

## ZRYCHLENÉ TESTOVÁNÍ DLOUHODOBÉ AKTIVITY HYDRODESULFURAČNÍHO KATALYZÁTORU NA BÁZI Co-Mo

Matoušek L.<sup>1</sup>, Vráblík A.<sup>1</sup>, Blažek J.<sup>2</sup>, Černý R.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum a.s., Areál Chempark, 436 70, Litvínov – Záluží,  
e-mail: lubos.matousek@unicre.cz

<sup>2</sup>Ústav technologie ropy a alternativních paliv, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,  
Technická 5, 166 28 Praha 6

Rychlost deaktivace katalyzátorů významně ovlivňuje jejich nasazení v průmyslových procesech. Pro posouzení deaktivace katalyzátorů se používá porovnání jejich počáteční a zbytkové aktivity. Tato práce se zabývá zrychlenou deaktivací hydrodesulfuračního Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalyzátoru pomocí deaktivčního činidla (lehký cyklový olej), které má sklon ke kondenzačním reakcím, zejména při nízkém průtoku a tlaku vodíku. Aktivita katalyzátoru je posuzována pomocí teploty, při které je procesem hydrodesulfurace atmosférického plynového oleje dosaženo obsahu síry v produktu 10 mg·kg<sup>-1</sup>. Byl také posouzen vliv způsobu zatížení katalyzátoru deaktivčním činidlem na míru jeho deaktivace. Cílem této metody zrychlené deaktivace hydrodesulfuračních katalyzátorů je posouzení životnosti katalyzátorů v průmyslovém měřítku.

*Klíčová slova:* zrychlená deaktivace, aktivita katalyzátoru, hydrodesulfurace, sulfidický katalyzátor

Došlo 12. 11. 2019, přijato 16. 12. 2019

### 1. Úvod

Organické sirné sloučeniny jsou přirozenou součástí ropy. Pokud nejsou tyto sloučeniny odstraněny během rafinačních procesů, přecházejí do jednotlivých ropných frakcí, včetně motorové nafty. Přípustné množství sirných látek v motorových palivech je určeno legislativními předpisy. Obsah síry v motorových palivech se začal snižovat v sedmdesátých letech minulého století z hodnoty 0,5 % hm. na hodnotu 0,25 % hm. v roce 1983 a dále na hodnotu 0,15 % hm. v roce 1987 [1]. Další významné snížení obsahu síry v motorových palivech přišlo se směrnicí 2003/17/ES. Tato směrnice Evropského parlamentu nařizovala snížit obsah síry v motorových palivech na 50 mg·kg<sup>-1</sup> od 1. 1. 2005 a dále na 10 mg/kg s platností od 1. 1. 2009 [2]. Tato směrnice platí dodnes. Toto snížení má pozitivní vliv na životní prostředí, protože spalováním sirných sloučenin vzniká oxid siřičitý (SO<sub>2</sub>), který je velice toxický pro rostliny (narušuje proces fotosyntézy), v ovzduší se oxiduje a za přítomnosti vody vytváří kyselinu sírovou, která je příčinou kyselých dešťů.

#### 1.1. Hydrodesulfurační katalyzátory

Za účelem snižování obsahu sirných sloučenin v motorových palivech byly vyvinuty tzv. hydrodesulfurační (HDS) katalyzátory [3, 4]. Tyto katalyzátory jsou tvořeny sulfidy molybdenu nebo wolframu s příměsí dalších kovů, kterými jsou nejčastěji kobalt nebo nikl [5]. Tyto sulfidy kovů jsou nanášeny na materiálech s vysokým měrným povrchem. Nejtypičtějším nosičem katalyzátoru bývá tzv.  $\gamma$ -alumina [6], což je oxid hlinitý (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) s vysokým měrným povrchem.

Často jsou hydrorafinační reaktory plněny kombinací různých typů katalyzátorů. Pro nasycení aromátů,

kteří je nutné pro odstranění blokových sirných sloučenin během procesu hlubokého odsíření, jsou vhodné Ni-Mo katalyzátory. Tyto katalyzátory jsou proto nasypávány do vrchních vrstev reaktorů, zatímco pod těmito vrstvami se nacházejí sulfidické Co-Mo katalyzátory. Dané katalyzátory vykazují zvýšenou hydrodesulfurační aktivitu, a také napomáhají snižovat tvorbu koksu, který se na katalyzátoru usazuje [7, 8]. Katalyzátory obsahující nikl a wolfram (Ni-W) jsou aktivní především pro nasycení aromátů. V tabulce 1 je uveden souhrn vybraných fyzikálních vlastností a obsah kovů katalyzátorů, které se běžně používají při hydrodesulfuračních reakcích v průmyslových reaktorech.

**Tab. 1** Fyzikální vlastnosti a obsah aktivních kovů typických hydrodesulfuračních katalyzátorů

**Tab.1** Physical properties and active metal contents of typical hydrodesulfurization catalysts

| Vlastnost  | Rozmezí    |
|--|------------|
| Hustota [kg/m <sup>3</sup> ]                           | 490 – 980  |
| Měrný objem pórů [cm <sup>3</sup> /g]                  | 0,5 – 1,0  |
| Průměr pórů [nm]                                       | 7,5 – 25,0 |
| Povrch katalyzátoru [m <sup>2</sup> /g]                | 150 – 250  |
| Obsah CoO (nebo NiO) [hm. %]                           | 3 – 8      |
| Obsah MoO <sub>3</sub> (nebo WO <sub>3</sub> ) [hm. %] | 10 – 30    |

#### 1.2. Deaktivace HDS katalyzátorů

Deaktivace HDS katalyzátorů je komplexní jev, který nastává z více příčin. Deaktivovaný katalyzátor pak může zapříčinit i vznik vedlejších produktů, které mohou být pro katalyzátor jedem. Příčiny deaktivace katalyzátoru lze rozdělit na 5 základních typů [9], které někdy probíhají současně:

- Teplotní degradace (sintrace).

