

Heterogén katalízis és a szénhidrogénipari technológiák Alapelvek

Tungler Antal, emeritus professzor
MTA Energiatudományi Kutatóközpont
BME KKFT 2018

A katalízis jelentősége

A katalizátor világpiac volumene kb. $15-20 \times 10^9$ \$/év

*A katalizátorköltség hozzávetőlegesen 0,1%-a az üzemanyag költségének,
0,22%-a a petrokémiai termékek árának.*

*Ebből becsülhető: az összes katalitikus eljárással elállított termék értéke
közel 3 nagyságrenddel nagyobb.*

*A vegyi anyagok min. **85%-át katalitikus technológiákkal állítják elő.***

Katalízis a szénhidrogéniparban

- **Az üzemanyag piac és a szénhidrogénipar igényei:**

- nagy oktánszámú benzin,
- jó cetánszámú gázolaj,
- aromás tartalom csökkentés,
- kéntartalom csökkentés,
- a kőolaj minél nagyobb feldolgozott hányada,
- oktánszámjavító benzin keverőkomponensek, oxigenátok előállítása.

- **Katalízis válaszai:**

- katalitikus benzin reformálás,
- katalitikus krakkolás,
- katalitikus hidrogénezés, izomerizálás,
- katalitikus kénmentesítés-hidrodeszulfurizálás, „mély” kéntelenítés
- katalitikus hidrokrakkolás,
- MTBE vagy ETBE előállítás savas katalizátorral

Katalízis rövid történeti áttekintése

XIX. század elején sok más jelentős fizikai és kémiai felfedezés mellett megfigyelték, hogy bizonyos anyagok **nyomnyi mennyiségben is meggyorsítják a kémiai átalakulásokat** és közben változatlanul megmaradnak a reakcióelegyben. Faraday bemutatta, hogy a platinaszivacs fenntartja az etanolgőz oxidációját és fehérizzásban marad. Döbereiner felfedezte, hogy a platina előidézheti a hidrogén oxidációját. 1831-ben Phillips szabadalmaztatta a platinát kéndioxid oxidációjára, ami később a kénsavgyártás alapja lett.

A jelenség első tudományos magyarázatát **Berzelius** adta meg 1839-ben:

“ezt az anyagok katalitikus erejének fogom nevezni.....

A katalitikus erő ténylegesen azt jelenti, hogy az anyagok pusztán jelenlétük és nem saját affinitásuk következtében képesek az adott hőmérsékleten szunnyadó affinitásokat feléleszteni.”

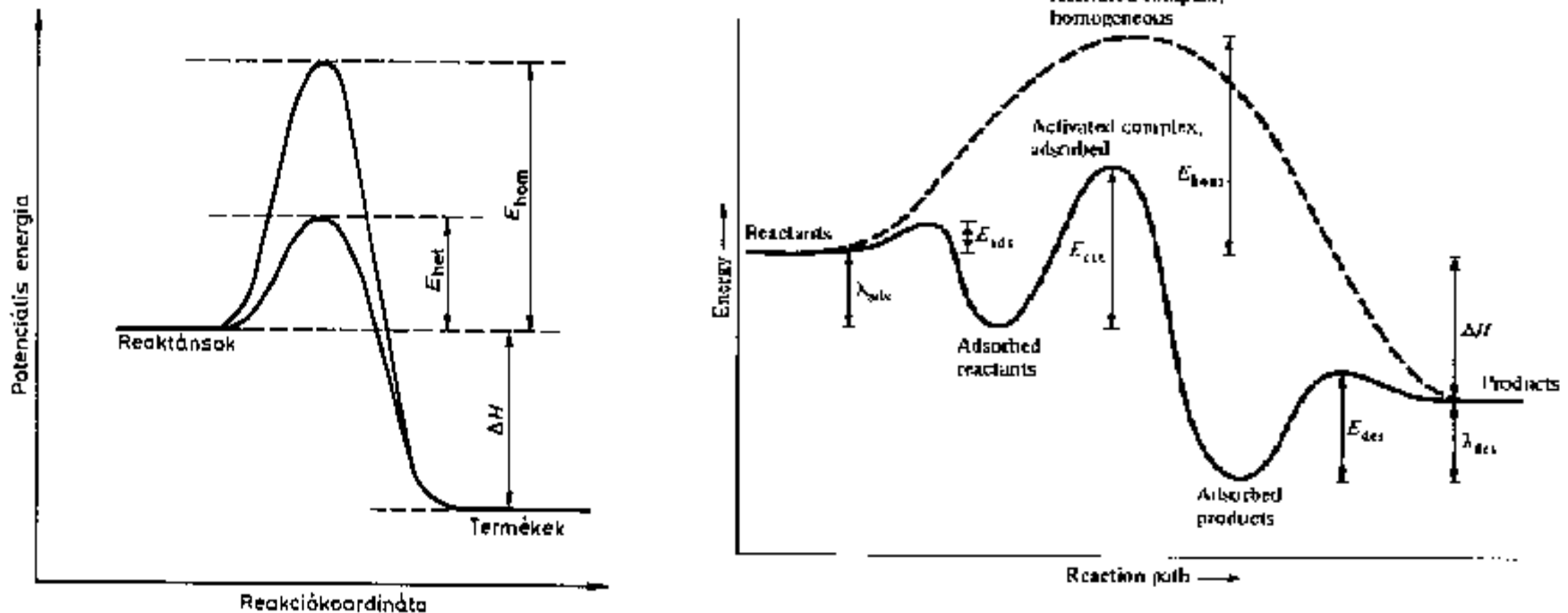
Fontosabb időpontok:

sósav oxidáció, Deacon process	1860
kéndioxid oxidáció	1875
ammónia oxidáció	1902
ammónia szintézis	1905-1913
metanol szintézis	1923
krakkolás, reformálás	1930-1950
Ziegler-Natta etilén polimerizálás	1940-
homogén fémkomplex katalízis ipari alkalmazása, Wacker szintézis, ecetsav előállítás	1950-
gépkocsi kipufogó katalizátorok	1970-
zeolitok alkalmazása	1960-
katalitikus eljárások elterjedése a finomkémiai szintézisekben	1980-
sztereoszelektív katalitikus reakciók	1985-
Nanostruktúrált, „taylor made” katalizátorok	2000-

Katalizátor definíciója

Katalizátor olyan anyag, amely megnöveli valamely kémiai rendszer egyensúlyi helyzetéhez vezető sebességét anélkül, hogy a folyamatban elhasználnódna.

Katalizált és nem katalizált (termikus reakció) energiaprofilja



Katalitikus rendszerek osztályozása

Homogén

Heterogén

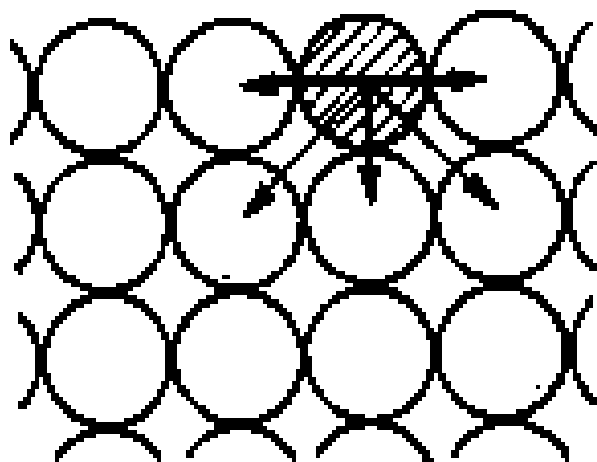
Enzimes

Katalizátor	Reaktáns	Eljárási példa
folyadék	gáz	alkének foszforsavas polimerizációja
szilárd	folyadék	hidrogén-peroxidos oxidációk titániumszilikaliton
szilárd	gáz	ammónia szintézis
szilárd	folyadék és gáz	dinitro-toluol hidrogénezése palládium katalizátorral

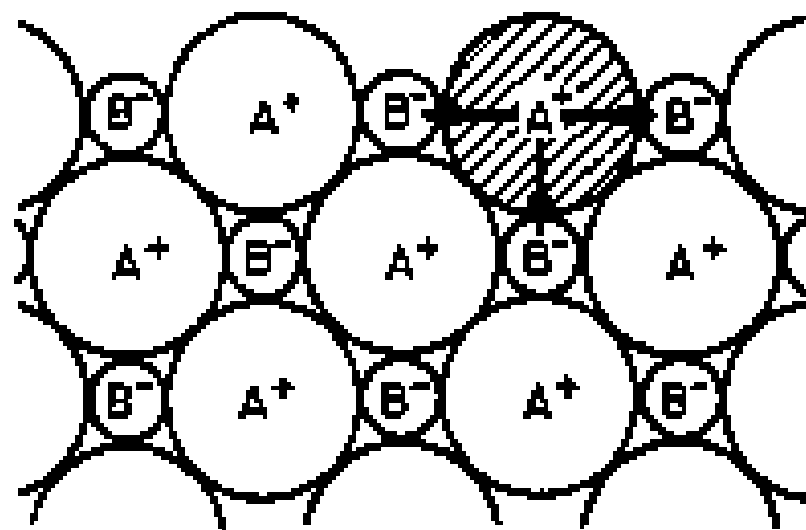
Homogén és heterogén katalízis összehasonlítása

<i>Homogén</i>	Heterogén
<i>Aktív spécieszek egyformák</i>	Aktív helyek eltérőek
<i>Kisebb hőmérséklet</i>	Nagyobb hőmérséklet
<i>Kisebb reakciósebesség</i>	Nagy reakciósebesség
<i>Jó szelektivitás</i>	Nagyobb hőmérsékleten kisebb szelektivitás
<i>Elválasztás nehéz</i>	Elválasztás egyszerű

Az adszorpció hajtóereje



Kovalens szilárd anyag felületi energiájának szemléletes ábrázolása



Ionos szilárd anyag felületi energiájának szemléletes ábrázolása

Fizikai adszorpció és kemisorpció jellemzői

A felületen lévő atomok koordinációs száma kisebb a tömbi fázisban lévőkénél, ezért a felületi atomokra befelé irányuló eredő erő hat. Ennek következtében felületi szabadenergia jön létre, ami a nagyfelületű anyagokon végbemenő adszorpció hajtóereje. Amennyiben a felület atomjai és az adszorbeált molekula atomjai között kémiai kötések jönnek létre, **kemisorpcióról** beszélünk. Ha az adszorbeált réteg és a szilárd felület között van der Waals féle (gyenge elektrosztatikus vagy diszperziós) erők hatnak, akkor **fizikai adszorpcióról** beszélünk. A fizikai adszorpció kevésbé függ a szilárd anyag kémiai tulajdonságaitól. Ezen alapul a felületmérés módszere, ahol a fizikai adszorpció jelenségét használják ki.

Az izotermák a szilárd test felületén adszorbeálódott anyag mennyisége és az anyag gázfázisban megmutatkozó parciális nyomása közötti összefüggést adják meg állandó hőmérsékleten.

Jellemzők	Kemisorpció	Fizikai adszorpció
Adszorpciós entalpia $-\Delta H_{\text{adsz}}$	40-800 kJ/mol	8-20 kJ/mol
Aktiválási energia $E^{\#}$	általában kicsi	nulla
Előfordulás hőmérséklete	$E^{\#}$ -től függ, de általában kicsi, max. hőm. 1000 C° ??	forrásponttól függ, de általában alacsony
Adszorbeált rétegek száma	legfeljebb egy	lehet egynél több is

Fajlagos felület, porozitás

nagy fajlagos felületű (>50 m²/g) anyagok pórusosak

$$S = 2 V_p / r$$

ahol S a belső fajlagos felület, V_p a pórustérfogat, r az átlagos pórusugár. Ez henger alakú pórusokra igaz. Így 2nm-es sugár, 1 cm³/g pórustérfogat esetén a fajlagos felület 1000 m²/g lesz.

