A hőcserét hűtés követi, majd utána egy szeparátorban választják szét egymástól a reakcióban keletkezett folyadék- és gázfázist. A folyadékot (reformált benzint) leeresztik, a keletkezett hidrogéntartalmú gázt pedig elvezetik a szeparátorból. A

szükséges mennyiségű hidrogént rendszerint egy gőzturbinával hajtott radiális turbokompresszor segítségével vezetik vissza a nyersanyaghoz.

Célszerű az első reaktorban kisebb hőmérsékletet (460-480 C°) és hidrogén/szénhidrogén arányt (3:1) beállítani, mivel így a nyersanyagban lévő naftén szénhidrogének aromás szénhidrogénekké való átalakítása növelhető, hidrokrakkolódásuk pedig csökkenthető. Az első és a második reaktorba a szükséges katalizátormennyiségnek csupán az 5-8 %-át töltik, mivel a gyorsabban lejátszódó naftén→aromás átalakulás miatt, ezekben lehet nagyobb a térsebesség. Az erőteljes kokszképződéssel járó, lassabban lejátszódó dehidrociklizálási reakciókat az utolsó reaktorban nagyobb hőmérsékleten, nagy gázarányal (H₂/CH:5-10/1) végzik. Ezek a reformálás hatékonyságát és a katalizátor élettartamát is fokozó megfontolások az alap gondolatai az 1-2 éves ciklusidővel működő ún. **Magnaforming-eljárásoknak**.

◆ A **váltott fix-ágyas, ún. swing-reaktorral üzemelő reformálóknál** a rendszerbe a szükségesnél eggyel több reaktort építenek be, alapvetően két különböző koncepciónak megfelelően:

1. mivel mindig az utolsó reaktorban legnagyobb mértékű a kokszosodás, a pluszban beépített reaktor csak ennek a váltására való (gyakorlatilag két, párhuzamosan kötött utolsó reaktorral üzemelnek), és a többit csak 3-4 átváltási ciklust követően kell regenerálni;
2. „lengő-reaktorral” működő üzemeket úgy is ki lehet építeni, hogy bármelyik reaktor bármelyik reaktorral helyettesíthető legyen, attól függően, hogy éppen melyiket kell regenerálni. Ehhez a megoldáshoz automatikusan vezérelt, bonyolult, de **biztonság tolvár-rendszer kell**, mert katasztrofális következménye lehet annak, ha akár levegő kerül a szénhidrogéneket és hidrogént tartalmazó termelő rendszerbe, vagy fordítva, hidrogén és szénhidrogének juthatnak a regenerálás alatt álló rendszerbe.