- Mechanické poškození.
- Ukládání uhlikatých úsad.
- Koroze.
- Otrava katalytickým jedem.

Z výše uvedených příčin klesá aktivita katalyzátoru, která se v provozní praxi kompenzuje pozvolným zvyšováním reakční teploty [10]. Při deaktivaci způsobené ukládáním uhlikatých úsad je možná jeho zpětná regenerace. U ostatních příčin deaktivace katalyzátoru se jedná o trvalý stav a zpětná regenerace je v těchto případech nemožná. Regenerace katalyzátoru se provádí na konci pracovní periody a lze ji provést přímo v reaktoru nebo mimo reaktor. Regenerace probíhá procesem spálení uhlikatých úsad. Pokud nedojde k teplotní degradaci aktivní kovové složky, lze téměř úplně obnovit původní aktivitu katalyzátoru.

### **Teplotní degradace**

Při teplotní degradaci dochází ke ztrátě aktivity katalyzátoru, která je způsobena ztrátou aktivního povrchu vlivem dlouhodobého působení vysoké teploty. Vnitřní povrch katalyzátoru je zmenšen díky zúžení nebo ucpání pórů během procesu rekrystalizace složek katalyzátoru. Proces rekrystalizace také způsobuje ztrátu aktivních míst. Míra teplotní degradace se vyjadřuje obvykle jako pokles aktivního povrchu katalyzátoru [11].

Ve studii [12] výzkumníci studovali vliv teplotní degradace katalyzátorů na bázi Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Katalyzátor byl vystaven teplotám v rozsahu 500 - 600 °C po dobu 1 - 9 hod. Katalyzátor byl zahřát jednak v atmosféře vzduchu, dusíku a také pod proudem páry. Bylo zjištěno, že k největší míře teplotní degradace docházelo v horní části katalytického lože.

### **Mechanické poškození**

Katalyzátor je během svého životního cyklu vystaven řadě vnějších vlivů, které mohou způsobit jeho mechanické poškození. Poškození může nastat již během dopravy a při manipulaci spojené s jeho násypem do reaktoru. Dále může dojít k mechanickému poškození vlivem zatížení katalyzátoru v reaktoru, při náhlé změně teploty a tlaku v katalytickém loži nebo např. při regeneraci katalyzátoru. Mechanickou pevnost ovlivňuje především tvar katalyzátoru (kulovitý tvar katalyzátoru obecně disponuje největší pevností) a do jisté míry i pórovitost katalyzátoru [11]. Obecně s růstem mikroporézní struktury katalyzátoru stoupá jeho pevnost.

### **Ukládání uhlikatých úsad**

Ukládání uhlikatých úsad (koxu) na povrchu katalyzátoru je zapříčiněno zejména vedlejšími dehydrogenačními reakcemi, které v omezené míře při hydrodesulfuraci probíhají [13, 14]. Další příčinou vzniku úsad může být usazení částic, které vznikly mechanickým opotřebením technologických celků, např. prach. Úsady se hromadí v pórech katalyzátoru a zabraňují přístupu molekul suroviny na aktivní místa. Uhlíkové úsady mohou být odstraněny regenerací katalyzátoru spálením. Při

této regeneraci se ale neodstraní úsady pocházející z technologického zařízení. Opakované vysokoteplotní namáhání katalyzátoru při jeho regeneraci může způsobit sintrování katalyzátoru.

Ve studii [15] byl proveden test zrychlené deaktivace Co-Mo a Ni-W katalyzátorů, jako deaktivací činidlo byl použit lehký cyklový olej. Deaktivací krok probíhal za atmosférického tlaku, poměr vodíku ku surovině jen 10 - 15 m<sup>3</sup>·m<sup>-3</sup>, při teplotě 365 °C, po dobu 2 nebo 4 hodin, při zatížení katalyzátoru WHSV = 3 g·h<sup>-1</sup>·cm<sup>-3</sup> (WHSV v tomto případě znamená hmotnost suroviny ku objemu katalyzátoru za hodinu). Počáteční a zbytková aktivita katalyzátorů byla stanovena při standardních HDS podmínkách, surovinou byl atmosférický plynový olej (APO), tlak 4,5 MPa, poměr vodíku k surovině 300 m<sup>3</sup>·m<sup>-3</sup> (objemy za normálních podmínek - tlak 101 kPa a teplota 20 °C), WHSV 1,0 g·h<sup>-1</sup>·cm<sup>-3</sup>. Aktivita katalyzátoru byla vyjádřena jako reakční teplota, při které by kapalný produkt hydrosulfurace obsahoval 10 mg·kg<sup>-1</sup> síry. Oba katalyzátory byly také umístěny ve speciálním koši do průmyslového reaktoru (Unipetrol), kde byly deaktivovány během reálné provozní doby 16 měsíců. Výše uvedenou metodou byla stanovena počáteční aktivita obou katalyzátorů a jejich zbytková aktivita po 16 měsících provozu. HDS aktivita, kterou oba katalyzátory vykazovaly po zrychlené deaktivaci po dobu 2 a 4 hodin odpovídala deaktivaci po 7 a 11 měsících v průmyslovém reaktoru.