Méretük szerint a pórusok három csoportba oszthatók:

makropórusok **$r > 25 \text{ nm}$**

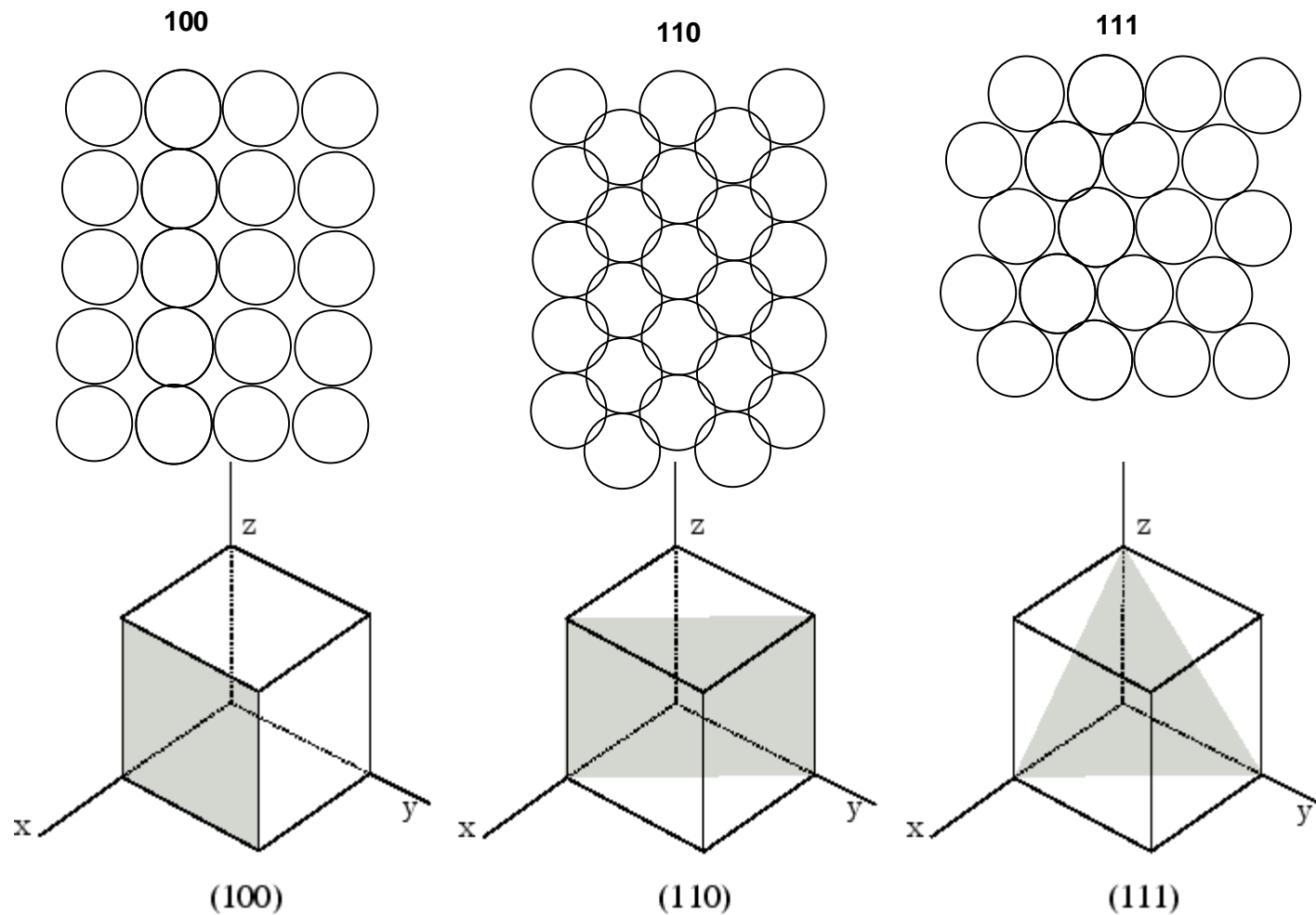
mezopórusok **$25 \text{ nm} > r > 1 \text{ nm}$**

mikropórusok **$1 \text{ nm} > r$**

Fémfelületek

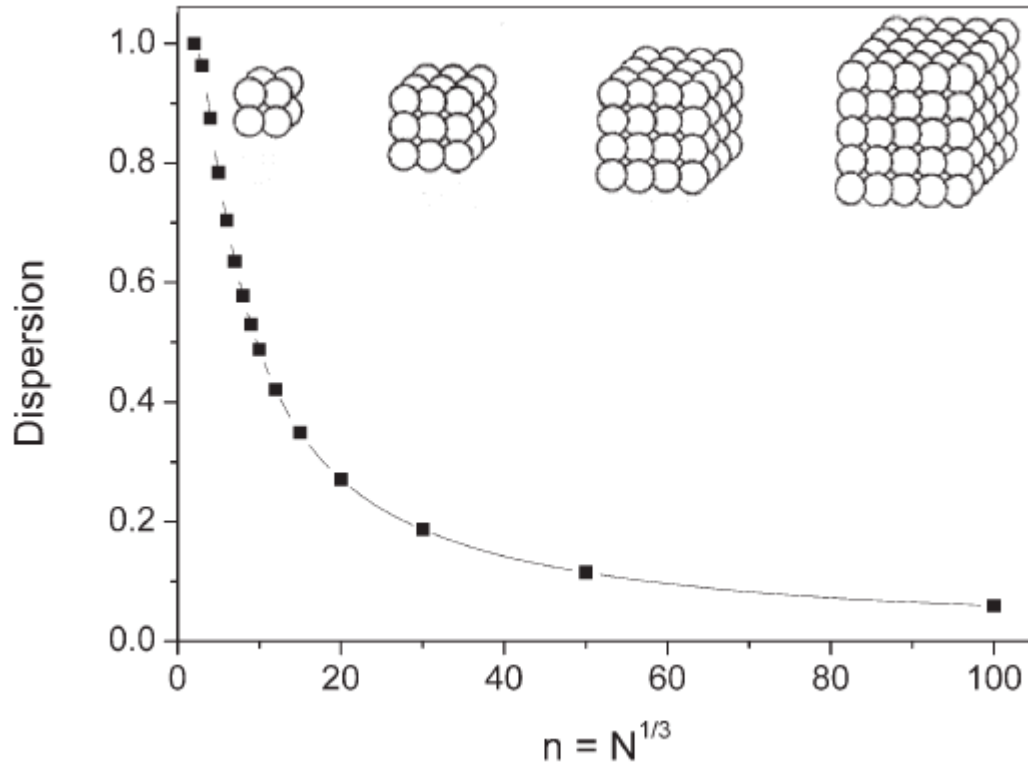
A legtöbb katalitikusan aktív fém laponcentrált köbös kristályszerkezetű, néhány, mint a vas tércentrált köbös.

Az atomok elrendeződése különböző Miller indexű kristálylapokon



Fémkristallitok diszperzitása

$D = \text{felületi atomok száma} / \text{összes atomok száma}$

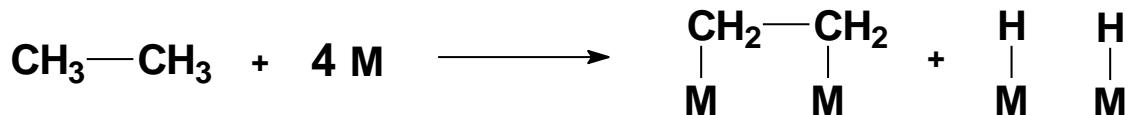
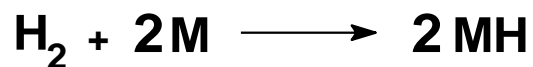


$n = \text{élhossz}$ $N = \text{atomok száma összesen}$

A diszperz anyagokon az él, csúcs atomok mellett a felületen hibahelyek is vannak, változó koordinációs számmal, ezek lehetnek a katalitikus reakciók aktív centrumai.

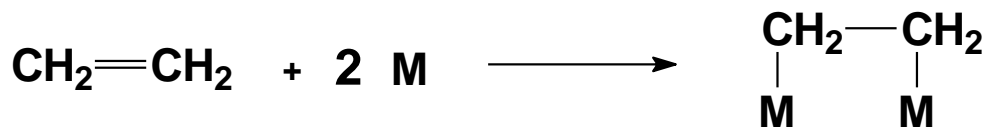
Molekulák adszorbeált állapotai

Disszociatív adszorpció (hidrogén, etán)

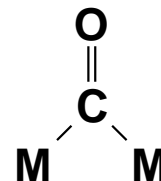


Asszociatív adszorpció

Kemisorpciós kötés létrejöhet a molekula π elektronjai révén.
(etén, szénmonoxid)



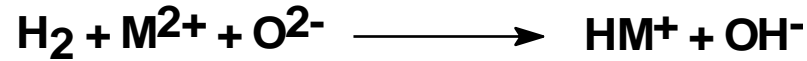
lineáris forma



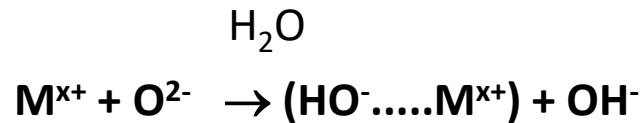
hídforma

Kemisorpció oxidok felületén

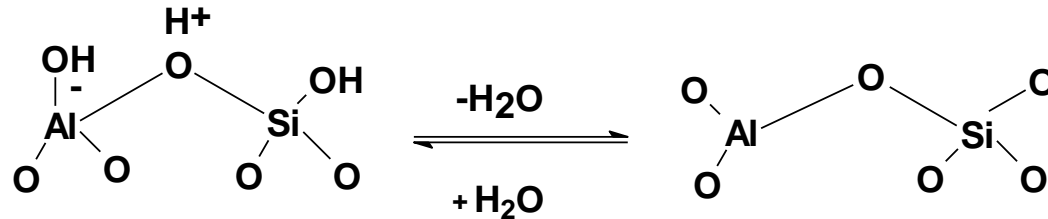
Adszorpció félvezető oxidokon:



Adszorpció szigetelőkön:



Savas felületi helyek:

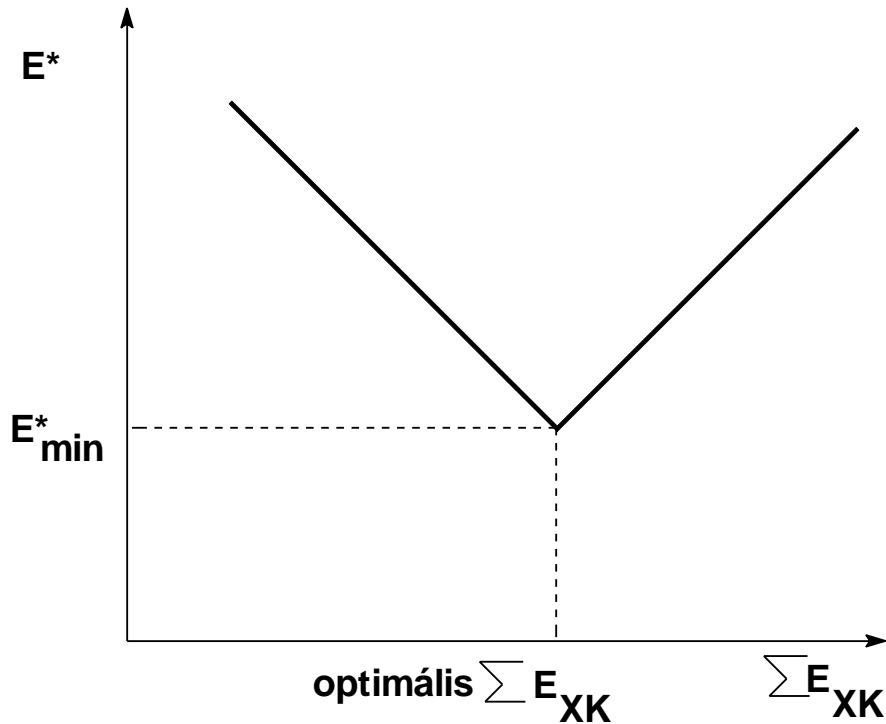


Brönsted savas hely
proton donor

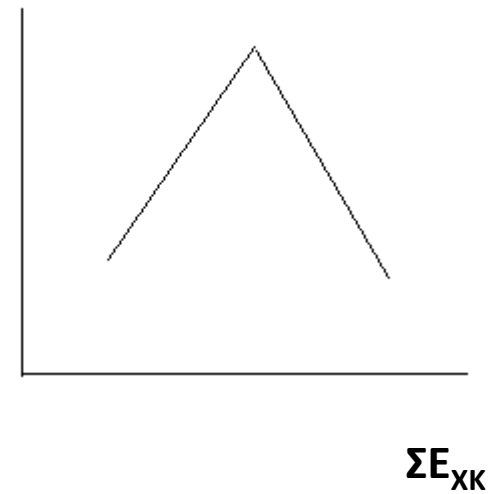
Lewis savas hely
elektron akceptor

Vulkángörbe

az un, geometriai vagy Balandin elmélet alapján



Aktivitás



Az aktiválási energia (aktivitás) a reaktánsok és a katalizátor felületi atomjai közötti kötések energiája összegének függvényében.

