

POROVNÁNÍ AKTIVITY SULFIDICKÝCH Ni-Mo/Al₂O₃ KATALYZÁTORŮ PŘI DESULFURACI ALKYLDIBENZOTHIOFENŮ

Nikola Bringlerová¹, Nikola Šlégrová¹, Radek Černý¹, Martin Pšenička¹, Aleš Vráblík¹, Josef Blažek²

¹Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum a.s., Areál Chempark, 436 70, Litvínov – Záluží,
e-mail: nikola.bringlerova@unicre.cz

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

Cílem práce bylo posoudit vliv reakčních podmínek na aktivitu tří hydrodesulfuračních komerčních katalyzátorů na bázi Ni-Mo/Al₂O₃ při hydrodesulfuraci 4-metyldibenzothiofenu (4-MDBT) a 4,6-dimetyldibenzothiofenu (4,6-DMDBT). Hydrodesulfurace probíhala ve vsádkovém míchaném reaktoru s reakční nádobou o objemu 0,5 dm³. Katalyzátory byly testovány při dvou různých reakčních podmínkách: reakční teplotě 350 °C a tlaku vodíku 6 MPa a při reakční teplotě 380 °C a tlaku vodíku 4,5 MPa. Pro všechny experimenty byla použita vsádka 300 cm³ suroviny a konstantní průtok vodíku 30 dm³.hod⁻¹. Pro experimenty byla vytvořena modelová surovina, kterou tvořil hydrogenovaný plynový olej s přísádkou 500 mg.kg⁻¹ 4-MDBT a 500 mg.kg⁻¹ 4,6-DMDBT. Ve všech případech se potvrdila očekávaná větší míra odbourávání 4-MDBT oproti 4,6-DMDBT, což je dáno menším sterickým stíněním atomu síry v molekule 4-MDBT. Největší aktivitu při odsiřování 4-MDBT při reakční teplotě 350 °C a tlaku vodíku 6 MPa vykazoval katalyzátor C. Pro 4,6-DMDBT při těchto podmínkách a pro 4-MDBT i 4,6-DMDBT při druhé reakční podmínce (380 °C, 4,5 MPa) vykazoval největší odsiřovací aktivitu katalyzátor A. U tohoto experimentu bylo také dosaženo snížení celkové síry pod 10 mg.kg⁻¹.

Klíčová slova: hydrodesulfurace, alkyldibenzothiofen, modelová surovina, aktivita katalyzátoru, rychlostní konstanta,

Došlo 04. 11. 2019, přijato 19. 12. 2019

1. Úvod

Katalytická hydrogenační rafinace středních destilátů je nejpoužívanější proces pro výrobu motorových naft, který je neustále zdokonalován a inovován [1].

Hlavní reakcí katalytické hydrogenační rafinace, která je primárně zaměřena na odstranění organicky vázané síry, jejíž obsah v motorových palivech je v Evropě limitován maximální hodnotou 10 mg.kg⁻¹, je exotermní proces hydrodesulfurace. Současně s hydrodesulfurací dochází k odstranění převážné části organicky vázaného dusíku (hydrodenitrogenace), kyslíku (hydrodeoxygenace) a v neposlední řadě i ke snížení obsahu polycyklických aromatických uhlovodíků (hydrodearomatizace) [2].

Rychlost rafinačních reakcí se zvyšuje se stoupající teplotou, která se v průmyslu používá jako kompenzace poklesu aktivity katalyzátoru, aby byla zachována konstantní účinnost hydrogenační rafinace [3].

Během hydrodesulfurace dochází k přeměně sirné sloučeniny na sulfan a příslušný uhlovodík. Síra je ve středních ropných frakcích přítomna ve formě sulfidů, disulfidů, thiolů či thiofenů a jejich derivátů, které jsou nežádoucími složkami automobilových paliv, protože při jejich spalování vzniká nežádoucí oxid siřičitý [4].

Mechanismus odstranění síry z určité uhlovodíkové frakce značně závisí na formě přítomné síry. Hydrodesulfurace může probíhat dvěma mechanismy. První mechanismus, neboli přímá cesta, je hydrogenolýza, která se uplatňuje u alifatických sloučenin – sulfidy, disulfidy, thioly. Při té dochází k hydrogenolýze vazby S-C za

vzniku sulfanu a příslušného uhlovodíku. U benzothiofenů, dibenzothiofenů a naftobenzothiofenů probíhá desulfurace buď přímou cestou, nebo tzv. nepřímou cestou, během níž dochází nejprve k hydrogenaci alespoň jednoho aromatického kruhu a poté k následnému rozštěpení vazeb C-S. Po nasycení aromatického kruhu se atom síry více zpřístupní aktivnímu místu na povrchu katalyzátoru. Nepřímé hydrodesulfuraci podléhají zejména dibenzothiofeny obsahující substituenty v blízkosti atomu síry, který je jimi stericky bráněn [5].

