

## VLIV LCO NA RYCHLOST HYDRODESULFURIZACE A DEAKTIVACE KATALYZÁTORU

Aneta Prokešová<sup>a</sup>, Michal Zbuzek<sup>b</sup>, Vratislav Tukač<sup>a</sup>, David Kubička<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28, Praha 6  
aneta.prokesova@vscht.cz

<sup>b</sup> Výzkumný ústav anorganické chemie a.s., Záluží 1, 436 70 Litvínov

*V současné době je možné pozorovat nárůst spotřeby motorové nafty a zároveň rostoucí požadavky na její kvalitu. Suroviny s vyšším obsahem aromatických látek a sirných sloučenin jsou často přidávány do proudu při zpracování vstupní suroviny, přičemž je požadováno zachování vysoké kvality finálního produktu. Proto byl studován inhibující vliv lehkého cyklového oleje (LCO) obsahujícího poměrně velké množství aromatických sloučenin, které mohou negativně ovlivnit kvalitu nafty a obsahu síry v důsledku obsahu polycyklických aromatických sloučenin. Byl sledován vliv různých množství LCO v přírodním proudu na složení produktů a stupeň hydrodesulfurizace. Na základě experimentálních údajů byly matematicky stanoveny konstanty rychlosti deaktivace a hydrodesulfurizace katalyzátoru.*

*Klíčová slova: HDS katalyzátory, lehký cyklový olej, rychlostní konstanta hydrodesulfurizace, rychlostní konstanta deaktivace*

Došlo 24. 2. 2014, přijato 30. 4. 2014

### 1. Úvod

Spotřeba motorové nafty ve státech Evropské unie stoupá a je pravděpodobné, že vzestup bude pokračovat i v následujících letech. V roce 2010 byla spotřeba motorových paliv ve státech EU 368 milionů m<sup>3</sup>, z čehož 67 % bylo motorové nafty a 33 % benzínu [1]. Motorová nafta se používá jako palivo pro osobní automobily, nákladní automobily a autobusy, a také se ve větší míře uplatňuje při pohonu lokomotiv, lodí a zemědělských strojů. Vzhledem k množství prodávaných automobilů s dieselvými motory bude nárůst spotřeby nafty stále pokračovat.

V roce 2011 bylo v zemích Evropské unie vyrobeno více než 5,5 milionů vozidel [2] a více než 60 % z nich bylo dieselvých, které jsou o 20-40 % úspornější než benzínové.

Nevýhodou motorové nafty je, že při jejím spalování ve vznětových motorech dochází k vytváření větších emisí oxidů dusíku a pevných částic, které jsou škodlivé lidskému zdraví. Částice a oxidy dusíku lze zachytávat na konvertorech výfukových plynů, kde jsou tyto oxidy spáleny, a přeměněny na dusík a vodu. Účinnost zachycení se odvíjí zejména od kvality motorové nafty, důležitý je hlavně obsah polyaromátů, které se na produkci emisí částic ve značné míře podílejí [3,4]. Dále je důležitý obsah síry, jejímž spálením ve vznětovém motoru vznikají oxidy SO<sub>x</sub>, které jsou spolu s NO<sub>x</sub> jedním z katalyzátorů výfukových plynů a mohou je nevratně otrávit a tím snížit účinnost zachycení všech emisí [5].

Právě proto je legislativou kladen velký důraz na dosažení nízkých hodnot obsahu síry (< 10 mg.kg<sup>-1</sup>) u pohonných hmot, což přispívá ke splnění emisních limitů pro oxidy dusíku. Motorová nafta s velmi nízkým obsahem síry umožňuje použití lepších katalytických technologií vedoucích ke snížení emisí pevných částic.

Podle směrnice 2009/30/EC byly členské státy EU povinny zavést používání paliv s maximálním obsahem síry 10 mg.kg<sup>-1</sup> k 1. lednu 2009.

Odstranění síry je prováděno metodou katalytické hydrorafinace (HR), kdy vedle hydrodesulfurizace (HDS), která je primárním procesem, probíhá zároveň odstranění organicky vázaného dusíku při hydrodenitrogenaci (HDN) a kyslíku (hydrodeoxygenace HDO). V omezené míře také dochází ke snížení množství aromatických sloučenin hydrodearomatizací (HDA) [6]. Hydrodesulfurizační katalyzátory lze považovat za jedny z nejvýznamnějších katalytických materiálů, které jsou používány v průmyslových procesech. Jejich aktivita významně ovlivňuje kvalitu konečného produktu a ekonomiku celého procesu [7-9]. Hlavní složkou hydrodesulfurizačních katalyzátorů jsou obvykle sulfidy molybdenu doplněné o promotory, standardně sulfidy kobaltu nebo niklu [10]. V návaznosti na přísnější environmentální specifikace neustále narůstaly požadavky na hydrodesulfurizační katalyzátory [11]. V předcházejících letech proto byly HDS katalyzátory optimalizovány pro specifické reakční podmínky a skladbu vstupní suroviny. Jsou tedy většinou připravovány „na míru“ pro konkrétní zpracovatelské provozy k zajištění maximální produkce a kvality za co nejnižších nákladů.