Katalizátorok típusai

Osztályozás szempontjai: kémiai összetétel
 fizikai sajátságok
 reakció típusa

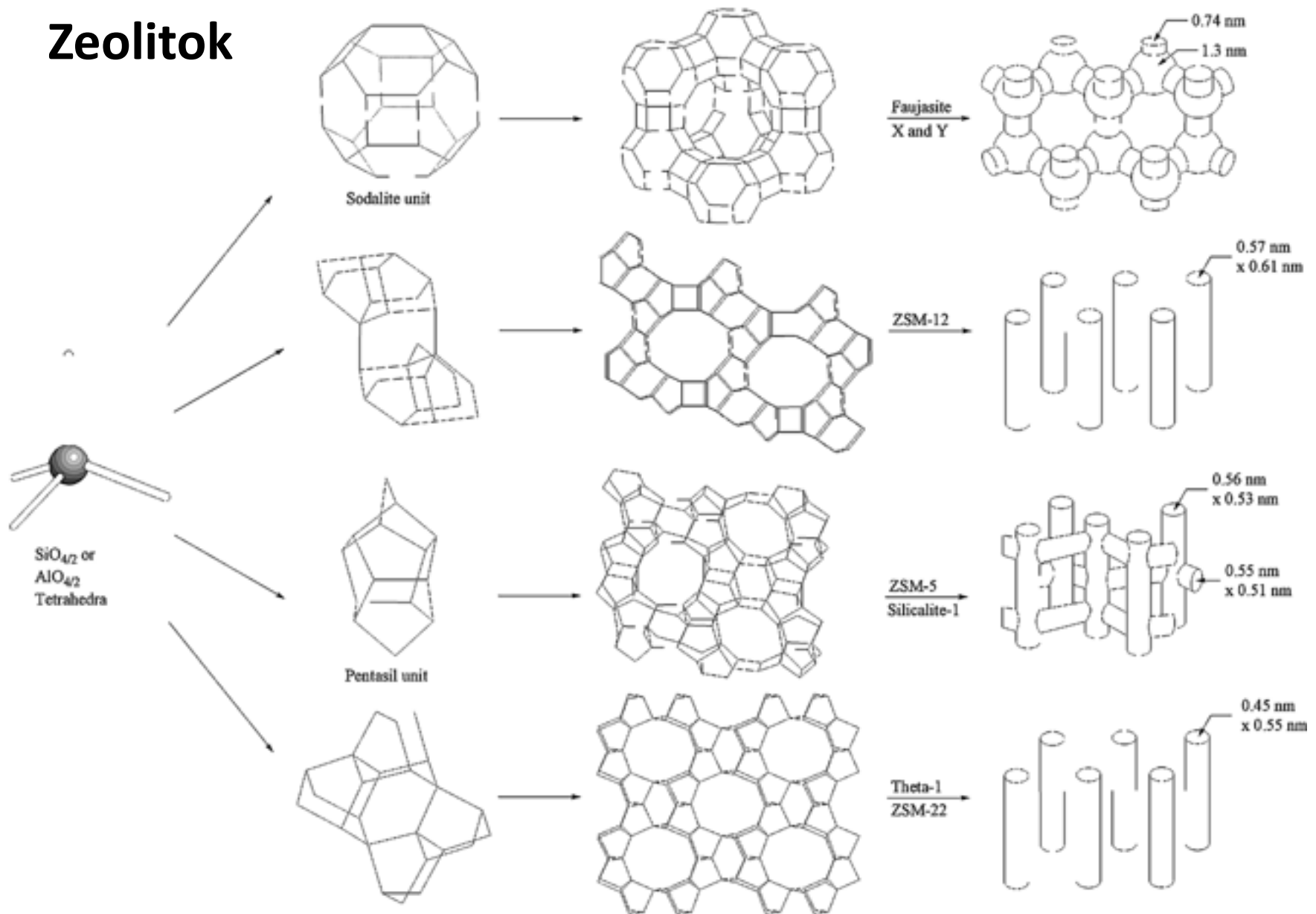
Heterogén katalizátorok osztályozása kémiai összetételük szerint

Fémek		Nem fémek		
nemesfémek	nem nemes fémek	oxidok	szulfidok	foszfátok
Pt, Pd, Rh	Ni, Fe, Co	savas ox.	Ni, Mo, Co	Ca, Ni,
Ru, Ir, Os	Cu, Ag	bázikus ox.		AIPO
		zeolitok		

Heterogén katalizátorok osztályozása reakciók szerint

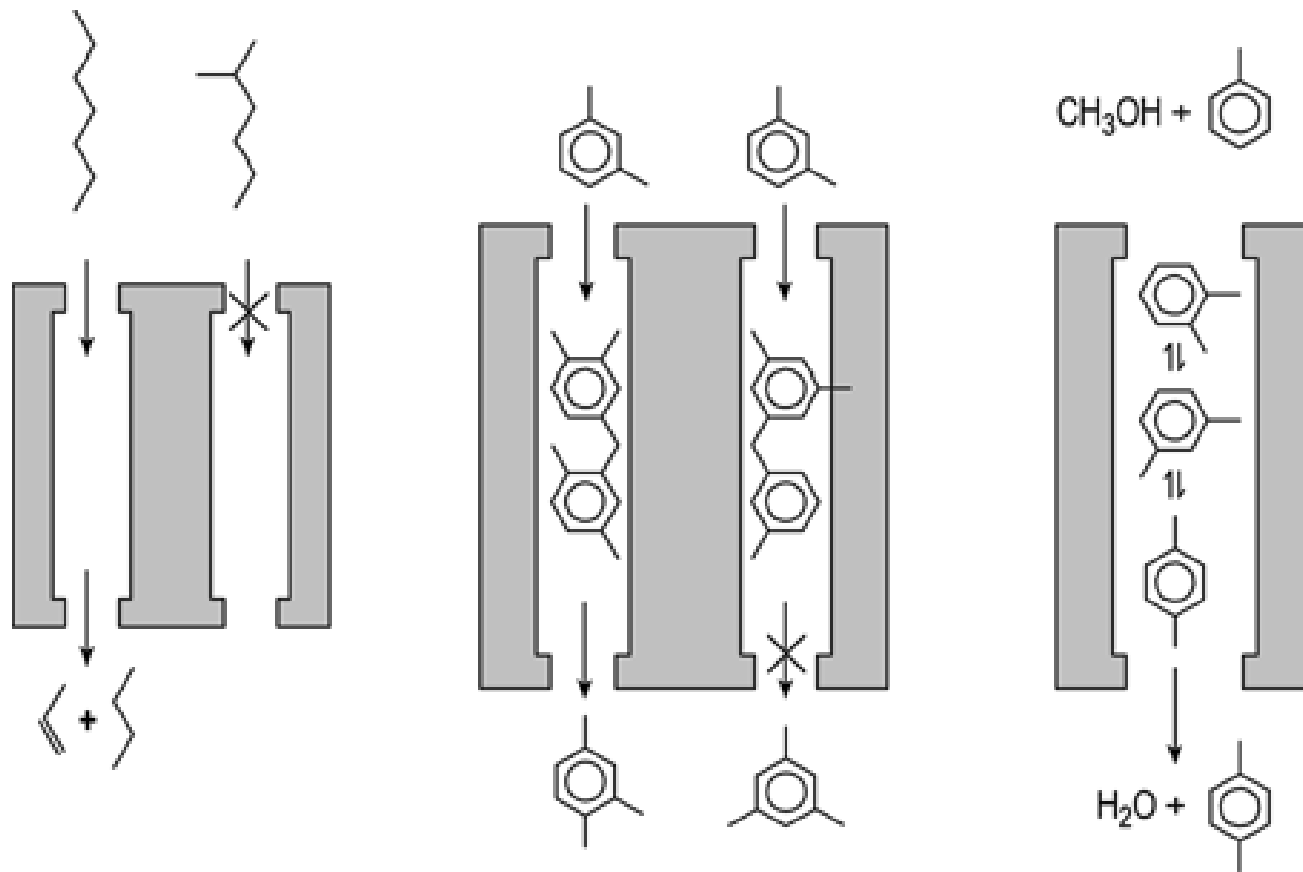
Katalizátorok osztályai	Reakciócsoportok	Példák
1. Fémek (vezetők)	Hidrogénezés (ammóniaszintézis) Dehidrogénezés Hidrogenolízis Oxidáció	Fe, Co, Ni Ru, Rh, Pd Ir, Pt Ag, Cu
2. Fémoxidok és szulfidok (félvezetők)	Oxidáció Redukció Dehidrogénezés Ciklizáció Hidrogénezés Deszulfurizálás Denitrogénezés	V_2O_5 , CuO NiO, ZnO, CoO Cr_2O_3 , MoO_3 WS_2 , MoS_2 Ni_3S_2 , Co_9S_8
3. Szigetelő oxidok és savak	Hidratálás Dehidratálás Izomerizáció Polimerizáció Alkilezés Krackolás	Zeolitok, ioncseréltek $SiO_2-Al_2O_3$ SiO_2-MgO $Al_2O_3 + (Cl \text{ vagy } F)$ Hordozós savak H formájú zeolitok

Zeolitok



A zeolite is a crystalline aluminosilicate with a regular structure of molecular-sized voids and connecting channels, containing aluminum to balance its negative charge with cations and structurally bound water.

Az alakszelektivitás érvényesülése



Zeolitok katalizátorként való alkalmazásánál három fő szempont van:
geometriai-sztérikus **molekulaszűrő** hatás,
anyagtranszport a pórusokban - **alak-szelektivitás**,
felületi aktív centrumok - **savas** helyek.

Mesterséges zeolitok előállítására az un. **hidrotermális kristályosítást** használják.

Katalizátorhordozók

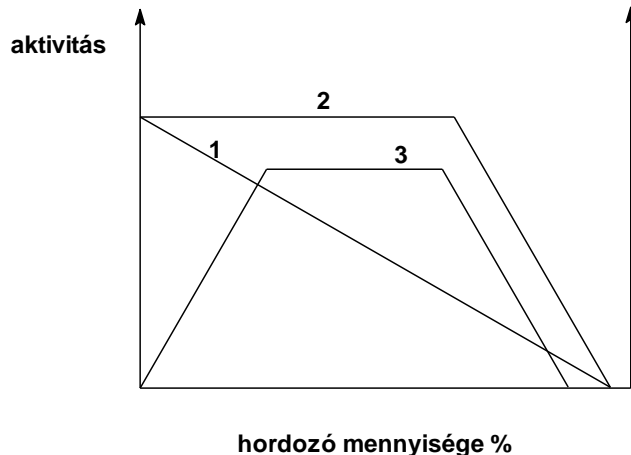
A hordozók az aktív komponens váz- és kötőanyagai. Katalitikus aktivitásuk az adott reakcióban kicsi vagy egyáltalán nincs, mennyiségük az aktív komponensénél lényegesen nagyobb.

A hordozós katalizátorokat impregnálással vagy együttelecsapással készítik.

A hordozó befolyásolhatja az élettartamot, a szelektivitást, a mérgeérzékenységet, stb.

Hordozó hatások:

aktív komponens felületének növelése,
 stabilizáló hatás-megmarad a nagy diszperzitás,
 aktivitás, szelektivitás előnyösen változik
 felületi vegyületek képződése révén,
 mérgeérzékenység csökkenhet,
 kettős promotorként működik.



1 hígítás

2 késleltetett hígítás

3 zsugorodás gátlása

	Természetes	Mesterséges
1 hígítás	kovaföld	szilikagél
2 késleltetett hígítás	Al, Mg hidroszilikátok	Al, Mg, Ti oxidok
3 zsugorodás gátlása	szilikátok zeolit ásványok	Ba-szulfát aktívszén-koromból
	csont-, vér- szén aktiváló eljárásokkal érik el a kívánt hatást	grafit fémek, ötvözetek

Katalizátorok készítése

A katalizátorkészítési eljárásnak sokféle követelménynek kell megfelelnie: -
- aktív, szelektív, hosszú élettartamú katalizátort eredményezzen,
- szerkezeti tényezőket adott értékkel biztosítsa: kristályszerkezet,
krisztallit méret, felület nagyság, porozitás, kölcsönhatás a hordozóval,
- mechanikai, kémiai, termikus stabilitás jó legyen,
- több komponens esetén ezek mindegyikre teljesüljenek.

A kiindulási anyagok tisztasága alapvetően fontos!

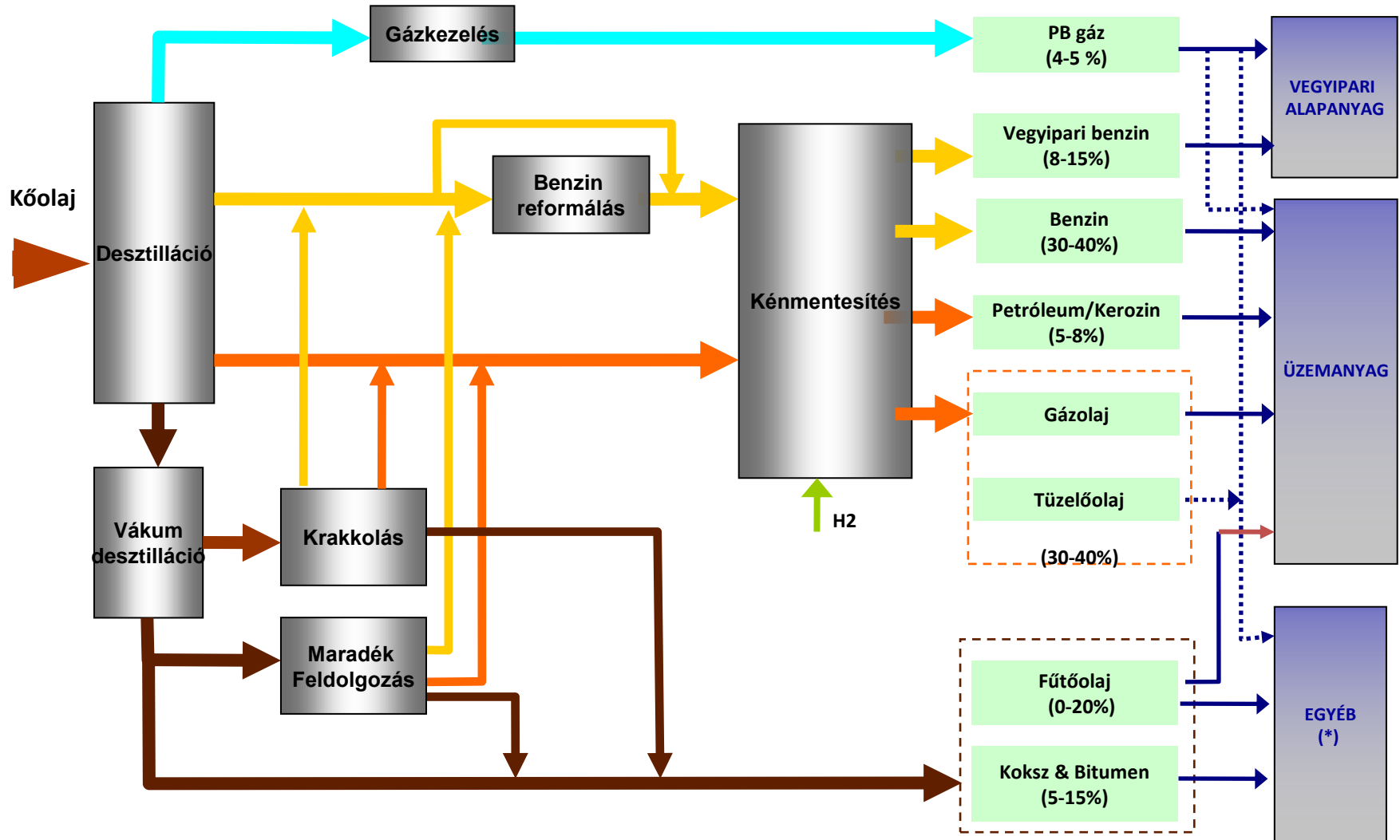
Katalizátor készítési módszerek: kicsapás, gélképzés, impregnálás,
komponensek nedves keverése, termikus bontás, különleges módszerek.