Dibenzothiofeny mají při hydrodesulfuraci průměrnou reaktivitu, a tato reaktivita se snižuje, pokud je v beta poloze k atomu síry navázaná alkylová skupina. Ještě více se snižuje, pokud je tato skupina navázaná v obou beta polohách k atomu síry a dále klesá s velikostí těchto alkylových substituentů. Je to způsobeno tím, že alkylové skupiny v polohách 4 a 6 stericky stíní atom síry, čímž komplikují adsorpci molekuly na aktivní centra katalyzátoru. Nejvýznamnějším dialkylovaným dibenzothiofenem, přítomným ve středních destilátech, je 4,6-dimetyldibenzothiofen (4,6-DMDBT), v jehož případě v důsledku stínění atomu síry methylovými skupinami dochází k podstatnému snížení rychlosti desulfurace i hydrogenace oproti samotnému dibenzothiofenu [6].

Pro hydrogenační rafinaci jsou využívány katalyzátory na bázi molybdenu, wolframu, kobaltu a niklu, a to vzhledem k jejich hydrodesulfurační, hydrodenitrogenační a hydrogenační aktivitě [1,7]. Hydrogenační aktivitu poskytují sulfidy Mo a W, které jsou v katalyzátoru zastoupeny v množství 12 – 15 % hm. Přísádkou promotorů Co a Ni, které jsou v komerčně dostupných katalyzátorech

lyzátorech zastoupeny v množství 3 – 6 % hm., se podstatně zvyšuje katalytická aktivita sulfidu hlavního kovu [8]. Hydrogenační aktivita sulfidů kovů klesá v řadě: Ni-W > Ni-Mo > Co-Mo > Co-W [9,10].

Katalytická aktivita sulfidů přechodných kovů je dána vazebnými vlastnostmi mezi kovem a sírou. Nejvyužívanější hydrodesulfurační katalyzátory jsou na bázi Co-Mo nebo Ni-Mo na γ -alumině, které mají dvě různé základní struktury, které vykazují podstatně odlišnou aktivitu. U prvního typu struktury katalyzátoru s nízkou aktivitou není Mo plně sulfidován a zůstává pevně vázán na aluminu vazbou Mo-O-Al, zatímco druhý, aktivnější typ, má vazbu s nosičem plně sulfidovanou, tj. všechny oxidické formy kovu byly převedeny na sulfidickou formu. Díky plnému nasíření vznikají aktivnější centra a katalyzátor vykazuje větší aktivitu [11,12]. Hydrodesulfurační katalyzátory se do rafinérií dodávají v oxidické nebo v předsířené formě. Z praktického hlediska má katalyzátor vyrobený v předsířeném stavu výhodu v rychlejším zprovoznění reaktoru po najetí a dává jistotu, že je katalyzátor plně sulfidován, čímž je plně využit jeho potenciál. Pokud je katalyzátor dodán v oxidické formě, je nutné ji převést na sulfidickou aktivní formu sířením, které se provádí přímo v hydrolafinačním reaktoru [13,14].

Důležitým parametrem odhadu účinnosti katalyzátoru je kinetika hydrodesulfurace. Hydrodesulfurace musí být prováděna za dostatečného tlaku a poměru průtoku vodíku a suroviny, aby bylo množství vodíku rozpustitelného v surovině dostatečné k odstranění přítomné síry [15].

Cílem práce je posoudit aktivitu tří různých komerčních katalyzátorů na bázi Ni-Mo/Al₂O₃ při odbourání 4-MDBT a 4,6-DMDBT z modelové suroviny a vliv reakčních podmínek na tuto desulfuraci.

2. Experimentální část

2.1. Vsádkový míchaný reaktor

Vliv reakčních podmínek na kinetiku hydrodesulfurace a aktivitu hydrodesulfuračních katalyzátorů byl studován ve vsádkovém míchaném reaktoru - autoklávu HP/HT 4570 (výrobce Parr Instrument Company) s reakční nádobou o objemu 0,5 dm³.

Autokláv byl vybaven reakční tlakovou nádobou s elektricky otápenou pecí, míchadlem, snímačem teploty a tlaku a zařízením pro měření průtoku a spotřeby plynu.

Teplota byla sledována dvěma teplotními sondami, které měří teplotu uvnitř reaktoru i na jeho povrchu. Reakční teplota byla regulována pomocí vnitřní sondy. Pomocí elektronických prvků (Parr 4848B, Bronkhorst) byl snímán a regulován tlak uvnitř reakční nádoby, průtok vodíku a otáčky míchadla. Míchadlo turbínového typu s dutou hřídelí umožňovalo nasávání a distribuci reakčního plynu do celého objemu reakční kapaliny. Katalyzátor v originálním tvaru byl umístěn do speciálního košíčku, uprostřed kterého míchadlo rotuje. Po celou dobu experimentu byl udržován konstantní parciální tlak pomocí regulátoru (Bronkhorst). Průběhy experimentů byly

řízeny a monitorovány prostřednictvím speciálního softwaru SpecView, který zaznamenával hodnoty všech regulačních a reakčních parametrů.