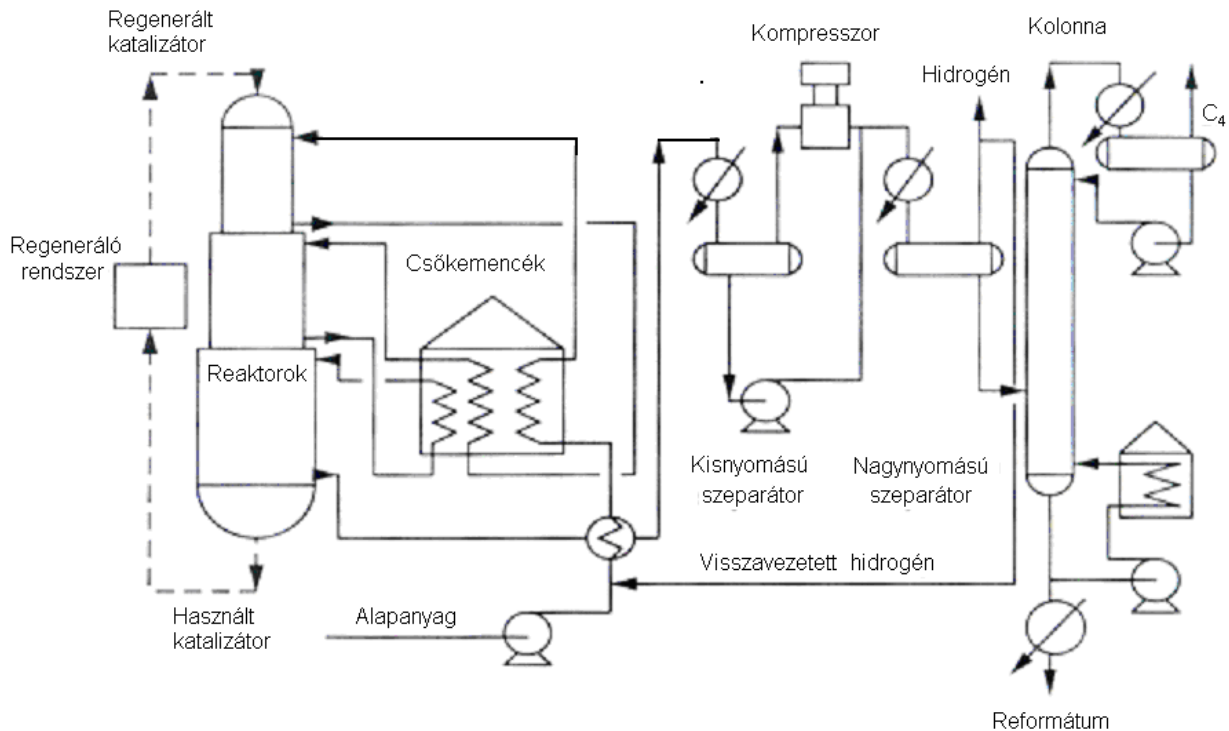
A reformáló 4 reaktora közül három mindig üzemel, egyet pedig regenerálnak, így a gyakori regenerálás nem jár termelékieséssel. A kisnyomáson működő technológiák ma már kevésbé jelentős változata a „lengő-reaktoros” technológia.

◆ A katalitikus reformálás legkorszerűbb változatait, a 6-8 bar nyomáson üzemelő, **mozgó katalizátorral működő, folyamatos reformáló üzemek**et az 1970-es évek közepén fejlesztették ki, felhasználva az előző technológiai megoldások tapasztalatait (CCR= Continuous Catalyst Regeneration).

Ezeket úgy képzeljük el, hogy a reformálásnál szokásos három egyedi reaktort -az anyagáramok szempontjából- közvetlenül egymás fölé helyezve, toronyszerűen építették be, azokat összességében egy egységként üzemeltetve, amelyben a katalizátor egy speciális zsilipelő szeleprendszeren keresztül folyamatosan halad lefelé.

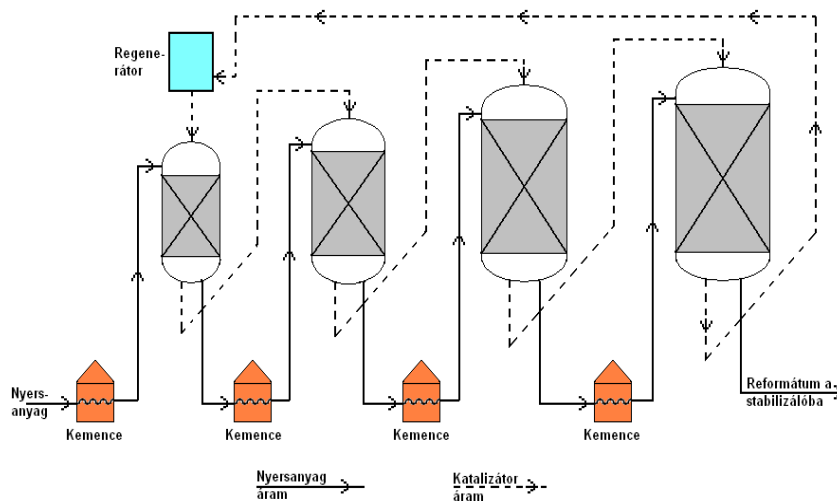
Az egyes reaktorszekciók térfogata elsősorban a bennük lejátszódó reakciók sebességétől függ (ezzel arányos természetesen a kokszképződés mértéke is!), tehát lefelé haladva egyre nagyobb térfogatúak, a kokszképződési hajlamnak megfelelően. Az egyes reaktorszekciók aljából, a kokszképződés sebességével arányos mértékben adagonként annyi használt katalizátort engednek le, amennyit a rendszerbe felülről, regenerált katalizátor formájában egyidejűleg vissza is adagolnak, így a nyomást az említett kis értéken lehet tartani, annak minden előnyével együtt. A reaktor műveleti szempontból fixágyasnak tekinthető, hiszen kb. egy hét alatt regenerálódik ilyen módon a teljes katalizátortöltet. Ilyen megoldású pl. az **UOP**