Készítési lépések: **Kicsapás, Hidrotermális átalakítás, Dekantálás, szűrés, centrifugálás, Mosás, Szárítás, Törés, őrlés, Formázás, Kalcinálás, Impregnálás, Keverés, Aktiválás, Speciális műveletek, szulfidálás, pirofórosság megszüntetése (anoxidáció).**

Katalitikus reakció kinetikai jellemzői

- Sebességi mérésnél:
- Koncentrációváltozást mérünk a tartózkodási idő, összetétel, nyomás, hőmérséklet függvényében
- Az észlelt sebességet meghatározó két legfontosabb tényező: a kémiai reakció sebessége a felületen és a reaktánsok illetve a termékek eljutása a felületre vagy el a felületről
- Diffúzió hatását vizsgálándó-a katalizátor aktív anyag tartalmát vagy koncentrációját változtatva mérünk

A modern kőolajfeldolgozás tipikus folyamatábrája

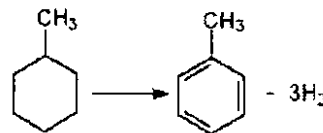


Reformálás - reakcióegyenletek

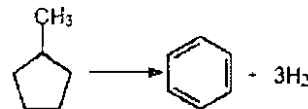
Catalytic Reforming

Several chemical processes occur in reforming:

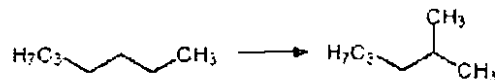
- (i) Dehydrogenation of cyclohexanes to aromatics



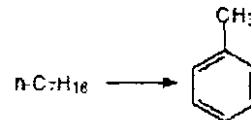
- (ii) Dehydroisomerism of cyclopentanes



- (iii) Isomerism of alkanes



- (iv) Dehydrocyclisation of alkanes



- The improvement in octane number is mainly due to the formation of aromatic hydrocarbons (toluene and benzene have RON > 100). The process doesn't work with straight-run gasoline which has mainly compounds with less than six carbons in a chain. Note that none of these processes need H₂, the H₂ is present to minimise formation of high molecular weight products (coke).

Nem kívánatos reakciók: hidrokrakkolódás!!

- Katalizátorok

- Egyféműs (Pt: 0,4-0,6 %) + Cl⁻
- Kétféműs (Pt: 0,2-0,4 %, Re: 0,15-0,5 %) + Cl⁻
 - (Pt: 0,3-Sn: 0,3 %)
- Többféműs (Pt: 0,15-0,4 %, Re: 0,1-0,3 %, Sn/Ir:0,15-0,5 %) + Cl⁻

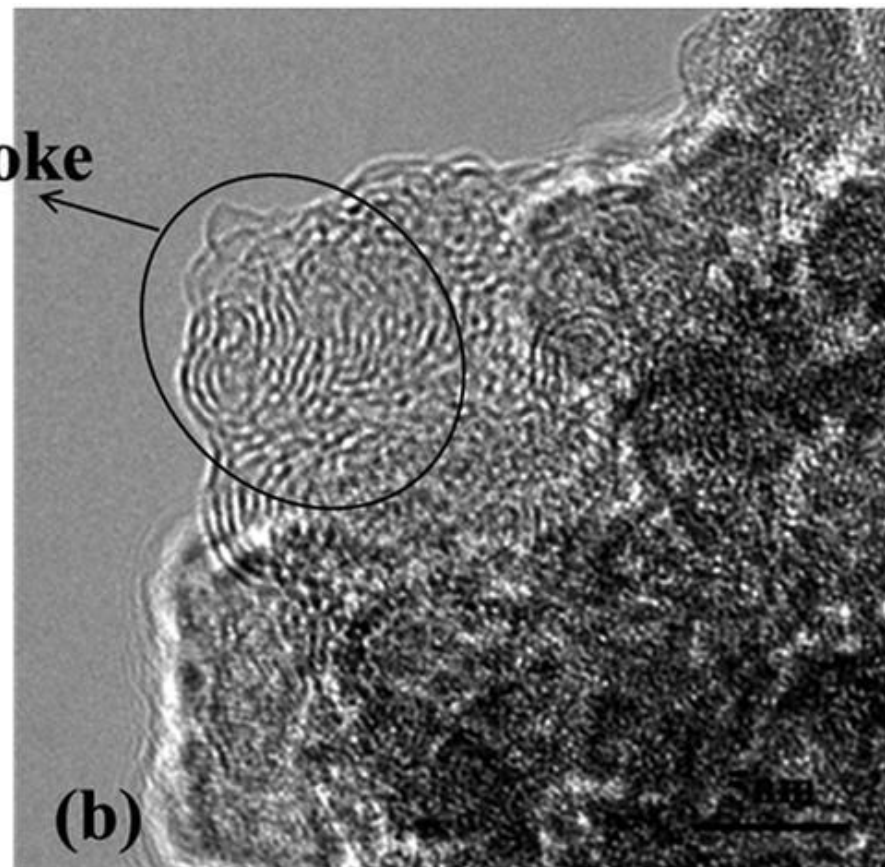
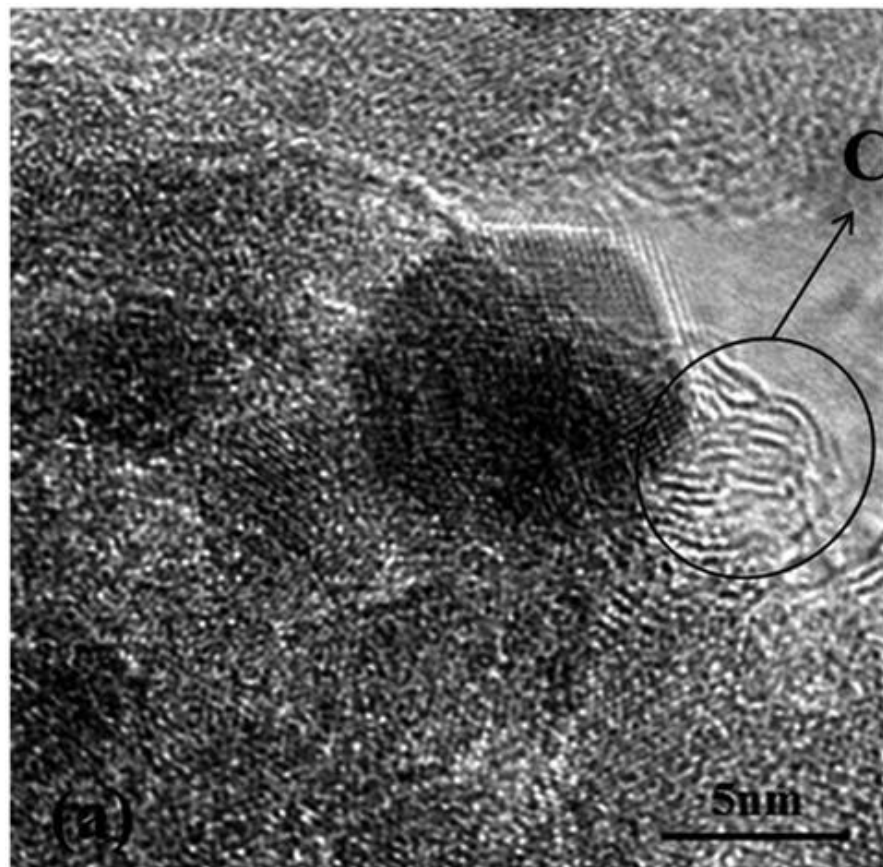
- Paraméterek

- Hőmérséklet 450-550 °C
- Nyomás 45-50 bar (CCR 4-8 bar)
- LHSV (fajlagos betáplálási sebesség) 1,5-2,5 m³/m³*h

A Pt tartalmú katalizátorok

- Bifunkciós: hidrogénező/dehidrogénező és izomerizáló aktivitású
- „Carbonaceous overlayer” szén depozitumok a Pt-án működés közben
- Nagy diszperzitás $>0,5$
- Oxidációs regenerálást elviseli többször is
- Hordozó savasságát Cl tartalmú anyag bevitelével biztosítják
- Un. „eggshell” a fém eloszlás a hordozó szemcséken, külső rétegben van a fém

Carbonaceous overlayer



Reformálás – reformáló üzemek típusai

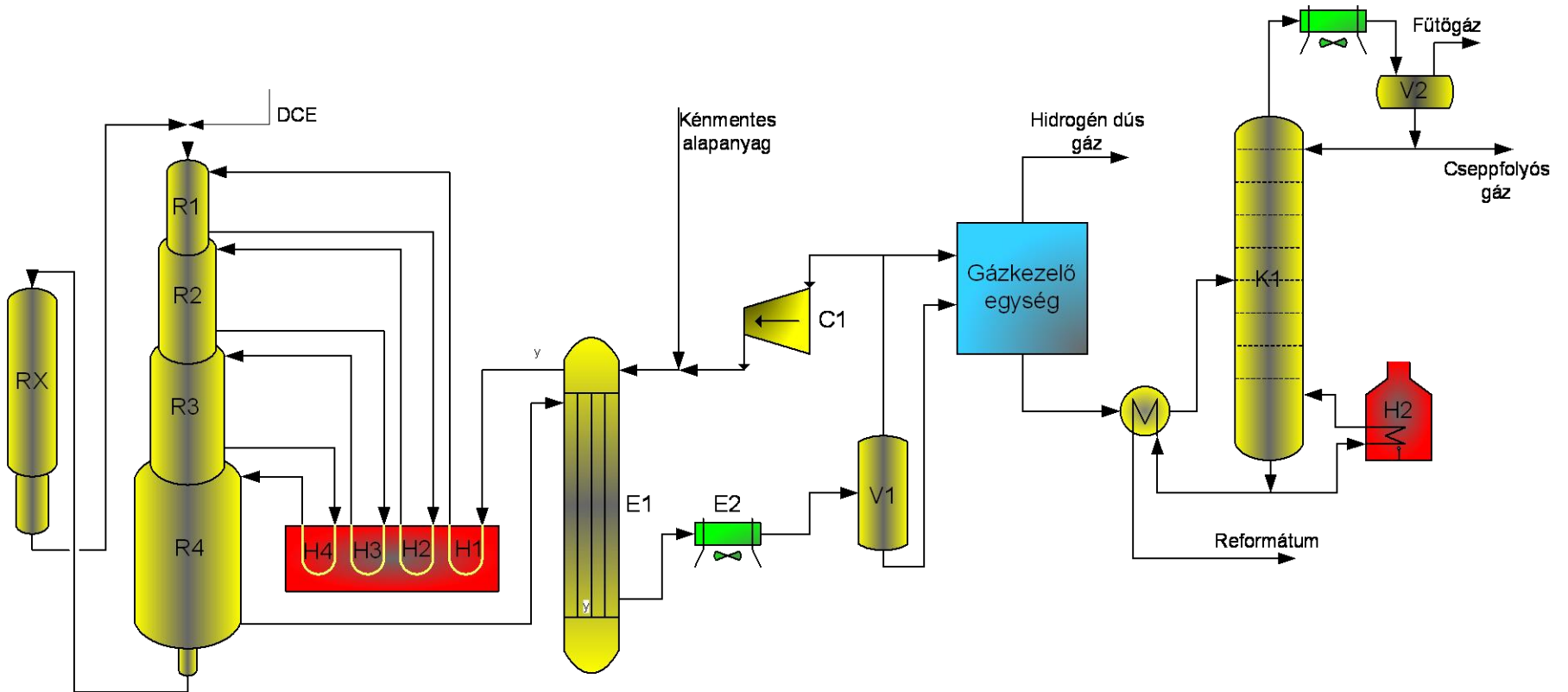
- Semiregeneratív
 - fix ágy
 - nagy nyomás
- Lengő reaktoros
 - fix ágy
 - közepes nyomás
- Folyamatos reformáló
 - mozgó ágy
 - alacsony nyomás
 - folyamatos regenerálás: CCR