Cílem této práce bylo provést zrychlenou deaktivaci Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalyzátoru podobným způsobem jako v práci [15], ale tak, aby bylo dosaženo stejné úrovně deaktivace jako v průmyslovém reaktoru za dobu 16 měsíců. Pro deaktivaci byly zvoleny dva postupy, aby bylo zřejmé, zda a případně jakým způsobem ovlivní deaktivaci katalyzátoru průtok deaktivacího činidla (jeho množství bylo stejné).

## **2. Experimentální část**

### **2.1. Testovací jednotka**

Experimenty byly realizovány v průtokovém tlakovém reaktoru o délce 800 mm, s průměrem 30 mm. Středem reaktoru byla vedena jímka termočlánků s vnějším průměrem 10 mm. V tomto trubkovém reaktoru byla umístěna směs testovaného katalyzátoru a inertního materiálu (karbid křemíku). Teplota v katalytické vrstvě byla měřena pomocí termosondy, která obsahovala 20 termočlánků. Vzdálenost mezi termočlánky byla 30 mm. Surovina byla nastříkována z váženého zásobníku a zaznamenávána okamžitá průměrná hmotnost nástřiku. K zásobníku suroviny byl připojen přívod dusíku kvůli inertizaci. Před vstupem do reaktoru se surovina mísila s vodíkem. Průtok plynu na výstupu byl kontrolován pomocí membránového plynoměru. Reakční směs byla za reaktorem ochlazována a vedena do beztlakového odlučovače. Odtah byl před vypouštěním z odlučovače propíráván vodíkem, aby neobsahoval H<sub>2</sub>S. Testovací jednotka byla řízena kontrolním systémem Honeywell.

## 2.2. Použitý katalyzátor

Pro realizaci pokusů byl použit referenční sulfidický katalyzátor s aktivní složkou na bázi Co-Mo, která je nanesena na  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . V tabulce 2 je uveden souhrn vybraných vlastností tohoto katalyzátoru.

**Tab. 2** Charakteristika použitého katalyzátoru v oxidické formě

**Tab. 2** Characteristics of used catalyst in oxidic form

| Vlastnost  | Hodnota |
|--|---------|
| Aktivní složka                                   | Co-Mo   |
| Sypná hmotnost [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ] | 792     |
| Průměr [mm]                                      | 1,26    |
| Délka [mm]                                       | 3       |
| Tlaková pevnost [N]                              | 5,2     |
| Ztráta žiháním při 600 °C [% hm.]                | 1,3     |

## 2.3. Použité suroviny

Atmosférický plynový olej (APO) byl použit ke stanovení počáteční a zbytkové aktivity katalyzátoru. Tato surovina je v rafinérii běžně rafinována jako komponenta motorové nafty. Snížení obsahu síry na maximální legislativně povolenou hodnotu 10 mg/kg je prováděno v rafinačních jednotkách. Katalytický proces odstranění síry tedy dosahuje konverze vyšší než 99,9 %. Při této konverzi pracují odsiřovací katalyzátory 1 – 3 roky.

Lehký cyklový olej (LCO) z fluidního katalytického krakování byl použit k deaktivaci odsiřovacího katalyzátoru. Tato surovina je vhodná jako deaktivující činidlo zejména proto, že obsahuje větší množství aromátů, které mají sklon ke kondenzačním (koksotvorným) reakcím. Tvorba koksu na povrchu katalyzátoru je jedním z hlavních důvodů deaktivace katalyzátorů při rafinování středních ropných frakcí. Detailnější charakteristika obou surovin je popsána v tabulce 3.

## 2.4. Násyp a ředění katalyzátoru

Na dno reaktoru byla nasypana vrstva inertního materiálu (SiC) o velikosti zrna 1 – 2 mm. Tento podsyp umožňuje zachytit jemné částice inertního materiálu z katalytické vrstvy, a tím zabránit průniku těchto jemných částic k regulačním prvkům testovacího zařízení.

Vzhledem k velikosti reaktoru a z důvodu zajištění isothermního teplotního profilu bylo do reaktoru vždy nasypano 100  $\text{cm}^3$  katalyzátoru, který byl před násypem do reaktoru ředěn inertním materiálem SiC o velikosti částic cca 0,1 mm v poměru katalyzátor : inert v rozsahu 1 : 1 až 1 : 3 (obr. 1).

Vrchní část reaktoru byla dosypána opět inertním materiálem (SiC) o velikosti 1 – 2 mm. Tento nadsyp sloužil k promíchání suroviny a vodíku a také k předehřevu suroviny před vstupem do katalytického lože v reaktoru.

**Tab. 3** Charakteristika APO a deaktivujícího činidla (LCO)

**Tab. 3** Characteristics of APO and deactivating agent (LCO)

| Vlastnost   | APO    | LCO    |
|---|--------|--------|
| Hustota při 15 °C [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]                 | 853,1  | 956,6  |
| Index lomu při 20 °C [-]  | 1,4736 | 1,5761 |
| Barva ASTM [-]  | 0,9    | 2,1    |
| TVP [°C]  | 8      | -1     |
| Bod tuhnutí [°C]  | -6     | -39    |
| Obsah S [ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]                           | 12,0   | 6,1    |
| Obsah N [ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]                          | 200    | 740    |
| Obsah C [%]   | 84,4   | 89,4   |
| Obsah H [%]   | 13,15  | 9,58   |
| Filtrovatelnost (CFPP) [°C]   | -4     | -21    |
| Anilínový bod [°C]  | 68,8   | -2,2   |
| Kinematická viskozita při 40 °C [ $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ] | 3,98   | 2,58   |
| Skupinové složení   |        |        |
| Monoaromáty [% hm.]   | 17,6   | 14,8   |
| Diaromáty [% hm.]   | 5,4    | 35,2   |
| Triaromáty [% hm.]  | 1,0    | 6,1    |
| Destilační křivka   |        |        |
| Počáteční bod varu (IBP) [°C]                                       | 163    | 143    |
| 5 % obj. [°C]   | 211    | 221    |
| 95 % obj. [°C]  | 376    | 335    |
| Koncový bod varu (FBP) [°C]   | 377    | 344    |