2.2. Provedení hydrodesulfurace

Pro experimenty byly využity tři různé komerční katalyzátory na bázi Ni-Mo/Al₂O₃ ve formě výtlačků s profilem čtyřlístku (tetralobe). Všechny katalyzátory byly nasířeny dle pokynů dodavatele v hydrolafinační jednotce. Vliv reakčních podmínek a aktivita každého katalyzátoru byly testovány při dvou různých reakčních podmínkách. Při první podmínce byla použita reakční teplota 350 °C, tlak 6 MPa a při druhé teplota 380 °C a tlak 4,5 MPa. Pro všechny experimenty byl použit konstantní průtok vodíku 30 dm³.hod⁻¹ a konstantní otáčky míchadla 500 otáček za minutu. Reakční podmínky hydrodesulfurace a označení získaných produktů jsou uvedeny v tab. 1.

Tab. 1 Reakční podmínky a označení vzorků
Tab. 1 Reaction conditions and name of samples

Označení vzorku	Označení katalyzátoru	Teplota [°C]	Tlak [MPa]	Průtok vodíku [dm ³ h ⁻¹]
A-350	A	350	6,0	30
A-380		380	4,5	30
B-350	B	350	6,0	30
B-380		380	4,5	30
C-350	C	350	6,0	30
C-380		380	4,5	30

Použitou modelovou surovinou byl hydrogenovaný plynový olej (HPO) s obsahem síry 11 mg.kg⁻¹. Aby vsádka obsahovala přesně kvalitativně a kvantitativně definované množství sírných látek, byly do HPO přidány sirmé komponenty ve formě cca 500 mg.kg⁻¹ 4-metyldibenzothiofenu a cca 500 mg.kg⁻¹ 4,6-dimetyldibenzothiofenu. Vlastnosti připravené modelové suroviny jsou uvedeny v tab. 2.

Tab. 2 Vlastnosti modelové suroviny a HPO
Tab. 2 Properties of model feedstock and HPO

Vlastnost	Jednotky	HPO	Modelová surovina
Hustota	[kg.m ⁻³]	850,9	851,2
Obsah síry	[mg.kg ⁻¹]	11	153
Obsah 4-MDBT	[mg.kg ⁻¹]	< 1	503
Obsah 4,6-DMDBT	[mg.kg ⁻¹]	4	510

Do reaktoru byla navážena vsádka modelové suroviny o objemu 300 cm³. Katalyzátor o objemu 10 cm³ byl navážen a následně nasypán do speciálního košíčku, aby nedošlo k mechanickému poškození v průběhu míchání, a aby byl katalyzátor rovnoměrně rozmístěn. Košíček byl umístěn do reaktoru. Po dosažení požadované reakční teploty byl reaktor naplněn vodíkem na daný reakční tlak.

2.3. Odběr vzorků

Vzorkování bylo prováděno pomocí vzorkovacího ventilu a tenké kovové kapiláry do předem připravených a zvážených vzorkovnic. Před odebráním reakčních produktů bylo vzorkovací místo vždy nejprve propláchnuto 2,5 cm³ reakční směsí, aby se zamezilo kontaminaci předcházejícím vzorkem. Následně byly odebrány reprezentativní vzorky o objemu 2,5 cm³, které byly dále analyzovány. První (nultý) vzorek, odebraný ihned na počátku experimentu v čase 0 minut, charakterizoval reakční směs na počátku hydrodesulfurace po dosažení reakčních podmínek (teplota, tlak). Další vzorky byly odebrány po 15, 30, 60, 120 a 240 minutách. Hydrodesulfurace ve vsádkovém reaktoru byla ukončena po 4 hodinách. Vzorky byly po odběru hodinu promývány dusíkem při průtoku 30 dm³ hod⁻¹, aby byl odstraněn vzniklý sulfan a výsledný obsah síry nebyl zkreslený.

2.4. Analýza reakčních produktů

U odebraných kapalných a plyných reakčních produktů byla provedena základní charakteristika. Stanovení obsahu síry u kapalných produktů bylo provedeno na přístroji Trace SN Cube s UV-fluorescenčním detektorem podle ASTM D 5453. Detailní stanovení jednotlivých siřných látek bylo provedeno pomocí plynové chromatografie (Agilent Technologies 7890A) s pulzním plamenově fotometrickým detektorem (GC - PFPD). Vzorek byl nejprve rozseparován plynovou chromatografií na jednotlivé siřné látky, a byl stanoven obsah vybraných sloučenin na základě analytických standardů 4-metyldibenzothiofenu (4-MDBT) a 4,6-dimetyldibenzothiofenu (4,6-DMDBT). Podmínky stanovení jsou uvedeny v tab. 3.