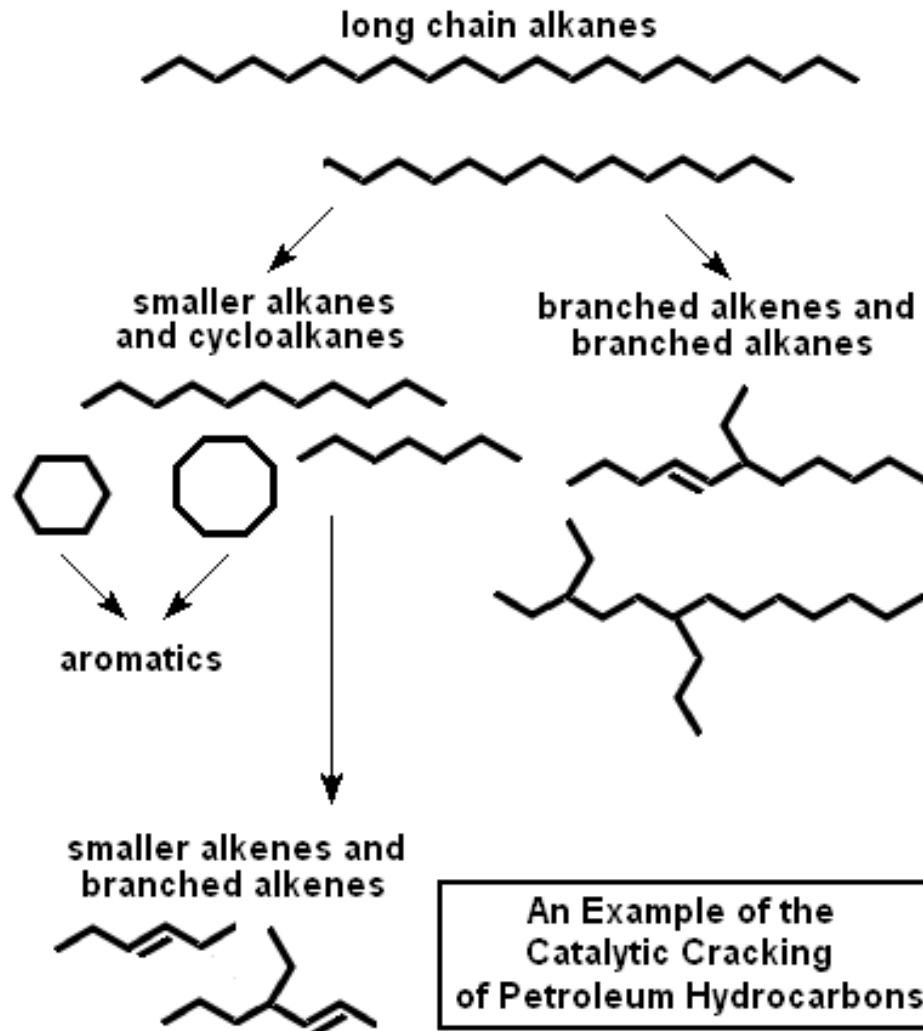
Nyomás **csökken**

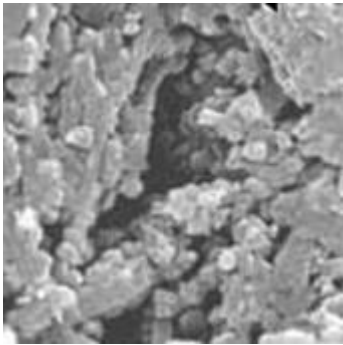
Szigorúság
Aromás tartalom
RON
H2 hozam **növekszik**

UOP CCR Platforming



A krakkolás fontosabb reakciói



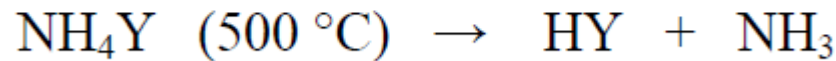
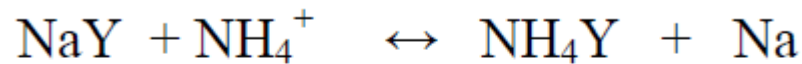
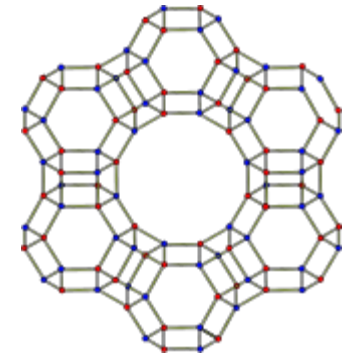
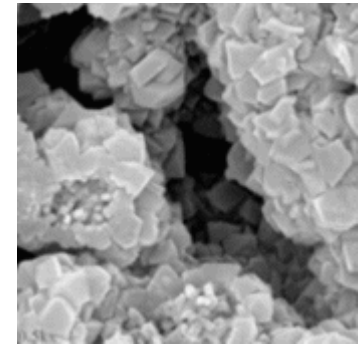
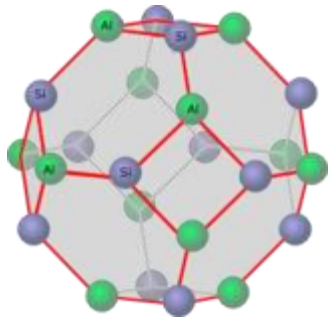


A krakkolás (FCC) katalizátora

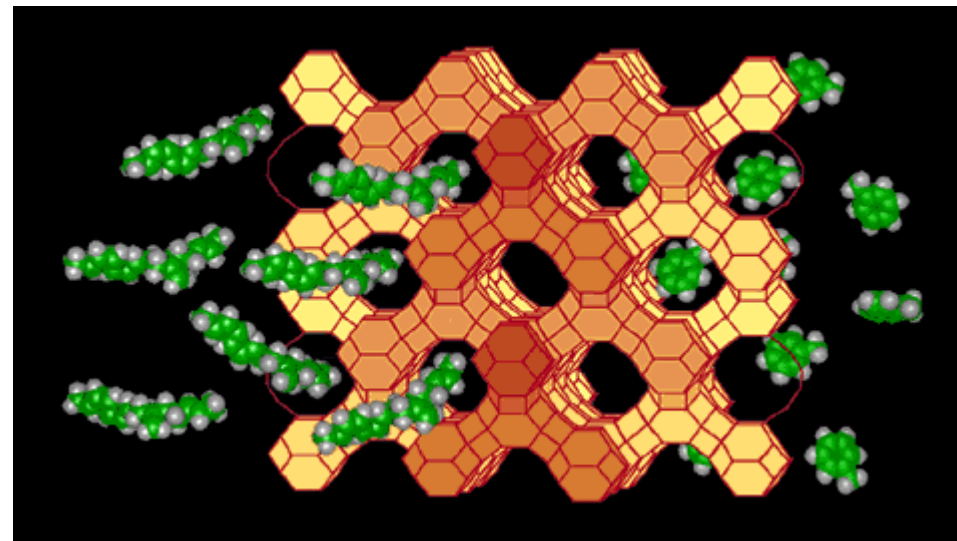
Katalizátor komponensek:

Zeolit HY faujazit illetve UHY ultrastabil Y zeolit H formában

Hidrotermális kezeléssel szekunder mezopórusos szerkezet alakul ki-lehetővé teszi nagyobb molekulák behatolását és krakkolódását



A fluid reakció körülményeit elviselendő, a zeolit makropórusos mátrixba van beépítve, ami rendszerint agyagásvány, megfelelő hőmérsékleten kiégetve.

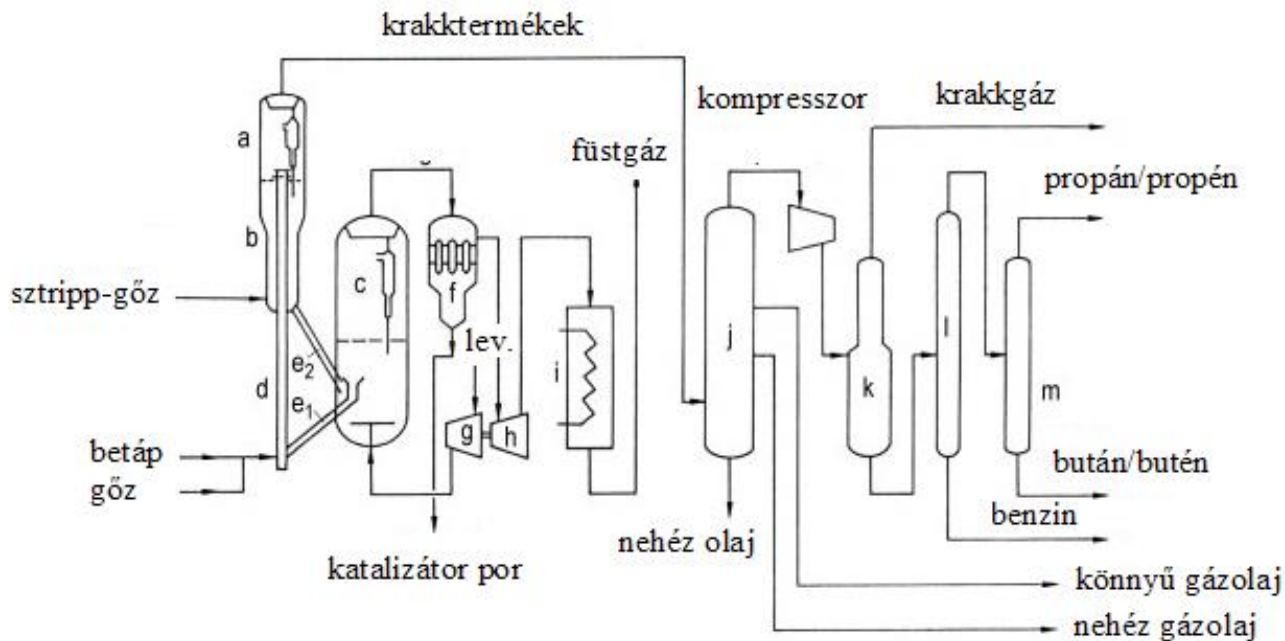


FCC Fluid Katalitikus krakkolás

Feladat: molekulatömeg és forrpont csökkentés

Katalizátor: savas zeolit finomszemcsés alakban

Kialakulás: a II. v.h. motorbenzin, repülőbenzin és műgumi igényének növekedése miatt fejlesztették ki

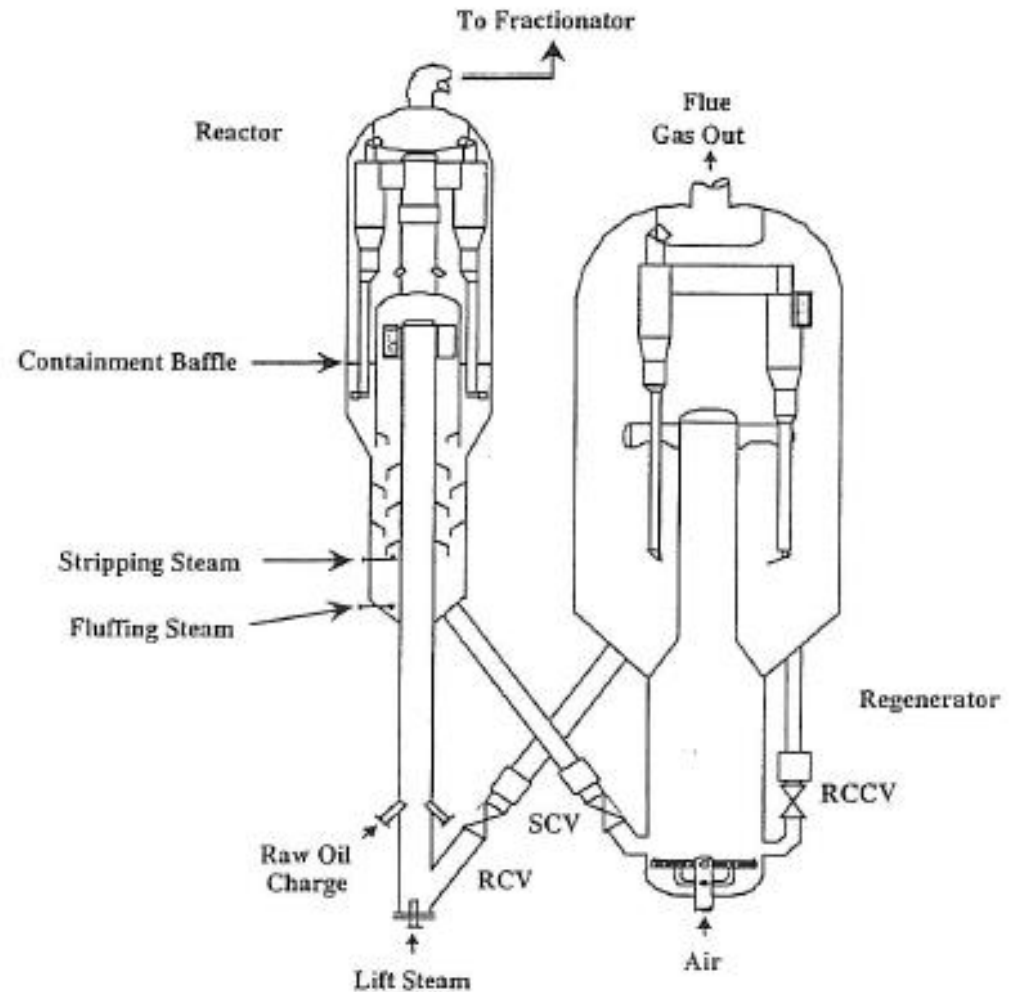


a) reaktor; b) strippelő; c) regenerátor; d) rizer; e1) regenerátor vezetéke; e2) stripper vezetéke; f) ciklon; g) légfúvó; h) füstgáz turbina; i) kazán; j) frakcionáló; k) abszorber; l) debutanizáló; m) depropanizáló.