(Universal Oil Products Company) **eljárása**. A Dunai Finomítóban is egy ilyen típusú reformáló üzemel, elvi felépítése látható a **2. ábrán**.



2. ábra Folyamatos üzemű katalitikus benzinreformálás

Ugyancsak folyamatos regenerálással működik az **IFP- eljárás** (Institute Francais du Pétrole) is, négy, egymás melletti reaktorral üzemelve. Az egyes reaktorok között nemcsak a nyersanyag, hanem a katalizátor is folyamatosan áramlik. Az utolsó reaktorból távozó kokszos katalizátort regenerálják, majd visszavezetik az első reaktorba. A katalizátor mozgatása pneumatikus úton történik. Az eljárást a **3. ábrán** mutatjuk be.



3. ábra. Az IFP reformáló folyamatábrá

A folyamatos regenerálással működő üzemek igen fontos jellemzői:

- magas aromástartalmú termék,
- fokozott hidrogéntermelés,
- akár 105-ös oktánszámú is lehet az előállított reformátum.

7. A katalitikus reformálás alapanyagai

A reformálás nyersanyagai a 70-180 °C közötti forráspont-tartományú szénhidrogén-frakciók (pl. lepárlási benzin, hidrokrakk benzin, termikus átalakító eljárásokból származó hidrogénezett benzinek, amelyek olefineket nem tartalmaznak). Előnyös, ha ezek nagy nafténtartalmúak. Leggyakrabban a reformálást a lepárlási benzinek oktánszámának növelésére használják. Miután a kén-, nitrogén- és fémtartalmú vegyületek katalizátormérgek, ezért ezek mennyiségét 1 ppm (milliomod rész) alá kell csökkenteni (hidrogénezés!).

Egy tipikusnak mondható nyersanyag összetétele:

- paraffinok mennyisége: 51,4 tf%
- naftén-tartalom: 32,7 tf%
- aromástartalom: 9,9 tf%
- sűrűség: 0,748 kg/dm³

A technológiai paraméterek és a reformálás során elérhető eredmények összehasonlítása

	Technológia	
	Szemiregeneratív	Folyamatos
Katalizátor típusa	UOP R-62 Pt/Re/Al ₂ O ₃ [0,3/0,3/ Al ₂ O ₃]	UOP R-34 0,28 % Pt/Al ₂ O ₃ [egyfémes]
Regenerálási mód	szakaszos	folyamatos
Regenerálások száma	10x	300x
Hőmérséklet, °C	510-520 (max.)	~520
Térsebesség, m ³ /m ³ *h	1-1,5	1-1,5
Nyomás, bar	25	8
Cirkulációs gáz	75-80 % H ₂ -tartalom	85-90 % H ₂ -tartalom
H ₂ -termelés, m/m%	2	2,8
Hozam, m/m%	81-82	84-85

Egy egyfémű és egy kétfémű katalizátorral történő reformálás összehasonlítása:

Katalizátor (Engelhard típusú)	Egyfémű (RD-150 C)	Kétfémű (E 601)	
Katalizátor élettartama, év	~3,5	> 5	
Pt, m/m%	0,35	0,35	
Re, m/m%	0	0,35	
Nyomás, bar	30	22	
Térsebesség, kg/kg,h	2,7	2,7	2,35
H ₂ /szénhidrogén mólarány	7	5	5
RON*	88	95	98
Aromástartalom, m/m%	45	61	68

A táblázat adataiból látható, hogy a kétfémű katalizátorral ugyanabban az üzemben 88 helyett 95-98-as kísérleti oktánszámú* terméket lehet előállítani, azaz a katalizátor előállításának többletköltsége az elérhető nagyobb oktánszám miatt sokszorosan megtérül.