Vzhledem ke stále rostoucí spotřebě nafty a prohlubování zpracování ropy, se často přidávají do výchozí suroviny také méně kvalitní složky, jako je například lehký cyklový olej (LCO), produkt z jednotky fluidního katalytického krakování (FCC) [12].

Hlavním problémem použití lehkého cyklového oleje pro výrobu motorové nafty je vysoký obsah nenasycených uhlovodíků, zejména pak aromátů. Primární plynový olej obvykle obsahuje 25-30 % aromátů, ale lehký cyklový olej má koncentraci aromátů vyšší, v rozsahu 50-80 %. Aromatické komponenty mají nega-

tivní efekt na teplotu hoření v motoru a během spalování vznikají emise oxidů dusíku. Vyšší obsah polyaromatických uhlovodíků (PAH) v motorové naftě negativně ovlivňuje množství emisí PAH ve spalinách [2].

Vliv aromatických komponent na hydrodesulfurizaci dieselových paliv byl předmětem mnoha prací [13-16]. Co se týká inhibičního efektu aromátů na hydrodesulfurizaci, byly často publikovány odlišné výsledky. Například van Looij a kol. [17] studovali efekt naphthalenu, tetralinu a pyrenu na hlubokou HDS nafty a dospěli k závěru, že polyaromáty mají na HDS zanedbatelný vliv. Naopak Koltai a kol. [18] zjistili silný inhibiční efekt polykondenzovaných aromátů na hydrodesulfurizaci 4,6-dimethyldibenzothiofenu. Kabe a kol. [19] ve své studii zjistili, že aromatické sloučeniny mohou být silnějšími inhibitory než H<sub>2</sub>S.

Hlavním předmětem našich prací bylo potvrzení nebo vyvrácení negativního vlivu aromátů na aktivitu HDS katalyzátoru, a v případě potvrzení negativního efektu dále výpočet rychlostní konstanty deaktivace.

Dále byly porovnány změny vlastností odsířeného plynového oleje, tj. n. produktu ze surovin AGO v závislosti na přidaném množství (10 %, 30 %, 50 % a 100 %) LCO.

## 2. Experimentální část

Hydrogenační zpracování atmosférického plynového oleje (AGO), lehkého cyklového oleje (LCO) a jejich směsí bylo provedeno na průtokovém tlakovém reaktoru o vnitřním průměru 0,03 m a délce 0,9 m za izotermických reakčních podmínek, kterých bylo docíleno solnou lázní. Testovací jednotka byla napojena na řídicí a kontrolní systém Honeywell. Experimenty byly provedeny za teplot 370-380 °C a tlaku 4,5 MPa. Poměr vodíku k surovině byl 300 dm<sup>3</sup> na 1 dm<sup>3</sup> suroviny, jejíž nástřík byl 100 g.h<sup>-1</sup>, což odpovídá WHSV 1 kg.dm<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>. Surovina byla nastříkována z váženého zásobníku, byla tak zaznamenána okamžitá a průměrná hmotnost nástříku. Před vstupem do reaktoru byla surovina smísená s vodíkem. Průtok plynu (H<sub>2</sub>) na vstupu byl regulován hmotnostním průtokoměrem Brooks. Na výstupu byl průtok plynu kontrolován membránovým plynoměrem. Reakční směs byla na výstupu z reaktoru ochlazena a kontinuálně uvolňována do jednoho ze dvou beztlakových odlučovačů. Odtah, v tomto případě čtyřhodinový, byl před vypouštěním z odlučovače propírán (stripován) vodíkem po dobu 2 hodin, aby neobsahoval H<sub>2</sub>S.

Teplota v reaktoru byla monitorována třemi termočlánky umístěnými ve vrchní, střední a spodní části katalytického lože, které bylo tvořeno 100 ml komerčního HDS katalyzátoru Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extrudátů průřezu trojlístku o průměru 1,3 mm a délce 3,3 mm. Katalyzátor byl naředěn inertními částicemi karbidu křemíku (SiC 0,1 mm) v objemovém poměru 1:1 pro zlepšení hydrodynamických podmínek. Ve vrchní části lože byla použita 1-2 mm frakce SiC pro zajištění rovnoměrnosti toku kapaliny před vstupem do katalytické části.

Aktivace katalyzátoru proběhla standardním způsobem za použití AGO ve směsi s dimethyldisulfidem

(DMDS), který se při vyšší teplotě rozkládá a za přítomnosti vodíku z něj vzniká převážně H<sub>2</sub>S.