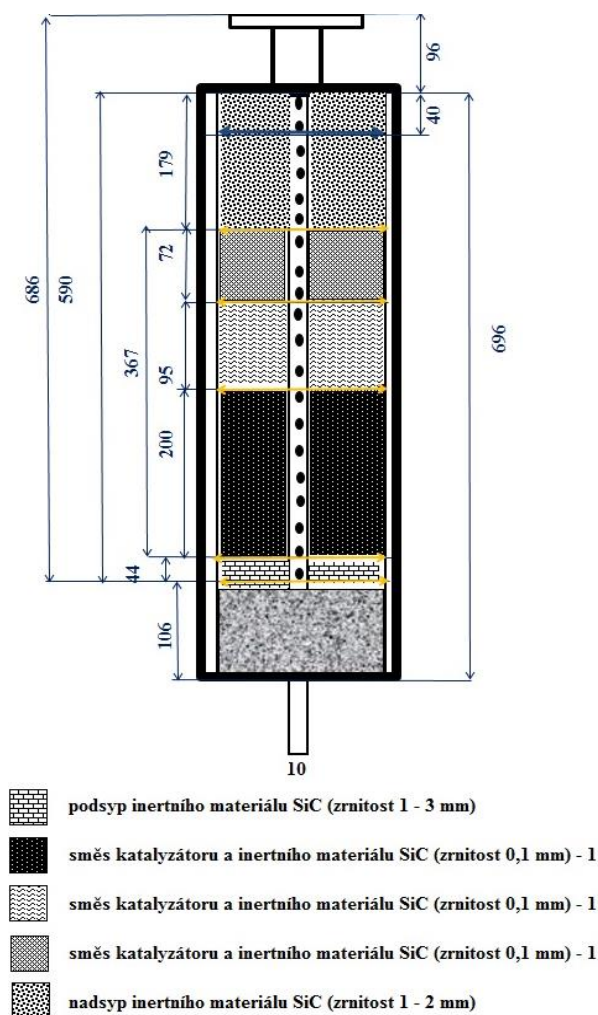
## 2.5. Podmínky testování

### Najždění jednotky a šíření katalyzátoru

Poté, co byla směs katalyzátoru a inertního materiálu nasypana do rektoru testovací jednotky, byla provedena tlaková zkouška při tlaku 5 MPa v atmosféře dusíku. Poté byl nastaven reakční tlak 4,5 MPa a zaměněn průtok dusíku za vodík (poměr k surovině 300  $\text{m}^3\cdot\text{m}^{-3}$ ) a zahájeno nastříkávání sířící suroviny se zatížením katalyzátoru  $\text{WHSV} = 3 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Sířící surovina se skládala z motorové nafty se 3 % hm. dimethyldisulfidu. Po ustálení provozu jednotky bylo zahájeno pozvolné vytápění reaktoru na 250 °C. Po dosažení a ustálení na teplotě 250 °C byl reaktor pozvolně vyhříván na 320 °C. Poté byl reaktor samovolně chlazen na 250 °C. Při dosažení teploty 250 °C byl změněn nástřik sířící suroviny na surovinu APO (zatížení katalyzátoru  $\text{WHSV} = 1 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Po stabilizaci jednotky byly nastaveny testovací podmínky a odběr produktů. Produkty byly propírány vodíkem, aby byl odstraněn rozpuštěný sulfan.

### Samotné testování

Teplota v reaktoru byla postupně zvyšována tak, aby byl obsah síry v produktu nižší než 10  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Při 4 vybraných reakčních teplotách byl odebrán kapalný reakční produkt a byl v něm stanoven obsah síry.



**Obr. 1** Násyp do reaktoru: charakteristika katalytického lože, ředění inertním materiálem, umístění termočlánků v reaktoru

**Fig. 1** Charge into the reactor: characteristics of the catalytic bed, dilution with inert material, placement of thermocouples in the reactor

Ze čtyř průměrných teplot před deaktivací procedurou a obsahu síry v produktech odebraných při těchto teplotách byla vypočtena teplota, která je potřebná k dosažení obsahu síry v produktu  $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (tato teplota se dále označuje jako počáteční aktivita katalyzátoru).

Poté následoval deaktivací krok, kdy byla na katalyzátor přivedena surovina s větší tendencí ke koksování (LCO). První deaktivací procedura trvala 6 hodin při zatížení katalyzátoru  $\text{WHSV} = 3 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Druhá deaktivací procedura trvala 18 hodin při zatížení katalyzátoru  $\text{WHSV} = 1 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ . V obou případech tedy bylo na katalyzátor přivedeno stejné množství LCO při sníženém tlaku na 0,1 MPa, teplotě  $365 \text{ }^\circ\text{C}$  a sníženém poměru vodíku k surovině cca  $25 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ .

Po deaktivacím kroku byla na katalyzátor opět přivedena surovina APO při  $\text{WHSV} = 1 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Opět byla reakční teplota postupně zvyšována tak, aby byl obsah síry v produktu menší než  $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Ze čtyř průměrných teplot po deaktivacím kroku a z obsahu síry

v kapalném produktu odebraném při těchto teplotách byla stanovena teplota, která je potřebná k dosažení obsahu síry v produktu  $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (tato teplota je dále označována jako zbytková aktivita katalyzátoru). Průběh testování (testovací podmínky) katalyzátoru při šestihodinové deaktivaci je znázorněn v tabulce 4, při osmnáctihodinové deaktivaci v tabulce 5.