Megjegyzés:

*: egy benzin oktánszáma X-érték, ha kompressziótűrés szempontjából a vizsgáló motorban úgy viselkedik, mint egy X tf% i-oktánt (= 2,2,4-trimetil-pentán, oktánszáma:100) és 100-X tf% n-heptánt (oktánszáma:0) tartalmazó modell-elegy. A kísérleti, un. Research (RON)- és a motor oktánszám (MON) mérése eltérő üzemeltetési körülmények beállítása mellett történik.

II. A mérés leírása

A **gyakorlat célja**: a benzinreformálás egyik fő reakciójának, a ciklohexán benzollá történő katalitikus dehidrogénezésének a vizsgálata, a mérés során szisztematikusan változtatott reakcióparaméterek függvényében.

Összefoglaló bevezetés: ahogy az előzőekben leírtakból már kiderült, a naftén → aromás átalakítás a kőolaj atmoszférikus desztillációjával nyert nehézbenzin oktánszámnövelésére alkalmas **katalitikus reformálás** (aromatizálás) egyik igen fontos alapreakciója. Reformálással aromás szénhidrogénekké alakítjuk át a benzinben lévő naftén- és paraffin szénhidrogéneket, az alábbi reakcióknak megfelelően:

- **dehidrogénezéssel** (endoterm): ciklohexánból és homológjaiból,
- **dehidroizomerizációval** (endoterm): ciklopentán homológokból izomerizációt követő dehidrogénezéssel,
- **dehidrociklizálással** (endoterm): paraffinokból több lépésben történő gyűrűzáródást követő dehidrogénezéssel.

Az eljárás során **izomerizáció** (gyakorlatilag termoneutrális) és **hidrokrakkolódás** (exoterm) is lejátszódhat. A **kokszképződés** mellékreakció, ennek során a nyersanyag kis hányada hidrogénben szegény, nagy molekulatömegű anyaggá alakul át, és lerakódva a katalizátor felületére fokozatosan csökkenti annak az aktivitását. A kokszosodás visszaszorítására a reformálást hidrogén-nyomás alatt végzik, annak ellenére, hogy termodinamikailag a mólszám-növekedéssel járó reakciók esetén kedvezőtlen a nyomás növelése.

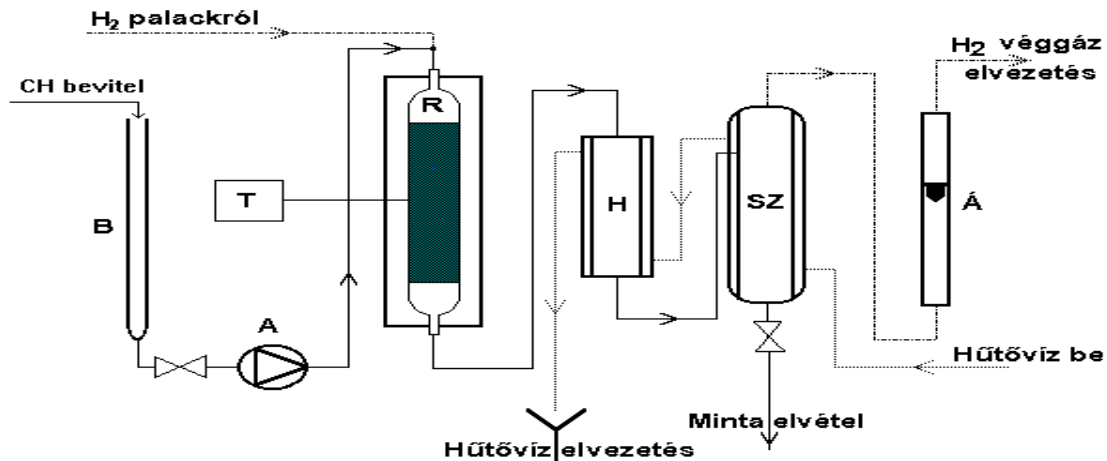
A reformálás során lejátszódó reakciók mechanizmusainak megfelelően **a reformáló katalizátorok bifunkciósok**: kivétel nélkül $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ és /vagy zeolit hordozóból és nemesfém-ből állnak (platina vagy platina-rénium, egyes gyártmányoknál egyéb fémeket is tartalmazhatnak második fémkomponensként).