Tab. 3 Parametry GC-PFPD

Tab. 3 Parameters of GC-PFPD

Přístroj:	Agilent Technologies 7890 A
Kolona:	HP-PONA 50 m x 0,2 mm x 0,50 μm
Nosný plyn:	H ₂ - 1 ml.min ⁻¹
Teplotní program:	80 °C (5 min), 4 °C/min na 250 °C 250 °C 10 min
Injektor:	280 °C, split 250:1, nástřík 1 μl
Detektor:	PFPD, 250 °C

2.5. Stanovení odsiřovací aktivity katalyzátorů

Odsiřovací aktivita katalyzátoru je charakterizována rychlostní konstantou, která je počítána z naměřených závislostí úbytku siřných sloučenin v reakční směsi na čase podle rovnice 1.

$$k = \frac{(S \cdot A + A)}{P_H \cdot m_k} \quad (1)$$

kde k je rychlostní konstanta [cm³ min⁻¹ kg⁻¹ kPa⁻¹], S je směrnice přímkové závislosti, A je změna objemu za čas

[cm³ min⁻¹], m_k je hmotnost katalyzátoru [g] a P_H je tlak vodíku [MPa].

Tato rovnice byla získána postupnou úpravou z rychlostní rovnice 2.

1. Rychlostní rovnice:

$$-\frac{1}{m_k} \cdot \frac{\partial(V \cdot c_s)}{\partial\tau} = k \cdot c_s \cdot P_H \quad (2)$$

kde V je objem reakční směsi na konci pokusu [cm³], c_s je koncentrace síry ve vzorku [% hm.], τ je čas [min].

2. Upravený tvar rovnice (2):

$$c_s \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial\tau}\right) + V \cdot \left(\frac{\partial c_s}{\partial\tau}\right) = -k \cdot c_s \cdot P_H \cdot m_k \quad (3)$$

3. Rovnice rychlosti úbytku reakční směsi (4):

$$A = -\frac{\partial V}{\partial\tau} \quad (4)$$

Počáteční podmínky: τ = 0, c_s = c_{s0}, V = V₀

kde c_{s0} je koncentrace síry ve vzorku na začátku pokusu [% hm.] a V₀ je objem reakční směsi na začátku pokusu [cm³].

4. Integrace rovnice (4) v mezích 0 až τ a V₀ až V (rovn. 5):

$$V = V_0 - A \cdot \tau \quad (5)$$

5. Do upravené rychlostní rovnice (3) dosadíme rovnice (4) a (5) a upravíme:

$$\frac{1}{c_s} \cdot \partial c_s = \frac{(A - k \cdot m_k \cdot P_H)}{(V_0 - A \cdot \tau)} \cdot \partial \tau \quad (6)$$

6. Integrace rovnice (6):

$$\int_{c_s^0}^{c_s} \frac{1}{c_s} \cdot \partial c_s = (A - k \cdot m_k \cdot P_H) \cdot \int_0^\tau \frac{1}{(V_0 - A \cdot \tau)} \cdot \partial \tau$$

$$-\ln\left(\frac{c_s}{c_s^0}\right) = \left(\frac{k \cdot m_k \cdot P_H - A}{A}\right) \cdot \ln\left(\frac{V_0 - A \cdot \tau}{V_0}\right) \quad (7)$$

7. Úprava rovnice (7) na konečný vztah:

$$-\ln\left(\frac{c_s}{c_s^0}\right) = \left(\frac{k \cdot m_k \cdot P_H - A}{A}\right) \cdot \ln\left(\frac{V_0}{V_0 - A \cdot \tau}\right) \quad (8)$$

Ze závislosti

$$-\ln\left(\frac{c_s}{c_s^0}\right) \text{ na } \ln\left(\frac{V_0}{V_0 - A \cdot \tau}\right) \quad (9)$$

byla metodou nejmenších čtverců zjištěna směrnice přímkové závislosti, která byla dosazena do rovnice (1).

Velikost změny aktivity katalyzátoru byla vypočítána podle rovnice 10:

$$\Delta = k_{HDS}^{380} - k_{HDS}^{350} \quad (10)$$

kde k_{HDS}^{380} je rychlostní konstanta při teplotě 380 °C a tlaku 4,5 MPa [$\text{cm}^3 \text{min}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{kPa}^{-1}$], a k_{HDS}^{350} je rychlostní konstanta při teplotě 350 °C a tlaku 6 MPa [$\text{cm}^3 \text{min}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{kPa}^{-1}$].

Změna odsiřovací aktivity katalyzátoru byla přepočítána na procenta, kdy 100 % odpovídá rychlostní konstantě při teplotě 380 °C a parciálnímu tlaku vodíku 4,5 MPa.

Účinnost odsíření byla spočtena pro všechny odebrané produkty během hydrodesulfurace s pomocí obsahu siřné sloučeniny v modelové surovině.