**Tab. 4** Průběh testování katalyzátoru při 6 hodinové deaktivaci

**Tab. 4** Catalyst test run at 6-hour deactivation

| Testování   | Provozní doba katalyzátoru [hod] |
|---|----------------------------------|
| Zahájení testování, nástřik suroviny APO ( $\text{WHSV} = 1 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ ), teplota v katalytickém loži $350,3 \text{ }^\circ\text{C}$ | 0                                |
| Zvýšení teploty na cca $357,9 \text{ }^\circ\text{C}$   | 56                               |
| Zvýšení teploty na cca $360,0 \text{ }^\circ\text{C}$   | 112                              |
| Zvýšení teploty na cca $361,7 \text{ }^\circ\text{C}$   | 208                              |
| Deaktivací procedura*   | 275-281                          |
| Návrat k původním podmínkám (teplota $365,0 \text{ }^\circ\text{C}$ )   | 282                              |
| Zvýšení teploty na $369,9 \text{ }^\circ\text{C}$   | 639                              |
| Zvýšení teploty na $376,0 \text{ }^\circ\text{C}$   | 712                              |
| Zvýšení teploty na $382,0 \text{ }^\circ\text{C}$   | 784                              |
| Konec testování   | 879                              |

\*snížení tlaku na 0,1 MPa, teplota  $365 \text{ }^\circ\text{C}$ , snížen průtok vodíku z  $30 \text{ dm}^3/\text{hod}$  na  $10 \text{ dm}^3/\text{hod}$ , nástřik deaktivacího činidla (LCO)  $\text{WHSV} 3 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ , doba deaktivacího kroku 6 hod.

**Tab. 5** Průběh testování katalyzátoru při 18 hodinové deaktivaci

**Tab. 5** Catalyst test run at 18-hour deactivation

| Testování   | Provozní doba katalyzátoru [hod] |
|---|----------------------------------|
| Zahájení testování, nástřik suroviny APO ( $\text{WHSV} = 1 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ ), teplota v katalytickém loži $350,3 \text{ }^\circ\text{C}$ | 0                                |
| Zvýšení teploty na cca $358,4 \text{ }^\circ\text{C}$   | 56                               |
| Zvýšení teploty na cca $360,3 \text{ }^\circ\text{C}$   | 112                              |
| Zvýšení teploty na cca $362,0 \text{ }^\circ\text{C}$   | 208                              |
| Deaktivací procedura*   | 275-293                          |
| Návrat k původním podmínkám (teplota $365,6 \text{ }^\circ\text{C}$ )   | 294                              |
| Zvýšení teploty na $368,2 \text{ }^\circ\text{C}$   | 556                              |
| Zvýšení teploty na $370,5 \text{ }^\circ\text{C}$   | 628                              |
| Zvýšení teploty na $372,4 \text{ }^\circ\text{C}$   | 700                              |
| Konec testování   | 796                              |

\*snížení tlaku na 0,1 MPa, teplota  $365 \text{ }^\circ\text{C}$ , snížen průtok vodíku z  $30 \text{ dm}^3/\text{hod}$  na  $10 \text{ dm}^3/\text{hod}$ , nástřik deaktivacího činidla (LCO)  $\text{WHSV} 1 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ , doba deaktivacího kroku 18 hod.

### 3. Výsledky a diskuse

Celkem byly provedeny a vyhodnoceny tři testy, dva s deaktivací procedurou a jeden bez deaktivací procedury jako srovnávací test.

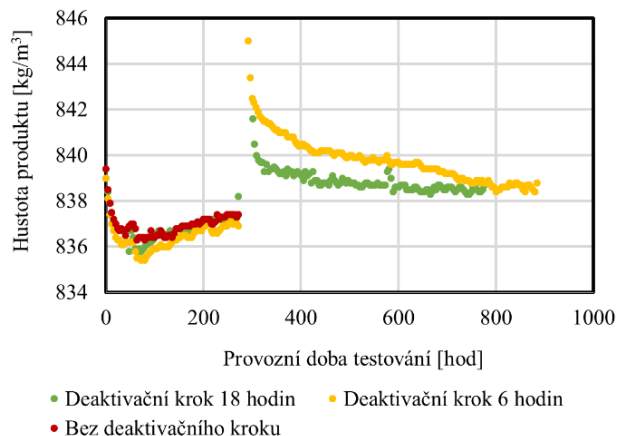
Při srovnávacím testu byla teplota po 56 hodinách zvýšena z 349,7 °C na 357,5 °C (průměrné teploty v loži katalyzátoru). K dalšímu navýšení teploty došlo po 112 hodinách na 359,8 °C. K poslednímu navýšení teploty na 362,0 °C došlo po uplynutí 208 hodin. Stabilizace podmínek při této teplotě trvala 67 hodin, poté byl srovnávací test ukončen. Při ustálených reakčních podmínkách byly při všech teplotách odebrány reakční produkty a byly stanoveny jejich vlastnosti a obsah síry.