Dunai Finomító FCC üzem

- Capacity:
4000 t/d
- Catalyst inventory:
~70 t
- Catalyst circulation:
~1200 t/h =
~20 t/min

- Catalyst APS:
~70-90 micron
- Fines:
APS < 20 micron
- Microfines:
APS < 2 micron



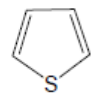
Dunai Finomító FCC üzem



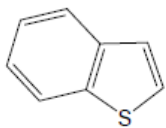
RSH
Thiols (Mercaptanes)

RSR'
Sulfides

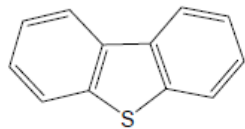
RSSR'
Disulfides



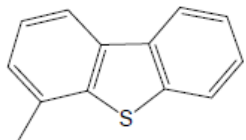
Thiophene



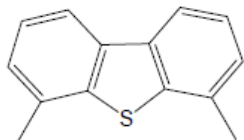
Benzothiophene



Dibenzothiophene



4-Methyldibenzothiophene

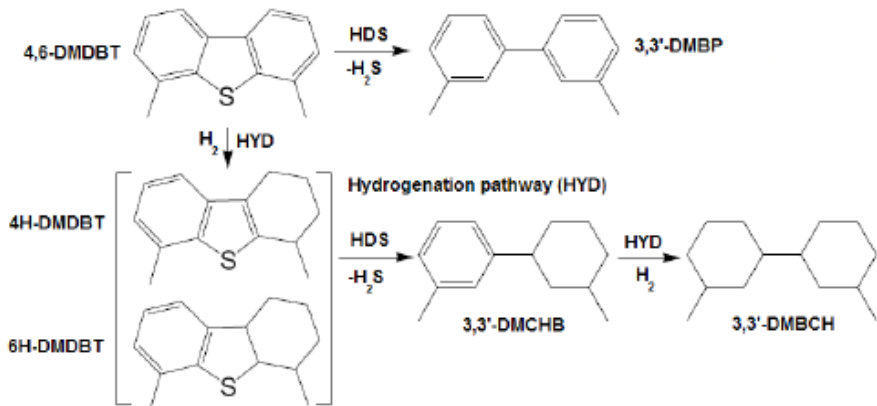


4,6-Dimethyldibenzothiophene

Feladat: kéntartalom csökkentése

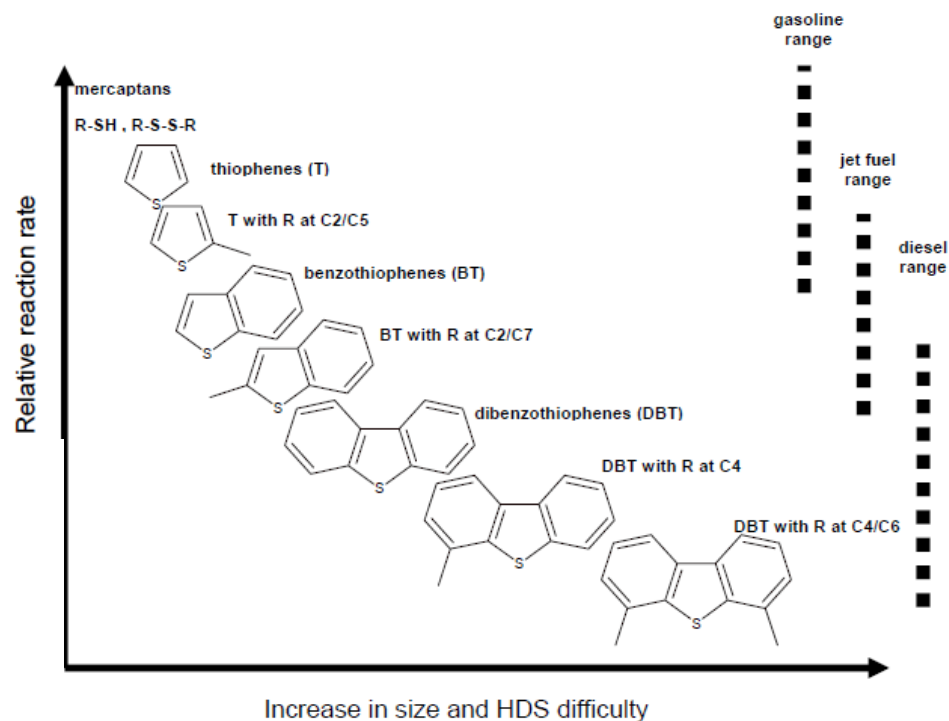
Katalizátor: Mo, Co, Ni szulfid

Kialakulás: a személy és teherszállítás széleskörű elterjedése által okozott savas esők csökkentése, a gépjárművek és a környezet védelme céljából fejlesztették ki a '70-es évektől



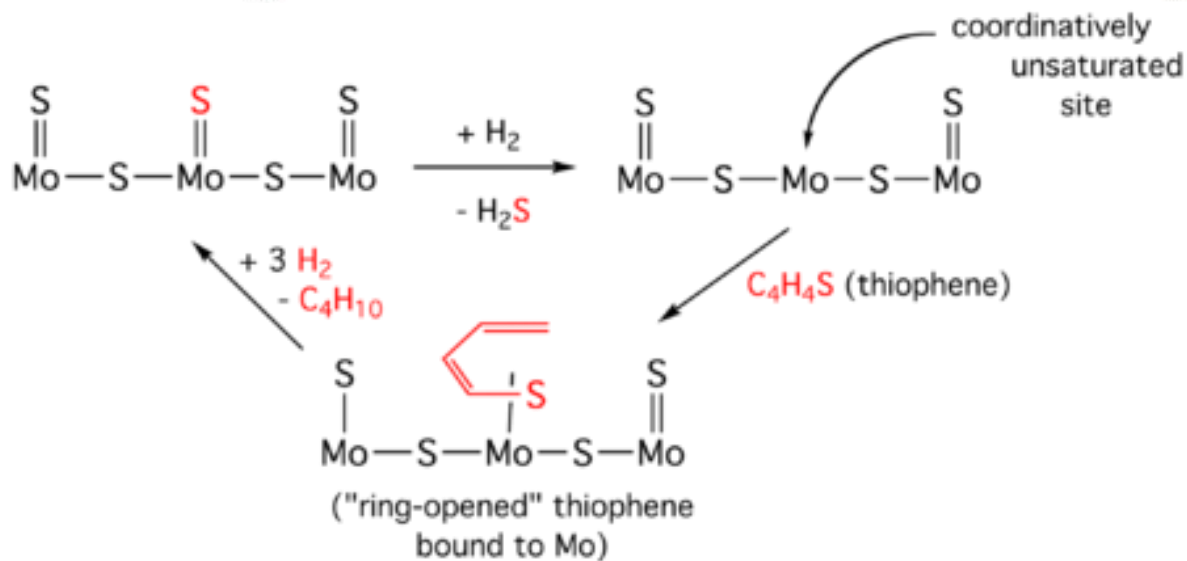
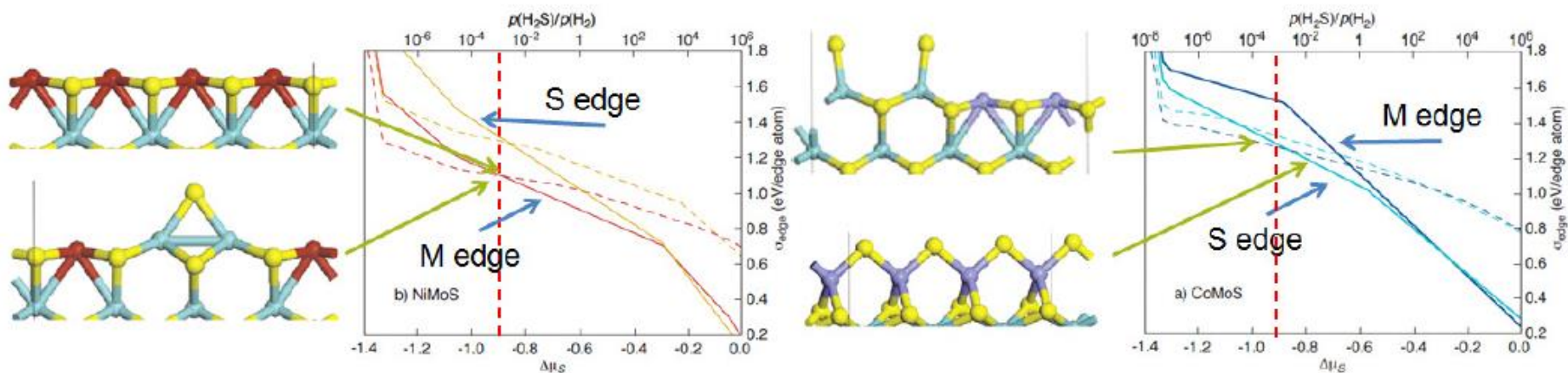
HDS-hidrogénező kéntelenítési reakciók