A reformátum minőségét (termékhozam, aromástartalom, oktánszám) a nyersanyag szénhidrogén-összetételén, forráspont-határain és a katalizátor minőségén kívül az alábbi **üzemi paraméterek** határozzák meg:

- **hőmérséklet**: 470-530 °C (a maximális hőfok elérése után a katalizátort regenerálni kell);
- **nyomás**: 5-40 bar (attól függően, hogy oktánszámnövelés vagy egyedi aromások gyártása-e a cél);
- **hidrogén-szénhidrogén molarány**: csak Pt-t tartalmazó katalizátorok esetén 5-7, kétfémes (Pt-Re) katalizátorok esetén pedig 3-5 közötti érték;
- **térsebesség**: minél erélyesebb átalakítást akarunk elérni, annál kisebb (általában 2-2,8 kg/kg h);
- **a katalizátor mennyiségi aránya az egyes reaktorokban**:
 3 reaktor esetén → 1: 2: 6.....1: 2: 8
 4 reaktor esetén → 1: 1: 2: 8.....1: 1: 2: 10.

III. Mérési feladat

A ciklohexán (CH) katalitikus dehidrogénezését R134 jelű, UOP gyártmányú, bifunkciós reformáló-katalizátoron (Pt 0,35 m/m% - Re 0,35 m/m%/ γ Al₂O₃) végezzük, a **4. ábrán** látható, atmoszférikus nyomáson működő kísérleti berendezésben.



4. ábra A kísérleti berendezés vázlatos rajza

Jelmagyarázat:

- B: ciklohexán-adagoló bűretta
- A: adagoló szivattyú
- T: hőfokleolvasó és szabályzó készülék
- R: reaktor
- H: kondenzátor
- Sz: szeparátor
- Á: a hidrogén mennyiségét mérő rotaméter

A ciklohexán→benzol átalakítást

- **különböző hőmérsékleten**, a reaktort azonos névleges betáplálás (120 cm³/h ciklohexán térfogati sebesség) mellett pl. 250 °C, 300 °C és 350 °C-on üzemeltetve mérjük a termékben lévő át nem alakult ciklohexán mennyiségét, illetve
- **különböző tartózkodási idővel** (a reaktort 300°C-on üzemeltetve, pl. 30, 60 és 120 cm³/h névleges ciklohexán térfogatáramok beállítása esetén vizsgáljuk az egyes kísérletek során elérhető konverziót

valósíthatjuk meg. Az aktuálisan beállítandó paramétereket a gyakorlatvezető meghatározza.

A reaktor adott hőmérsékletre való felfűtése hidrogén-áramban történik. A szükséges hidrogén mennyiségét **rotaméter** segítségével állítjuk be. Az előírt hőmérséklet elérése után kezdjük meg a ciklohexán adagolását a bürettából egy perisztaltikus adagolószivattyú segítségével, és beállítjuk a szükséges szénhidrogén-térfogatáramot. A ciklohexán a hidrogénnel együtt, felül lép be a reaktorba, ahol az adott hőmérsékleten gőzzé alakul. A reaktor tulajdonképpen egy szigetelt, szabályozott fűtésű, függőleges átáramlási irányú töltött oszlop, **20 cm³** ($\epsilon=0,51$ hézagtérfogatú) R134 jelű üzemi reformáló **katalizátorral** töltve. A reaktorból távozó reakcióelegy egy fémből készült vizes kondenzátoron át jut a vízhűtésű szeparátorba. A szeparátor tetején távozó hidrogén+könnyű szénhidrogén térfogatáramát ugyancsak rotaméterrel mérjük meg, majd az elszívófülke kéményébe vezetjük. A szeparátor alján összegyűlő, ciklohexán-benzol összetételű termékből vett mintát gázkromatográffal elemezzük.