U dalších dvou testů proběhla první část testu podobně jako u srovnávacího testu. Poté byla provedena deaktivace katalyzátoru při navýšení teploty na 365 °C, snížení tlaku ze 4,5 MPa na 0,1 MPa, snížení průtoku vodíku z 30 dm<sup>3</sup>/hod na 10 dm<sup>3</sup>/hod a k záměně suroviny APO na LCO. Deaktivací procedury se od sebe lišily jednak dobou a také zatížením katalyzátoru. První deaktivací procedura trvala 6 hodin při zatížení katalyzátoru 3 g·h<sup>-1</sup>·cm<sup>-3</sup>. Druhá deaktivací procedura trvala 18 hodin při zatížení katalyzátoru 1 g·h<sup>-1</sup>·cm<sup>-3</sup>. V obou případech tedy bylo na katalyzátor přivedeno stejné množství deaktivací činidla (LCO). U testu s kratší dobou deaktivací kroku (6 hodin) byla nutná delší doba stabilizace po ukončení deaktivací kroku. Z tohoto důvodu byla doba testu delší o cca 100 hodin (tabulky 4 a 5).

Teplota po deaktivací kroku u testu s 6hodinovou dobou deaktivací kroku byla postupně zvyšována z 365,0 °C na 369,9 °C, dále na 376,0 °C a nakonec na 382,0 °C (tabulka 4). Teplota po deaktivací kroku u testu s 18hodinovou deaktivací byla teplota postupně zvyšována z 365,6 °C na 368,2 °C, dále na 370,5 °C a nakonec na 372,4 °C. Tyto teploty byly zvoleny tak, aby při poslední zvolené teplotě byl obsah síry v kapalném produktu pod 10 mg·kg<sup>-1</sup>.

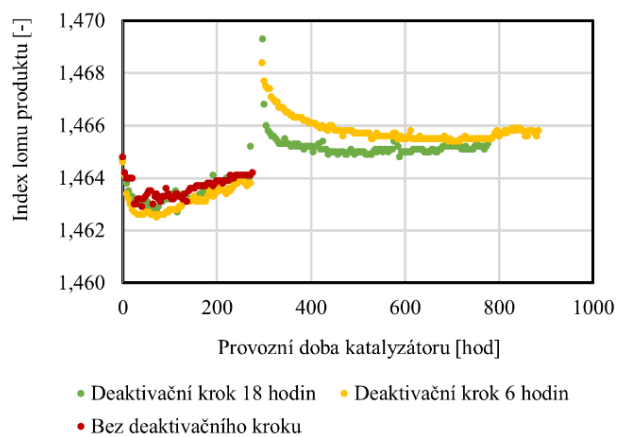
Hustota produktu v průběhu testování je před deaktivací krokem víceméně stejná pro všechny tři testy, což je dáno identickými podmínkami testování (obrázek 2). To samé platí i pro index lomu (obrázek 3) a barvu – ASTM (obrázek 4). Všechny tyto tři parametry vykazují mírné zvýšení s rostoucí provozní dobou, které není nikterak významné.

Po deaktivací krokem všechny tyto parametry rapidně vzrostly v důsledku deaktivace katalyzátoru. Vlivem zvyšování teploty v katalytickém loži se tyto hodnoty postupně snižovaly na téměř stejné hodnoty, jako tomu bylo před deaktivací krokem. U testu s kratším deaktivací krokem (6 hodin) toto navrácení k téměř původním hodnotám (před deaktivací krokem) trvalo o něco déle (cca 100 hodin) a navíc k tomu byla potřebná vyšší reakční teplota než při testu s delší deaktivací dobou. Z toho plyne, že při vyšším zatížení katalyzátoru je katalyzátor deaktivován ve větší míře než při nižším zatížení, které bylo ovšem spojeno s delší dobou zatížení katalyzátoru deaktivací činidlem (množství deaktivací činidla bylo v obou případech stejné).



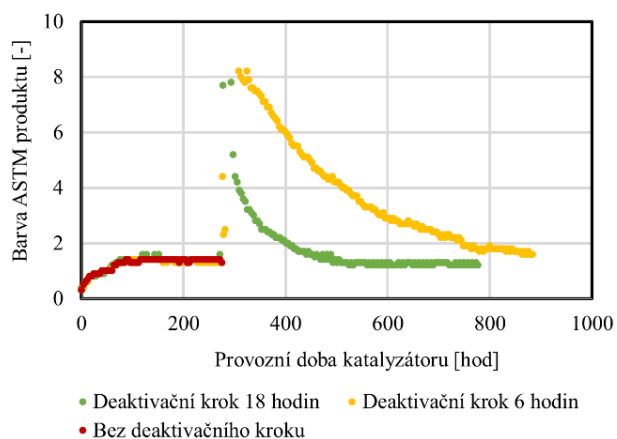
**Obr. 2** Hustota produktů v závislosti na provozní době katalyzátoru

**Fig. 2** Product density depending on the operating time of the catalyst



**Obr. 3** Index lomu produktů v závislosti na provozní době

**Fig. 3** Refractive index of the products depending on the operating time of the catalyst



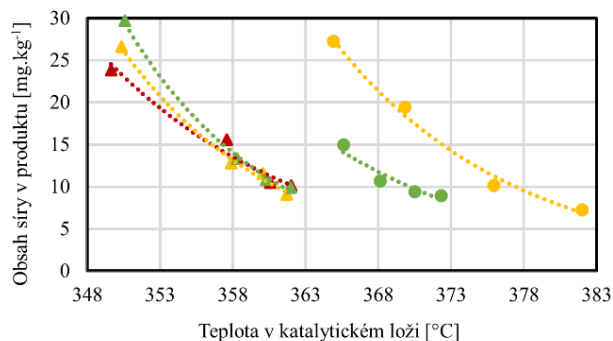
**Obr. 4** Barva ASTM produktů v závislosti na provozní době

**Fig. 4** ASTM color of the products depending on the operating time of the catalyst

Na obrázku 5 jsou uvedeny obsahy síry v produktech, které byly získány při různých teplotách v katalytickém loži, při nichž testovací procedura probíhala. Body byly propojeny exponenciální funkcí (1):

$$c_s = A \cdot e^{B \cdot t} \quad (1)$$

kde  $c_s$  je koncentrace síry v produktu v  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , A a B jsou konstanty a t je reakční teplota ve  $^{\circ}\text{C}$ , při které byl produkt odebrán. Ze získaných konstant rovnice pak byla vypočítána teplota, při které by odsiřený produkt obsahoval přesně  $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  síry.