3. Výsledky a diskuse

Z každého experimentu bylo při jedné reakční podmínce získáno 6 kapalných produktů, u kterých byl stanoven obsah siřných látek po hydrodesulfuraci. V tab. 4 jsou uvedeny koncentrace 4-MDBT a 4,6-DMDBT ve vzorcích odebraných při různých reakčních dobách.

Tab. 4 Koncentrace 4-MDBT a 4,6-DMDBT [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$] v kapalných vzorcích

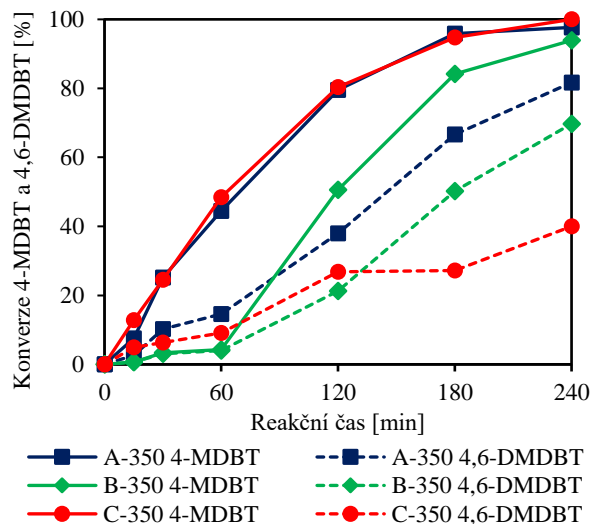
Tab. 4 Concentration of 4-MDBT and 4,6-DMDBT [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$] in liquid samples

Vzorek	Siřná látka	Čas odběru [min]						
		0	15	30	60	120	180	240
A-350	4-MDBT	503	465	376	279	103	21	12
	4,6-DMDBT	510	496	458	435	316	170	93
A-380	4-MDBT	503	462	293	164	44	0	0
	4,6-DMDBT	510	390	376	306	212	90	37
B-350	4-MDBT	503	500	486	482	248	80	31
	4,6-DMDBT	510	507	494	490	402	254	154
B-380	4-MDBT	503	450	368	258	134	28	15
	4,6-DMDBT	510	491	464	403	354	195	116
C-350	4-MDBT	503	438	379	259	99	26	0
	4,6DMDBT	510	484	478	463	373	371	306
C-380	4-MDBT	503	442	325	193	75	14	0
	4,6-DMDBT	510	506	476	434	335	275	197

Koncentrace 4-MDBT ve vzorcích se stejně tak jako koncentrace 4,6-DMDBT v závislosti na době hydrodesulfurace snížila u všech použitých katalyzátorů. Katalyzátor A vykazoval největší hydrodesulfurační aktivitu. Úplného odbourání 4-MDBT bylo dosaženo po 240 minutách u vzorků C-350 a C-380. Pouze u vzorku A-380 byla zaznamenána 100 % konverze již po 180 min testování. Nejnižší účinnost odsíření 4-MDBT po 240 min testování byla sledována u katalyzátoru B, u vzorku B-350 bylo dosaženo pouze 96,9 % konverze.

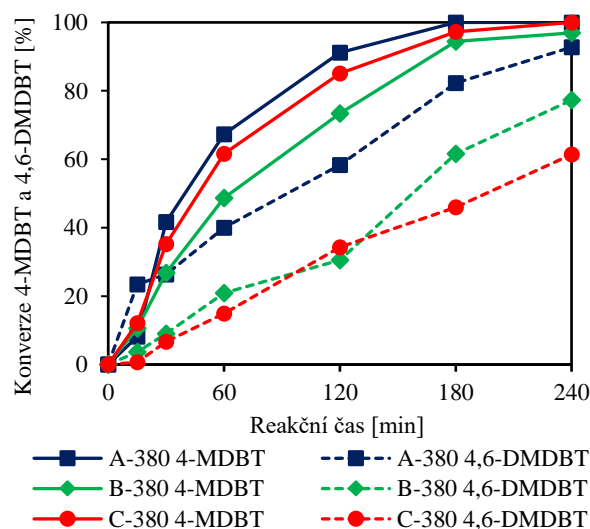
Nejvyšší účinnost odsíření při hydrodesulfuraci 4,6-DMDBT byla zaznamenána opět u katalyzátoru A. U vzorku A-380 byl obsah 4,6-DMDBT snížen na $37 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, což odpovídá 93,9 % konverzi. Nejnižší účinnost odsíření 4,6-DMDBT po 240 minutách byla zaznamenána u vzorku C-350, kde byl obsah siřné látky nejvyšší.

Průběhy odbourání 4-MDBT a 4,6-DMDBT z modelové suroviny během hydrodesulfurace za použití jednotlivých katalyzátorů a různých reakčních podmínek jsou znázorněny na obr. 1 a obr. 2.