HDS

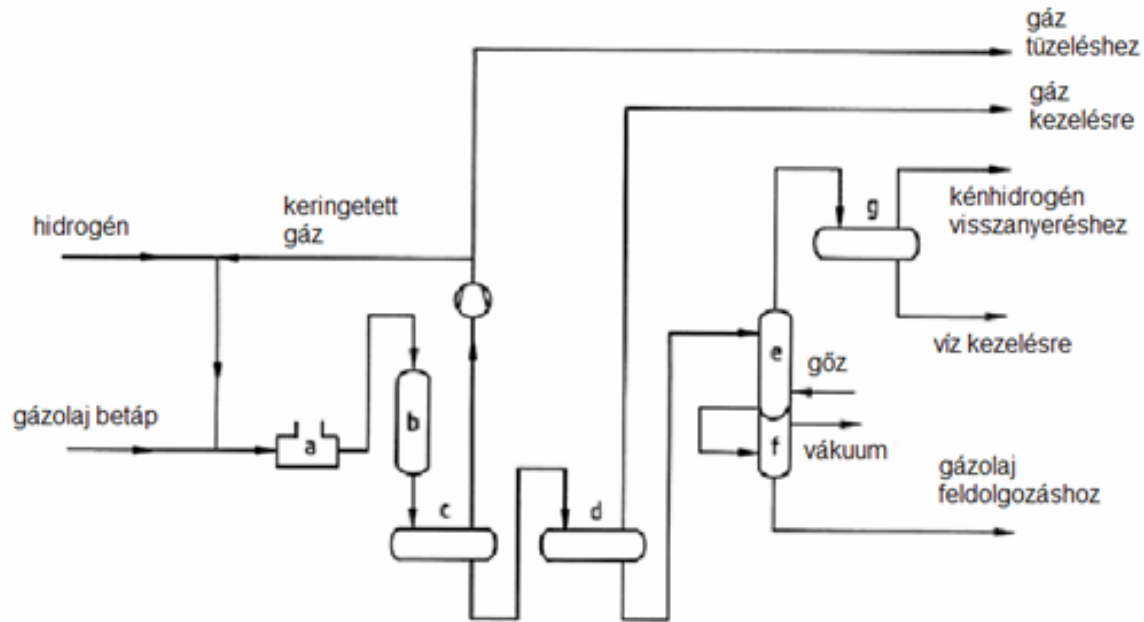


HDS katalizátorok

Ni-Mo szulfid, Co-Mo szulfid, Ni-W szulfid, foszfid és nitrid tartalmúak



Gázolaj kénmentesítés



a) folyamat kemence,

b) reaktor,

c) nagy nyomású szeparátor,

d) kis nyomású szeparátor,

e) gázolaj sztrippelő,

f) gázolaj szárító,

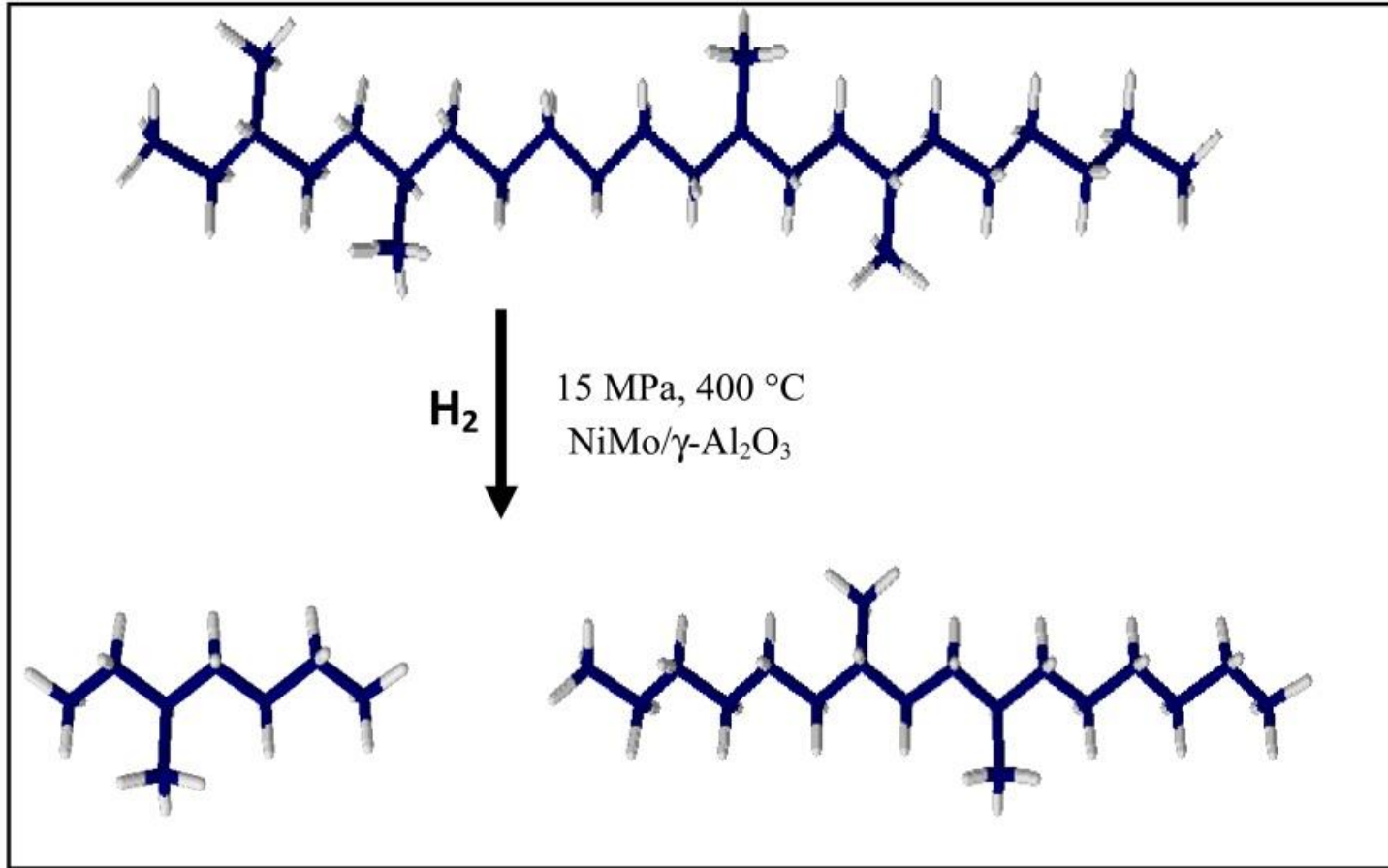
g) sztrippelő fej tartály

A GOK-3 funkciója, kapacitása és technológiai paraméterei

- Funkció: 2005. júliusától a MOL Rt. csak kénmentes gázolajat (max. 10 ppm), forgalmaz, amely elsősorban a GOK-3 üzemnek köszönhető.
- Kapacitás: 2,232 Mt/év
- Technológia: a nagykéntartalmú alapanyag kén- és poliaromás-tartalmának csökkentése Ni-Mo katalizátoron, 69 bar nyomáson 326/368°C reaktor belépő illetve kilépő hőmérsékleten H₂ atmoszférában.
- Téli üzemmód a zavarosodási pont csökkentése 70 bar nyomáson és 370/359°C belépő illetve kilépő hőmérsékleten H₂ atmoszférában .



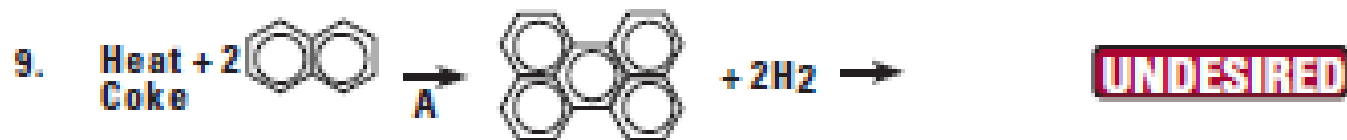
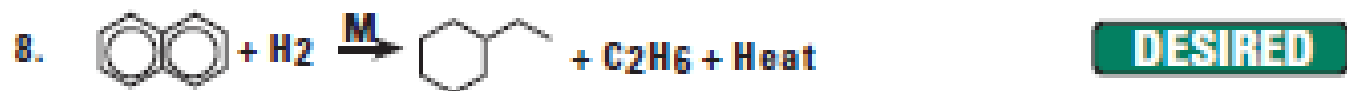
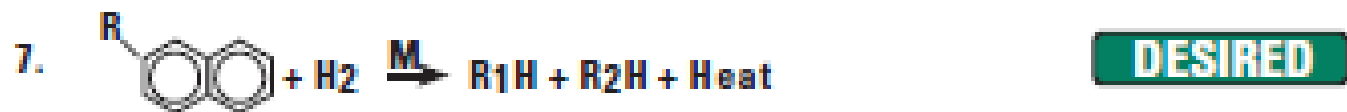
A hidrokraakolás tipikus reakciója



VGO
component
 $C_{26}H_{54}$

Gasoline component
 C_8H_{18}

Diesel component
 $C_{18}H_{38}$



1-4 hidrogénező, 5-9 hidokrakk reakciók

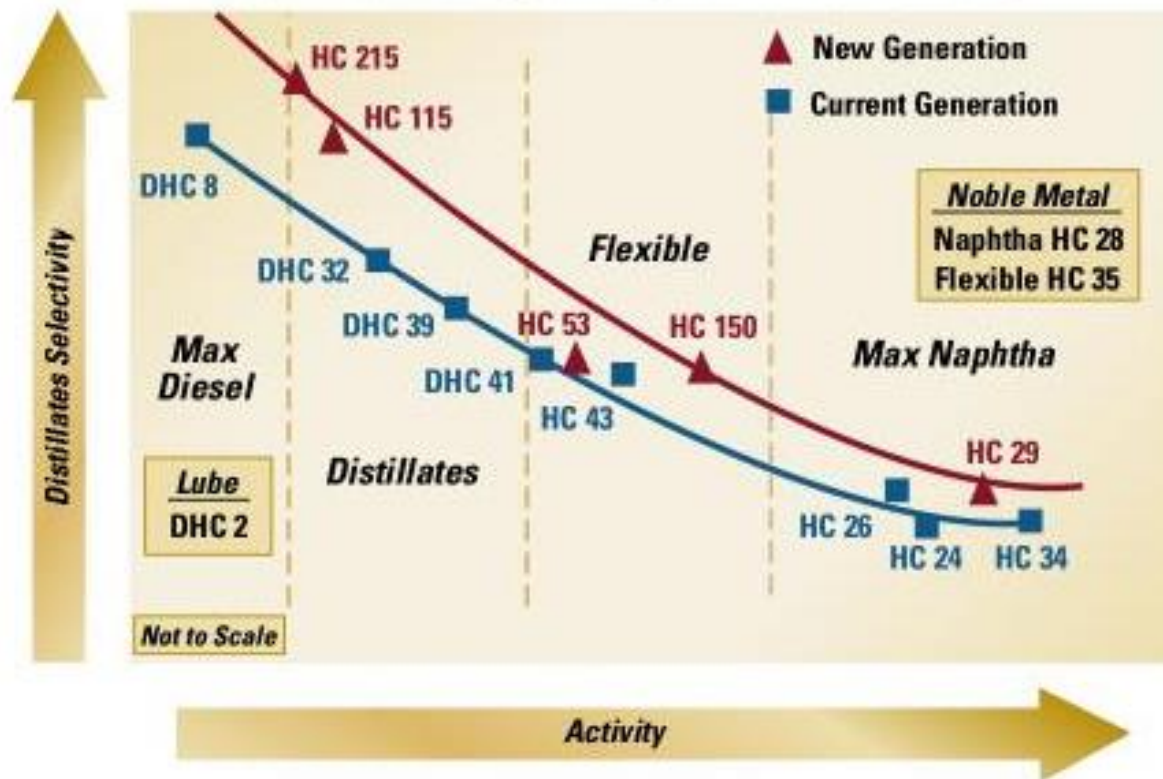
Hidrokrakkoló katalizátorok

- Fémes és savas funkció + alakszelektivitás
- Zeolit hordozós fémek (Ni, Mo)
- Első lépésben deszulfurálás és denitrogénezés szükséges

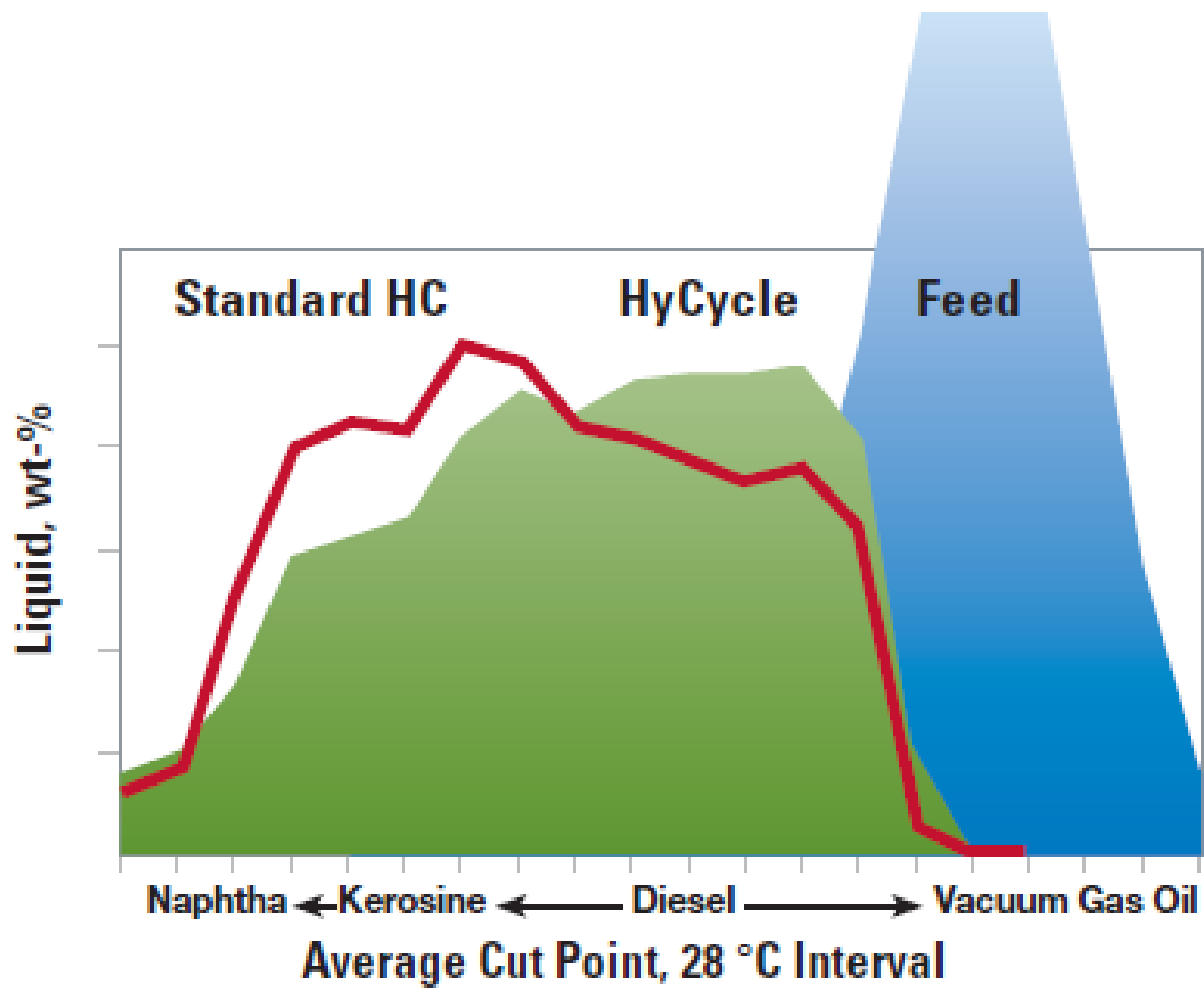
Hydrocracking Catalyst Selection Chart

The chart below may help you in selecting a catalyst for your application. Click on a catalyst name to download a technical data sheet.