▲ Bez deaktivčního kroku      ▲ Deaktivční krok 6 hodin (před)  
 ● Deaktivční krok 6 hodin (po)      ▲ Deaktivční krok 18 hodin (před)  
 ● Deaktivční krok 18 hodin (po)

**Obr. 5** Obsah síry v produktech odsiřování  
**Fig. 5** Sulphur content in the products

V tabulce 6 jsou uvedeny získané hodnoty konstant A a B rovnice (1) a vypočtená teplota, při které by obsah síry v odsiřeném produktu byl  $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Počáteční aktivita katalyzátoru pro odsiřování suroviny na hodnotu obsahu síry  $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  byla u všech provedených testů podobná, pohybovala se v rozmezí  $361,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$  až  $362,3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Zbytková aktivita katalyzátoru byla zhoršena při vyšší rychlosti proudění deaktivčního činidla (WHSV  $3 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) přes katalyzátor na  $377,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Při nižší rychlosti proudění deaktivčního činidla přes katalyzátor (WHSV  $1 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) byla zbytková aktivita katalyzátoru  $370,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Tento poznatek znamená, že vyšší tok deaktivčního činidla přes katalyzátor zvyšuje jeho deaktivaci, i když je celkové množství deaktivčního činidla shodné.

Stejným způsobem, který byl použit v této práci, bylo ve studii [15] provedeno vyhodnocení počáteční aktivity a zbytkové aktivity sulfidického Co-Mo katalyzátoru, který byl umístěn 16 měsíců v průmyslovém reaktoru, ve kterém probíhala hydrodesulfurace směsi plynových olejů, která pak byla využita při výrobě motorové nafty. Zbytková aktivita tohoto katalyzátoru byla o  $22 \text{ }^{\circ}\text{C}$  vyšší než jeho počáteční aktivita.

Ani při jednom způsobu zrychlené deaktivace, které byly použity v této práci, nedošlo k takové deaktivaci katalyzátoru jako v průmyslovém reaktoru po 16 měsících. Při zrychlené deaktivaci pomocí LCO po dobu 6 hodin při WHSV  $3 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$  byla zbytková aktivita katalyzátoru o  $16,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$  vyšší než jeho počáteční aktivita, při deaktivaci po dobu 18 hodin při WHSV  $1 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$  byla zbytková aktivita katalyzátoru vyšší jen o  $8,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Tab. 6** Konstanty rovnice (1) a teploty, při níž by obsah síry v produktu dosahoval hodnoty  $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

**Tab. 6** The constants of equation (1) and temperature at which the sulfur content of the product would reach  $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

| Rovnice: $c_s = A \cdot e^{B \cdot t}$ | Vypočtená teplota [ $^{\circ}\text{C}$ ] |
|--|--|
| Test bez deaktivčního kroku:           |  |
| A = $1,53790 \cdot 10^{12}$            | 362,3                                    |
| B = $-0,0711040$                       |  |
| Deaktivční krok 6 hodin (před):        |  |
| A = $2,21299 \cdot 10^{15}$            | 361,0                                    |
| B = $-0,0914992$                       |  |
| Deaktivční krok 6 hodin (po):          |  |
| A = $1,59569 \cdot 10^{14}$            | 377,4                                    |
| B = $-0,0805473$                       |  |
| Deaktivční krok 18 hodin (před):       |  |
| A = $4,01321 \cdot 10^{16}$            | 361,4                                    |
| B = $-0,0994094$                       |  |
| Deaktivční krok 18 hodin (po):         |  |
| A = $1,20615 \cdot 10^{13}$            | 370,1                                    |
| B = $-0,0751529$                       |  |

#### 4. Závěr

Při dvou různých zatížení Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalyzátoru byla provedena zrychlená deaktivace. Aktivita katalyzátoru byla posuzována z hlediska teploty, při které je surovina (atmosférický plynový olej) odsiřena tak, že hydrogenovaný produkt obsahuje  $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  síry. Rozdíl mezi počáteční a zbytkovou aktivitou katalyzátoru při různém zatížení deaktivčním činidlem byl významný. Při zatížení katalyzátoru deaktivčním činidlem po dobu 18 hodin při WHSV =  $1 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$  činil tento rozdíl cca  $9 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , při deaktivaci po dobu 6 hodin při WHSV  $3 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$  byl tento rozdíl  $16 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Ani při jednom způsobu zrychlené deaktivace, které byly použity v této práci, nedošlo k takové deaktivaci katalyzátoru jako v průmyslovém reaktoru po 16 měsících. Sulfidický Co-Mo katalyzátor, který byl umístěn 16 měsíců v průmyslovém reaktoru, ve kterém probíhala hydrodesulfurace směsi plynových olejů, měl zbytkovou aktivitu o  $22 \text{ }^{\circ}\text{C}$  vyšší, než byla jeho počáteční aktivita.