Obr. 1 Konverze 4-MDBT a 4,6-DMDBT při reakční teplotě 350 °C a parciálním tlaku vodíku 6 MPa

Obr. 1 Conversion of 4-MDBT and 4,6-DMDBT at a reaction temperature of 350 °C and a hydrogen partial pressure of 6 MPa



Obr. 2 Konverze 4-MDBT a 4,6-DMDBT při reakční teplotě 380 °C a parciálním tlaku vodíku 4,5 MPa

Fig. 2 Conversion of 4-MDBT and 4,6-DMDBT at a reaction temperature of 380 °C and a hydrogen partial pressure of 4.5 MPa

Konverze 4-MDBT po 240 minutách se pohybovala při reakční teplotě 350 °C v rozmezí 93,9 – 100 % a při reakční teplotě 380 °C v rozmezí 96,9 – 100 %. V důsledku stínění atomu síry dochází k mnohem nižší konverzi 4,6-DMDBT ve srovnání s 4-MDBT. U 4,6-DMDBT byla zaznamenána konverze při reakční teplotě 350 °C v rozmezí 40 – 81,7 %. Při použití vyšší

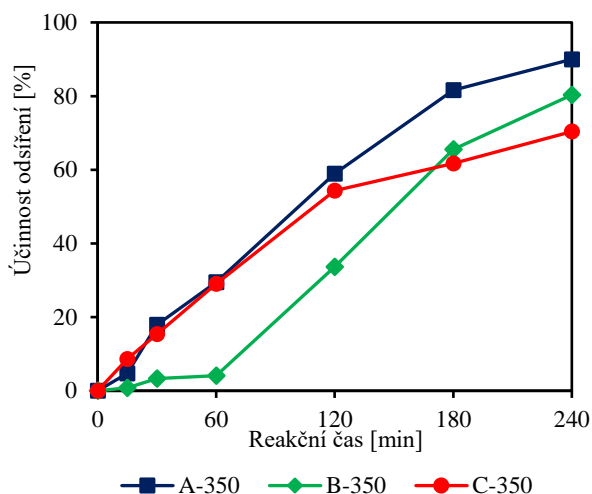
reakční teploty 380 °C byla účinnost odsíření v rozmezí 61,4 – 92,7 %.

V tab. 5 je uvedena postupná eliminace celkové síry z modelové suroviny během procesu hydrodesulfurace. Nejnižší koncentrace bylo dosaženo při experimentu A-380, během něhož došlo k poklesu obsahu síry po 240 min na 6 mg.kg⁻¹. Díky této hodnotě je získaný produkt jediným, který vyhovuje podmínkám EN 590 na motorovou naftu z hlediska limitu obsahu síry, který je max. 10 mg.kg⁻¹. Nejnižší eliminace síry byla zaznamenána při experimentu C-350, při kterém byl obsah síry v produktu získaném po 240 min 45 mg.kg⁻¹. Účinnost odsíření u produktů odebraných po 240 min testování se pohybovala v rozmezí 70 – 90 % při 350 °C a při reakční teplotě 380 °C bylo rozmezí konverze 81 – 96 % (obr. 3 a 4).

Tab. 5 Obsah celkové síry v kapalných produktech hydrodesulfurace

Tab. 5 Total sulfur content in liquid products of hydrodesulfurization

Označení vzorku	Koncentrace celkové síry [mg.kg ⁻¹]							
	Čas odběru [min]	0	15	30	60	120	180	240
A-350		153	146	126	108	63	28	15
A-380		153	128	102	72	40	15	6
B-350		153	152	148	147	102	53	30
B-380		153	142	126	100	74	33	20
C-350		153	140	129	109	70	59	45
C-380		153	143	121	93	60	43	29

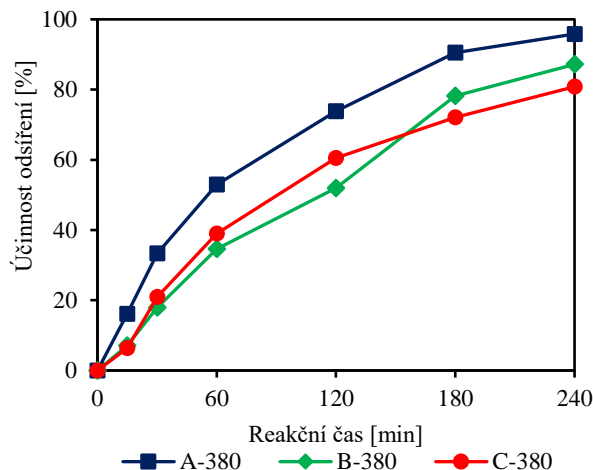


Obr. 3 Účinnost odsíření při 350 °C a 6 MPa

Obr. 3 Conversion of total sulfur at 350 °C and 6 MPa

3.1. Aktivita katalyzátorů

Z naměřených dat byla pro každý katalyzátor vypočtena odsířovací aktivita pomocí rychlostních konstant, které byly vypočteny pro 4-MDBT, 4,6-DMDBT i pro celkový obsah síry i obě reakční podmínky. Rychlostní konstanty pro jednotlivé katalyzátory jsou uvedeny v tab. 6.