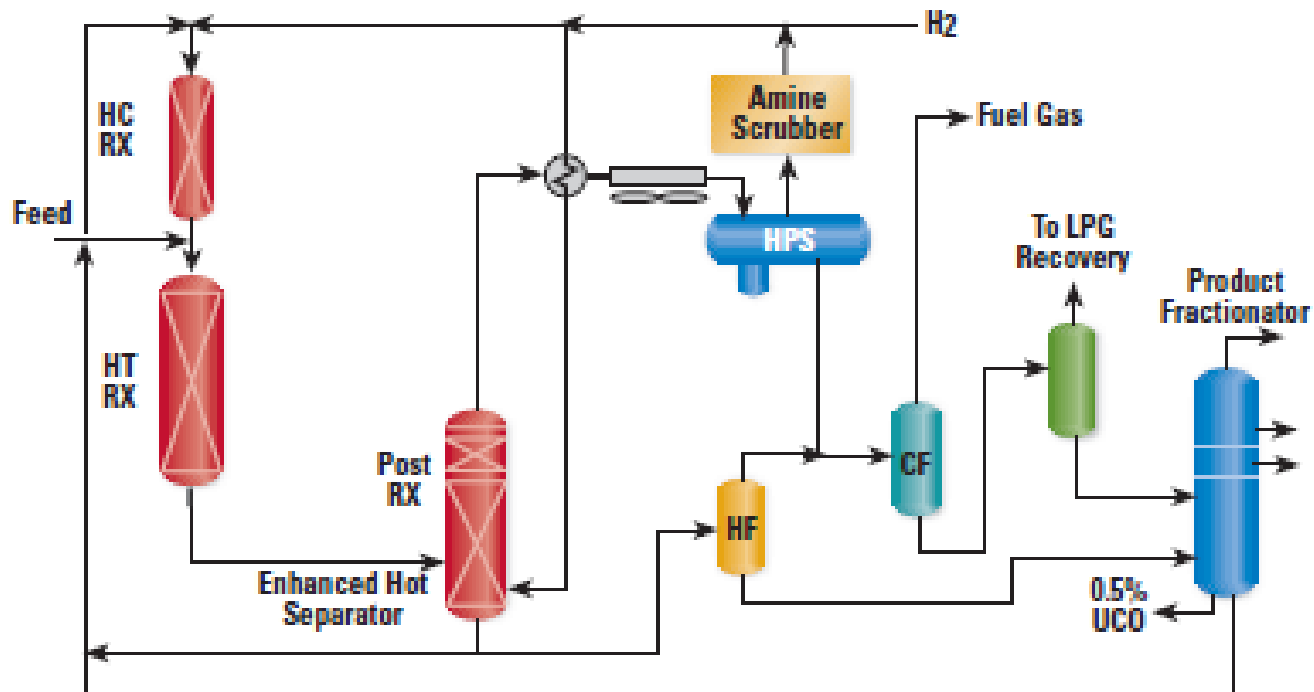
Hydrocracking Catalyst Selection Chart



Hidrokrakk katalizátor választék



A Hycle technológiával nyerhető termékösszetétel



Hidrokrakk+hidrogénező üzem sémája

A hidrokraakk üzem



Process: UNICRACKING™
single stage with UCO recycle

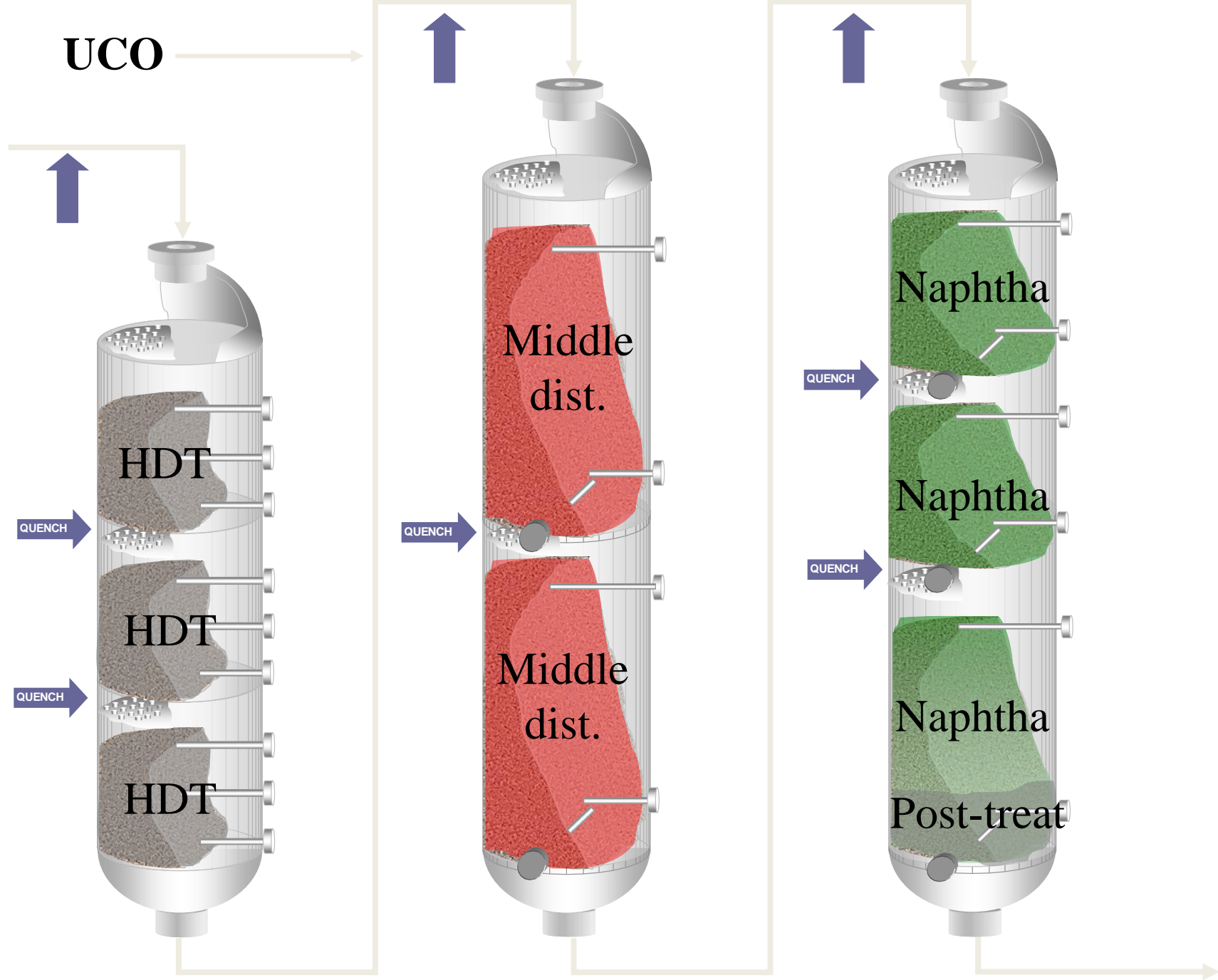
Licensor: UNOCAL, California

Contractor: SNAMPROGETTI

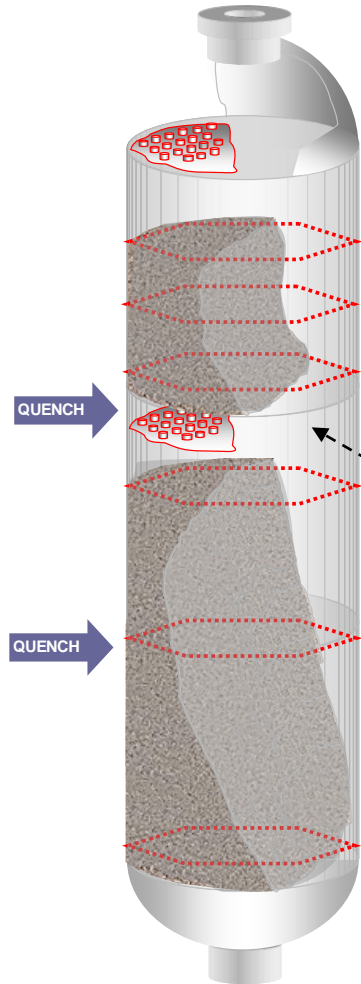
Design capacity: 800 000 MTPY

Feed: straight-run VGO

Start-up: Jan. 1991



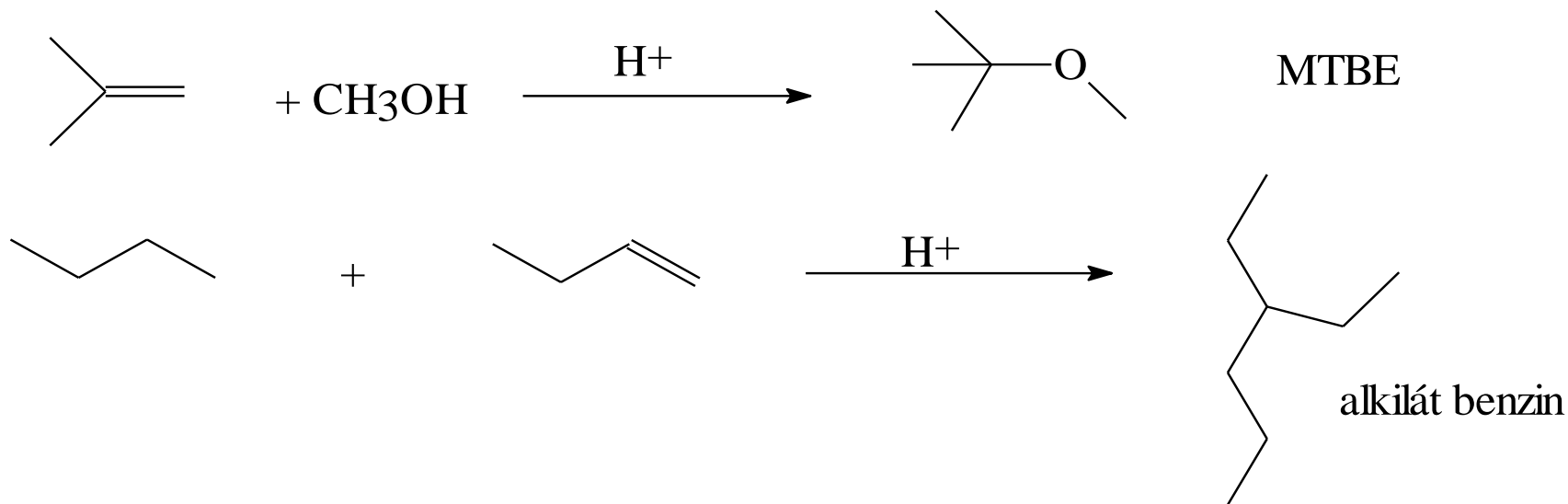
A katalizátor tálcák



A pozsonyi finomító maradék feldolgozó egysége – „LC finer”



Éterezés és alkilálás



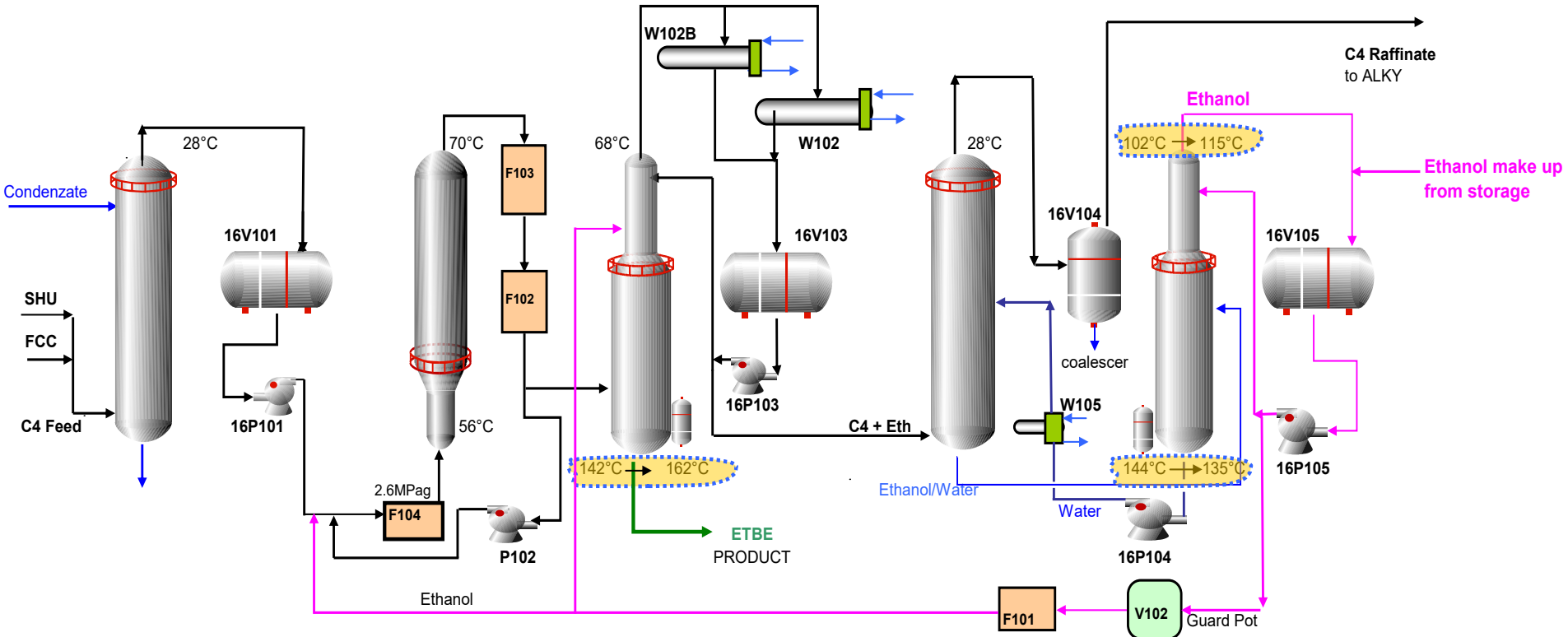
MTBE (ETBE) oktánszám javító és égésfokozó

Alkilát benzin jó oktánszámú keverőkomponens finomítói C4-frakcióból

Mindkét eljárásban savas katalízis (heterogén és homogén)

MTBE üzem átalakítása ETBE üzemmé

C101	V101	R101	F103/F102	C102	W102	V103	C103	V104	C104	V105
C4 feed washing column	C4 feed surge drum	Main reactor	Resin traps/ filters	catalytic column	catalytic condenser	reflux drum	C4 raffinate washing column	C4 raffinate coalescer	EtOH/H ₂ O column	Reflux drum



P101	P102	F104	P103	F101	W105	V102	P104	P105
Feed pump	Reactor recycle pump	Reactor feed filter	reflux and distillate pump	Ethanol filters	Recycled water cooler	Ethanol guard pot	Water recirculation pump	Reflux pump

DUFI ETBE



Köszönöm a figyelmet!