#### Poděkování

Tato publikace byla zpracována s využitím výsledků dosažených za použití infrastruktury v režimu open access v rámci projektu Katalytické procesy pro efektivní využití uhlikatých energetických surovin (LM2015039), který finančně podpořilo Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy (MŠMT) z prostředků účelové podpory velkých infrastruktur. Projekt byl začleňen do Národního programu udržitelnosti I MŠMT prostřednictvím projektu Rozvoj centra UniCRE (LO1606).

Práce byla realizována i s podporou národního programu udržitelnosti NPU I LO1613 (MSMT-43760/2015).

## Literatura

1. Technický portál.cz. [https://www.technickytydenik.cz/rubriky/archiv/obsah-siry-v-motorove-nafte-i-v-emisich-pronikave-klesa\\_15024.html](https://www.technickytydenik.cz/rubriky/archiv/obsah-siry-v-motorove-nafte-i-v-emisich-pronikave-klesa_15024.html) (staženo 20. září 2018)
2. 2003/17/ES. <https://eur-lex.europa.eu>, Směrnice Evropského parlamentu a Rady o jakosti benzínu a motorové nafty.
3. Topsøe H., Hinnermann B., Nørskov J. K., Lauritsen J. V., Besenbacher F., Hansen P. L., Hytoft G., Egeberg R. G., Knudsen K. G., The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts, *Catalysis Today* 107-108 (2005).
4. Knudsen K. G., Cooper B. H., Topsøe H. Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel, *Appl. Catal. A: Gen.* 189 (1999) 205–215.
5. Vogelaar BM, Eijssbouts S, Bergwerff JA, Heiszwolf JJ. Hydroprocessing catalyst deactivation in commercial practice. *Catalysis Today*. 2010;154(3):256-63.
6. Vanrysselberghe V., Froment G. F., Hydrodesulfurization of dibenzothiophene on a CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: reaction network and kinetics. *Industrial & engineering chemistry research* 35.10 (1996): 3311-3318.
7. Tukač V., Prokešová A., Hanika J., Zbuzek M., Kubička D.: Testing of HDS Catalyst in Trickle-Bed Reactor. 4<sup>th</sup> Interantional Congress on Green Process Engineering – GPE, Sevilla, Spain, 7 – 10. April 2014, Program and Book of Abstracts, Ed. Lozano P., Luis S.V., Poux M., Cognet P., pg. 270, Pictografia, Spain 2014, ISBN 978-84-15107-50-7.
8. Baghalha, Morteza, and Seyed Mohammad Hoseini. Long-term deactivation of a commercial CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in hydrodesulfurization of a naphtha stream. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48.7 (2009): 3331-3340.
9. Moulijn J. A., Diepen A. E., Kapteijn F.: Catalyst Deactivation: Is it Predictable? What to do? *Applied Catalysis A: General* 212, (2001), 3.
10. Guichard B., Auberger M. R., Devers E., Pichon C., Legens C.: Characterization of Aged Hydrotreating Catalysts. Part II: The Evolution of Mixed Phase. Effects of Deactivation, Activation and/or regeneration. *Applied Catalysis A: General* 367, (2009), 9.
11. Callejas M. A., Martínez M. T., Blasco T., Sastre E.: Coke Characterisation in Aged Residue Hydrotreating Catalysts by Solid-State<sup>13</sup>C-NMR Spectroscopy and Temperature-Programmed Oxidation. *Applied Catalysis A: General* 218, (2001), 181.
12. Maity S. K., Ancheyta J., Alonso F, Vazquez J.A.: Study of accelerated deactivation of hydrotreating catalysts by vanadium impregnation method. *Catalysis Today* 130 (2-4) (2008), 405.
13. Curtis, C. W., et al. "A Study of Deactivation and Regeneration of Catalysts Used in the LC-Fining of Solvent Refined Coal." *Abstract paper of ACS* 181 (1981): 42.
14. Kuczynski S. G. C, ed.: *Sintering and Catalysis*, Vol. 10 of *Material Science Research* (New York: Plenum Press, 1975)
15. Zbuzek, M., Vráblík A., Tukač V., Veselý M., Prokešová A., Černý R.: The physico-chemical structure and activity of hydrodesulphurization catalysts aged by accelerated method. *Catalysis Today* 256 (2015), 261.

## Summary

Matoušek L., Vráblík A., Blažek J., Černý R.

### *Accelerating testing of long-term activity of the HDS catalyst based on Co-Mo*

The rate of deactivation of catalysts significantly affects their use in industrial processes. Comparison of their initial and residual activity is used to assess catalyst deactivation. This work deals with the accelerated deactivation of a hydrodesulfurization Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with a deactivation agent (light cycle oil) which tends to condense reactions, especially at low hydrogen flow and pressure. Catalyst activity was assessed as the temperature at which the 10 mg·kg<sup>-1</sup> sulfur content of the product was achieved by the hydrodesulfurization of the atmospheric gas oil. The influence of the method of loading the catalyst with the deactivating agent on the deactivation rate was also assessed. The objective of this accelerated deactivation method of hydrodesulfurization catalysts was to assess the catalysts lifetime on an industrial scale.

The difference between the initial and residual catalyst activity at different deactivating steps was significant. When the catalyst was deactivated for 18 hours at WHSV of 1 g·h<sup>-1</sup>·cm<sup>-3</sup>, this difference was about 9 °C. When it was deactivated for 6 hours at the WHSV of 3 g·h<sup>-1</sup>·cm<sup>-3</sup>, this difference was about 16 °C.

The accelerated deactivation used in this work did not reach the results gained during deactivation in industrial reactor after 16 months. The sulphide Co-Mo catalyst, which had been placed in an industrial reactor for 16 months, in which the gas oil mixture was hydrodesulfurized, had a residual activity of about 22 °C higher than its initial activity.