Obr. 4 Účinnost odsíření při 380 °C a 4,5 MPa

Obr. 4 Conversion of total sulfur at 380 °C and 4.5 MPa

Tab. 6 Rychlostní konstanty odsířovací aktivity jednotlivých katalyzátorů

Tab. 6 Rate constants of desulphurization activity of individual catalysts

	k _{HDS} *10 ² [ml/min/kg/kPa]		
	KAT A	KAT B	KAT C
4-MDBT			
350 °C, 6 MPa	7,3	4,8	17,5
380 °C, 4,5 MPa	41,6	9,2	24,9
Změna aktivity	82 %	48 %	30 %
4,6-DMDBT			
350 °C, 6 MPa	3,0	2,2	1,2
380 °C, 4,5 MPa	6,5	3,7	2,4
Změna aktivity	53 %	41 %	53 %
Celková síra			
350 °C, 6 MPa	4,4	3,0	2,5
380 °C, 4,5 MPa	8,3	5,4	4,4
Změna aktivity	47 %	45 %	43 %

Největší odsířovací aktivita katalyzátoru byla při odbourávání 4-MDBT při první podmínce (350 °C, 6 MPa) stanovena u katalyzátoru C, zatímco při druhé podmínce (380 °C, 4,5 MPa) byl nejvíce aktivní katalyzátor A, při jehož použití byl 4-MDBT odbourán již po 180 min testování. Aktivita odsířovacích katalyzátorů byla při reakční teplotě 380 °C i přes použitý nižší parciální tlak vodíku mnohem vyšší než při nižší reakční teplotě 350 °C. Největší změna odsířovací aktivity byla zaznamenána u katalyzátoru A, který zvýšil svou aktivitu o 82 %. Nejnižší aktivitu pak vykazoval katalyzátor B.

Při odbourávání 4,6-DMDBT vykazoval nejvyšší aktivitu při všech reakčních podmínkách katalyzátor A, zatímco nejnižší aktivita katalyzátoru byla zaznamenána u katalyzátoru C. Odsířovací aktivita katalyzátorů se

opět zvyšovala s reakční teplotou stejně jako u odbourávání 4-MDBT. Změna aktivity katalyzátoru byla u katalyzátoru A a C téměř shodná a činila 53 %.

V tab. 6 jsou uvedeny také rychlostní konstanty odbourání celkové síry. Neaktivnějším katalyzátorem pro obě reakční podmínky, stejně tak jako největší změna aktivity byla pozorována u katalyzátoru A. Nejnižší odsiřovací aktivitu vykazoval katalyzátor C. Změna odsiřovací aktivity jednotlivých katalyzátorů použitých pro odbourání celkové síry byla v rozmezí 43 – 47 %.

4. Závěr

Na základě měření úbytku 4-MDBT, 4,6-DMDBT a celkové síry v reakční směsi během pokusu byly stanoveny rychlostní konstanty pro obě sledované složky i pro celkový obsah síry. Na jejich základě byla posouzena odsiřovací aktivita použitých katalyzátorů. Ve všech případech se potvrdila očekávaná větší míra odbourávání 4-MDBT oproti 4,6-DMDBT, což je dáno menším sférickým stíněním atomu síry v molekule 4-MDBT. I přes nižší tlak vodíku 4,5 MPa dosahovaly katalyzátory výrazně vyšší aktivity při vyšší teplotě, tedy při 380 °C

Největší odsiřovací aktivitu při 350 °C a 6 MPa vykazoval pro 4-MDBT katalyzátor C. Katalyzátor A vykazoval největší odsiřovací aktivitu pro 4,6-DMDBT při obou reakčních podmínkách a pro 4-MDBT při 380 °C a 4,5 MPa. Při podmínce 380 °C a 4,5 MPa došlo k úplnému odbourání 4-MDBT po 180 min. od začátku experimentu, tzn., že bylo dosaženo 100 % účinnosti odsiřování. Dokonce i výsledný obsah 4,6-DMDBT byl při tomto experimentu nejvyšší (37 mg kg⁻¹), tzn., že bylo dosaženo 92,7 % konverze. Pouze při tomto pokusu se také podařilo snížit obsah celkové síry pod 10 mg.kg⁻¹ (konkrétně na 6 mg.kg⁻¹), což je limit pro obsah síry v motorové naftě. Aby se podařilo snížit obsah celkové síry v modelové surovině i při použití katalyzátorů B a C, bylo by nutné prodloužit dobu pokusu a případně i navýšit teplotu a/nebo zvýšit tlak vodíku.