Paraméter módosítás alkalmával az új kísérleti körülmények beállítását követő kb. 15 perc eltelte után a szeparátort leürítve kezdjük meg az új mintagyűjtést.

A **minták elemzése**i gázkromatográffal történnek, lángionizációs detektort (FID) használva. A ciklohexán-benzol szétválasztását argon vivőgázzal, hőmérsékletprogramozott körülmények között, kapilláris kolonnán végezzük. Feljegyzendő a befecskendezett minta térfogata és a detektor, ill. az injektor hőmérséklete.

IV. Számítási feladatok

a.) Az egyensúlyi állandó kiszámításához kapcsolódó elméleti megfontolások, számítások

A termodinamikában az **állandó nyomáson** lejátszódó kémiai reakció során felszabaduló vagy elnyelődő hőt a folyamat **entalpiaváltozásának** nevezik. A kiindulási anyagok és a végtermékek anyagi minőségüktől és a termodinamikai állapotjelzőktől függő egyedi entalpiával rendelkeznek. Mivel az entalpia állapotfüggvény, a folyamat befejeződése után felszabaduló vagy elnyelődő hő megfelel a végállapot és a kiindulási állapot közötti entalpiakülönbségnek függetlenül attól, hogy a végállapot milyen közbülső reakcióutakon át valósult meg. Ezt a termokémiai számítások alapjául szolgáló törvényt **Hess-tételnek** nevezzük,

$$\Delta H = \sum H_{\text{termékek}} - \sum H_{\text{kiindulásianyagok}}$$

amely szerint egy folyamat entalpiaváltozása kiszámítható, ha a termékek egyedi entalpiáinak összegéből kivonjuk a kiindulási anyagok entalpiáinak összegét.

Az **exoterm** kémiai reakciók entalpiaváltozása **negatív** előjelű, a **pozitív** előjelű entalpiaváltozással végbemenő reakciókat pedig **endotermnek** nevezzük. Az **elemek standard** (az elem legstabilabb formája 298 K-on, 101 325 Pa nyomáson) **entalpiája 0!**

A hő az egyetlen olyan energia, amely izoterm körülmények között nem alakítható veszteség nélkül más energiafajtvá. A „veszteség” az izoterm körülmények fenntartásához szükséges. Ez azt jelenti, hogy **az entalpia két részre bontható:**

- egy korlátozás nélkül szabadon átalakítható (ez a max. hasznosítható munka), és
- az izoterm körülmények fenntartásához szükséges, át nem alakítható részre.

Az entalpia **szabadon átalakítható** részét **Gibbs-féle szabadentalpiának (G)** nevezzük, felfedezője után.

Entalpia = szabadentalpia + át nem alakítható rész

Az **át nem alakítható rész** a hőmérséklet és a rendszer entrópiájának (entrópia a rendszer rendezetlenségének a mértéke) szorzataként adható meg ($TS_{rendszer}$), így az előbbi összefüggést átrendezve a

$$G = H - TS_{rendszer}$$

illetve változásra

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S_{rendszer}$$

alakban adható meg a szabadentalpia ill. annak a változása. A szabadentalpia ugyancsak **állapotfüggvény**, így egy kémiai reakció szabadentalpia-változásának számítása az entalpiához hasonlóan, a Hess-tétel alapján történik.

Miután az **entrópia is állapotfüggvény**, így Hess tételét alkalmazva bármely kémiai reakció **entrópia-változása** is kiszámítható, az alábbiak szerint:

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ_{termékek} - \sum S^\circ_{kiindulásianyagok}$$

ΔS° = a reakció standard entrópia-változása, $\sum S^\circ_{termékek} = \sum n_{termék} \cdot S^\circ_{termék}$ a reakciótermékek standard moláris entrópiáinak összege a megfelelő mólszámokkal szorozva,

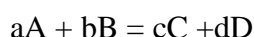
$$\sum S^\circ_{kiindulási anyag} = \sum n_{kiindulási anyag} \cdot S^\circ_{kiindulási anyag}$$

a kiindulási anyagokra vonatkozó előbbi értékek.