Poděkování

Tato publikace je výsledkem projektu Katalytické procesy pro efektivní využití uhlíkatých energetických surovin (LM2015039), který finančně podpořilo Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy (MŠMT) z prostředků účelové podpory velkých infrastruktur. Projekt byl začleněn 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. Leliveld R. G., Eijssbouts S. E.: How a 70-year-old catalytic refinery process is still ever dependent on innovation. *Catalysis Today*, 130, 183 – 189, (2008).

2. Topsøe H., Clausen B. S., Massoth F. E.: *Hydrotreating Catalysis*. In *Catalysis Springer Berlin Heidelberg*, 189 – 211, (1996).
3. Stanislaus A., Marafi A., Rana M. S.: Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD). *Catalysis Today* 153, 1 – 68, (2010).
4. Jones D. S., Pujadó P. R.: *Handbook of Petroleum Processing*. Springer Netherlands, 321 – 354, (2006).
5. Lamure-Meille V., Schulz E, Lemaire M., Vrinat M.: Effect of experimental parameters on the relative reactivity of dibenzothiophene and 4-methyldibenzothiophene. *Applied Catalysis A: General* 131, 143 – 157, (1995).
6. Egorova M., Prins R: Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4, 6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃, CoMo/ γ -Al₂O₃, and Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis* 225, 417 – 427, (2004)
7. Noerskov J. K., Clausen B. S., Topsøe H.: Understanding the trends in the hydrodesulfurization activity of the transition metal sulfides. *Catalysis Letters* 13, 1 – 8, (1992)
8. Baghalha M., Hoseini S. M: Long-Term Deactivation of Commercial CoMo/ γ -Al₂O₃ Catalyst in Hydrodesulfuration of Naphtha stream. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 3331 – 3340, (2009).
9. Jones D. S., Pujadó P. R.: *Handbook of Petroleum Processing*. Springer Netherlands, 321 – 354, (2006).
10. Robinson P. R., Dolbear G. E.: *Hydrotreating and Hydrocracking: Fundamentals, in Practical Advances in Petroleum Processing*, 177 - 218, (2006).
11. Hensen E. J. M.: In *Hydrodesulfurization Catalysis and Mechanism of Supported Transition Metal Sulfides*, Vol. Technische Universiteit Eindhoven, 2000, p. 254.
12. Zhang L., Mingfeng L., Hong N.: Study on sulfidation degree and morphology of MoS₂ catalyst derived from various molybdate precursors. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology* 16, 1 - 7, (2014).
13. Manna U.: Ultra low Sulfur HDS production - CEN-TERA™ Catalysts Are Key To unlock potential of Hydrotreaters, International Conference on Refining Challenges – Way forward, 16 - 17th April 2012, New Delhi, India
14. Blažek J., Rábl V.: *Základy zpracování a využití ropy*. 2. vydání, skriptum VŠCHT Praha, 40 – 50, (2006).
15. Bej S. K., Dalai A. K., Maity S. K.: Effect of diluent size on the performance of a micro-scale fixed bed multiphase reactor in up flow and down flow modes of operation. *Catalysis Today* 64, 333 - 345, (2001)

Summary

Comparison of the activity of sulphidic Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst in alkyldibenzothiophenes desulfurization

*Nikola Bringerová¹, Nikola Šlégrová¹, Radek Černý¹,
Martin Pšenička¹, Aleš Vráblík¹, Josef Blažek²*

The goal of this work was to assess the effect of reaction condition on the activity of three commercial hydrodesulfuration catalysts based on Ni-Mo/Al₂O₃. During hydrodesulfuration, the contents of 4-methylthiophene (4-MDBT) and 4,6-dimethylthiophene (4,6-DMDBT) was determined. Hydrodesulfuration was carried out in a stirred batch reactor with volume of 0.5 dm³. The catalysts were tested at two different reactions conditions: reaction temperature of 350 °C with hydrogen partial pressure of 6 MPa and reaction temperature of 380 °C with hydrogen partial pressure of 4.5 MPa. For all experiments, 300 cm³ of feedstock, 10 cm³ of catalyst, and constant hydrogen flow 30 dm³·hod⁻¹ were used. The model feedstocks consisted of hydrogenated gas oil with addition of 500 mg·kg⁻¹ of 4-MDBT and 500 mg·kg⁻¹ of 4,6-DMDBT. In all the experiments, higher conversion of 4-MDBT compared to 4,6-DMDBT was found. This fact is given by smaller steric shielding of the sulphur atom in the 4-MDBT molecule by only one methyl group. C catalyst showed the highest activity in 4-MDBT desulfurization at temperature 350 °C and hydrogen partial pressure 6 MPa. At the same reaction condition, catalyst A was the best for elimination of 4,6-DMDBT. This catalyst had the greatest activity in 4-MDBT and 4,6-DMDBT desulfuration at the second reaction condition too (reaction temperature 380 °C, hydrogen partial pressure 4.5 MPa). In the reaction conditions, the decrease of sulphur content below 10 mg·kg⁻¹ was achieved with catalyst A after 240 min.