Önként végbemenő folyamatoknál az univerzum entrópiája minden esetben nő (a TD II. főtétele), azaz értéke pozitív, ebből következően viszont a **szabadentalpia** csak **negatív** értékű lehet. $\Delta G = 0$ esetben a folyamat egyensúlyban van, ha $\Delta G > 0$, a folyamat az adott irányba nem játszódik le önként.

Az egyensúlyi állandó

Egyensúlyi állapotba jutó reakciókat a kémiai egyensúlyi állandóval jellemezzük. Az alábbi



általános reakció esetén adott hőmérsékleten a következő viszonynak kell állandónak lennie:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

A **K** állandót nevezzük a reakció **egyensúlyi állandójának**. Ha az egyensúlyban lévő rendszer bármely komponensének koncentrációja megváltozik, a többi komponens koncentrációjának is változnia kell, hogy K értéke változatlan maradjon. Az egyensúlyi állandó számításánál a **számlálóba mindig a keletkező termékek egyensúlyi koncentrációinak szorzata kerül**, a reakcióegyenlet szerinti **szttöchiometriai együtthatóknak megfelelő hatványra emelve** azokat, és elosztjuk a **kiindulási anyagok szttöchiometriai együtthatóinak megfelelő hatványra emelt** egyensúlyi koncentrációinak szorzatával.

A szabadentalpia és az egyensúlyi állandó kapcsolata

Ahogy láttuk, a standard szabadentalpia-változás egy teljesen végbemenő reakciónál ΔG° . Ha a reakció nem játszódik le teljesen, ΔG a standard szabadentalpia-változás, a kettő közötti kapcsolatot a

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

összefüggés adja meg. **R** a gázállandó, **T** a hőmérséklet, **Q** pedig az ún. **reakcióhányados**, melynek számítása megegyezik az egyensúlyi állandó számításával, csak az egyensúlyi koncentrációk helyett tetszőleges koncentrációk szerepelhetnek benne.

Egyensúly esetén $Q = K$ és $\Delta G = 0$, azaz

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

ebből adódóan:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K$$

ahol: ΔG° = a reakció standard moláris szabadentalpia változása

K = a reakció egyensúlyi állandója

R = az egyetemes gázállandó (0,082 (dm³,bar)/(mol,K))

T = a hőmérséklet, K

A fenti egyenletet a gyakorlatban használhatjuk a **standard körülményektől eltérő hőmérsékleteken** is, amikor ΔG° helyett ΔG°_T -vel (a reakció szabadentalpia változása T hőmérsékleten) számolunk, a fajhő-függvények bevezetésével pl. az **Ulich-II. közelítés szerint:**

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ + \Delta c_p \left(T - 298 - T \ln \frac{T}{298} \right)$$

(ahol c_p az állandó nyomáson vett fajhő)

és miután $\Delta G^\circ = - RT \ln K$, **$\ln K_T$ számolható**, ha a fenti egyenletet végigosztjuk (-RT)-vel, aminek eredményeként:

$$\ln K_T = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} + \frac{\Delta c_m}{R} \left(\frac{298}{T} + \ln \frac{T}{298} - 1 \right)$$

A termodinamikai számításokhoz szükséges adatok a vonatkozó irodalmakban, táblázatos formában rendelkezésre állnak.

A ciklohexán → benzol átalakulással kapcsolatos számításokhoz szükséges termodinamikai- és egyéb adatok értékeit tartalmazza a következő táblázat:

	Vegyület		
	Ciklohexán	Benzol	Hidrogén
ΔH° , kJ/mol*	-123,14	82,93	0
ΔS° , J/K,mol*	299,57	269,20	130,59
C°_p , J/mol,K*	106,27	81,67	28,84
Móltömeg	84	78	2
Sűrűség, g/cm ³	0,778	-	0,084

* **Forrás:** Rossini: Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds

b.) Az elméleti egyensúlyi konverzió (w) kiszámítása

A gyakorlat során vizsgált **alapreakció** a **ciklohexán \Rightarrow benzol + 3H₂**

Erre a reakcióra (tisztá ciklohexánból kiindulva) felírhatók az alábbi móláram változások, feltételezve, hogy 1 mól ciklohexánból indulunk ki, és az átalakulás (konverzió) mértékét **w**-vel jelöljük:

Móláramok	CH	\Rightarrow	B	+	3H ₂
kiinduláskor (mol/h)	1		0		a
egyensúlyban (mol/h)	1-w		w		a+3w
egyensúlyi móltörtek	$\frac{1-w}{1+a+3w}$		$\frac{w}{1+a+3w}$		$\frac{a+3w}{1+a+3w}$

Előzőek alapján a reakció **egyensúlyi állandója**:

$$K_{elm.} = \frac{[B][H_2]^3}{[CH]} = \frac{w}{1-w} \left[\frac{a+3w}{1+a+3w} \right]^3$$

Ehhez ki kell számítani "a" értékét, amely minden kísérletnél különböző, a ciklohexán móláramától függően (ne felejtjük el, hogy valamennyi kísérlet 2 dm³/h, **levegős** rotaméteren mért H₂-térfogatárammal indul!). A számoláshoz szükséges adatok:

$$\rho_{lev.,15^\circ C} = 1,225 \text{ g/dm}^3$$

$$\rho_{H_2,15^\circ C} = 0,084 \text{ g/dm}^3$$

A hidrogén-móláram az általános gáztörvény alapján kiszámítható. Feltétlenül vegyük figyelembe, hogy "a" értéke **1 mol ciklohexánra vonatkozik!**

Az egyensúlyi állandóra a fentiek szerint kapott összefüggésből az egyensúlyi konverzió 0-ra rendezett, negyedfokú egyenletként kiszámítható ($0 < w < 1$). **A negyedfokú egyenletet a gyakorlati leírathoz mellékelt excel-tábla megoldja.**

c.) A gyakorlati konverzió és a reakcióhányados számítása:

Feltétel: az átalakulás során a ciklohexánból csak benzol lesz.

Számolás: miután a kromatográfiai eredményeket m/m%-ban kapjuk meg (FID-detektor!), ezeket az értékeket át kell számítani mol%-okra. Az így kiszámított benzol-mennyiség lesz a "**gyakorlati konverzió**". Ennek ismeretében egyszerűen kiszámíthatjuk a **reakcióhányadost**, hasonlóan az elméleti egyensúlyi állandóhoz, csak az egyensúlyi koncentrációk helyett a mért értékeket helyettesítjük be.

d.) A névleges tartózkodási idő (τ) számolása:

A katalizátor hézagterefogatának ismeretében ($\epsilon = 0,51$) számítani tudjuk a **hatásos katalizátor térfogatot**:

$$V_{\text{hatásos}} = V_{\text{katalizátor}} \cdot \epsilon [\text{cm}^3]$$

A névleges tartózkodási idő ezen adat ismeretében:

$$\tau = \frac{V_{\text{hatásos}}}{\bar{W}} [\text{h vagy s}]$$

ahol: \bar{W} = a reaktorba be- ill. kimenő móláramok számtani közepéből számolható átlagos térfogati sebesség

e.) A térsebesség (s) számítása:

$$s = \frac{1}{\tau} \left[\frac{1}{h} \text{ vagy } \frac{1}{s} \right]$$

V. A mérésorozat értékelése

Az állandó térsebességű ciklohexán-átalakítás hőmérsékletének vagy állandó hőmérsékleten a ciklohexán adagolás térsebességének a függvényében ábrázoljuk a konverzió változását.

Ellenőrzés: írásbeli kiugró a laborgyakorlatok végén.

A jegyzőkönyv tartalma:

- A mérés
 - célja
 - elvi alapjai
 - menete
- Készülékrajz
- Mérési adatok
- Számítási összefüggések és az alkalmazásukhoz szükséges konstansok, ill. adatok
- Eredmények:
 1. az elméleti egyensúlyi állandó és konverzió számítása
 2. a mérési adatok alapján a reakcióhányados, a gyakorlati konverzió,
 3. a tartózkodási idő és a térsebesség kiszámítása
- Értékelés és a kísérletek során elért ciklohexán konverzió ábrázolása az alkalmazott kísérleti paraméterek függvényében.