### 2.1. Analýza výchozích surovin

U nastříkovaných surovin byla stanovena hustota, index lomu, barva, kinematická viskozita, obsah síry a dusíku, aromatických, cykloalkanických a alkanických uhlovodíků a polyaromátů a cetanový index za použití EN ISO 4264. Výpočet cetanového indexu byl založen na datech simulované destilace, která byla provedena na plynovém chromatografu TRACE GC. Data ze simulované destilace byla převedena na destilační křivku dle normy ISO 3405.

### 2.2. Zpracování a rozbor reakčních produktů

U všech reakčních produktů byla stanovena hustota, index lomu a barva. Na základě výsledků uvedených analýz byly vybrány odtahy k detailnější charakterizaci. Stanovení stopových koncentrací síry (0,1-500 mg.kg<sup>-1</sup>) bylo provedeno coulometricky na přístroji firmy Euroglass (ECS-1200) podle ASTM D3120-92. Stanovení stopových koncentrací dusíku bylo provedeno na přístroji Mitsubishi TN-100 s chemiluminiscenční detekcí, který vychází z ASTM D4629. Chromatografické stanovení obsahu nasycených uhlovodíků a aromátů bylo realizováno na přístroji 1260 Infinity (Agilent Technology), podle normy IP 391.

## 3. Výsledky a diskuse

Charakteristika vstupních surovin LCO a AGO je uvedena v tabulce 1. Je zřejmé, že lehký cyklový olej má výrazně vyšší obsah dusíku a polyaromatických uhlovodíků (PAH) v porovnání s atmosférickým plynovým olejem, který má naopak vyšší obsah síry.

**Tabulka 1** Detailní charakteristiky středních destilátů AGO a LCO

Parametr	ASTM	AGO	LCO
Hustota 15 °C [g.cm <sup>-3</sup> ]	D-4052	0,858	0,966
Index lomu 20 °C	D-1218	1,4763	1,5637
Barva	D-1500	0,9	-
Obsah síry [% hm.]	D-3120	0,98	0,50
Obsah dusíku [mg.kg <sup>-1</sup> ]	D-4629	159	680
Viskozita 40 °C [mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]	-	4,9	2,7
HPLC [% hm.]	-	-	-
Nasyčené	-	63,6	32,9
Monoaromáty	-	22,5	15,0
Diaromáty	-	13,0	46,4
Polyaromáty	-	0,9	5,7
Destilační křivka [°C]	D-86	-	-
IBP	-	216	113
5 % hm.	-	257	215
95 % hm.	-	373	329
FBP	-	380	357
Cetanový index	-	56	17

Vysoký obsah polyaromátů v LCO je důvodem jeho vysoké hustoty a velmi nízkého cetanového indexu. LCO má největší procento síry vázané v benzothiofenu (BT) a jeho alkylovaných derivátech do C<sub>3</sub>, dibenzothiofenu (DBT) a jeho alkylovaných derivátech do C<sub>2</sub> [20]. Benzonaftothiofeny nejsou, na rozdíl od AGO, přítomné. V případě AGO je obsah síry rovnoměrněji rozdělen mezi všechny typy uvedených sírných sloučenin, velmi výrazný je vysoký obsah C<sub>5+</sub> benzothiofenů. Skutečnost, že AGO obsahuje procentuálně větší množství víceuhlíkatých alkylových substituentů na BT a DBT než LCO se projeví vyššími body varu na destilační křivce.

### 3.1. Vliv LCO na kvalitu motorové nafty

Jak již bylo řečeno v úvodu, kromě rostoucí spotřeby motorové nafty rostou nároky na její kvalitu, což vyžaduje hlubší rafinaci všech surovin použitých při výrobě. Tyto skutečnosti vyvíjejí tlak na rafinérie, zejména z pohledu možnosti zpracování většího množství středních frakcí ze sekundárních procesů (LCO resp. frakcí s rozmezím bodů varu 200-360 °C z procesů termického krakování tj. visbreaking, resp. koksování), za předpokladu dodržení požadavků na kvalitu motorové nafty.

K analytickému hodnocení byly vybrány produkty získané hydrorafinací surovin s rostoucím obsahem LCO. Složení surovin je uvedeno v tabulce 2. Všechny produkty hydrorafinace uvedených surovin byly získány za konstantních reakčních podmínek 375 °C a 4,5 MPa.

LCO byl kromě teploty 375 °C podroben i hydrorafinaci při teplotách 377 °C a 380 °C, kterým odpovídají produkty LCO (377 °C) a LCO (380 °C) v tabulce 3. Bylo posuzováno, zda se díky mírnému zvýšení reakční teploty podaří připravit produkty s lepšími vlastnostmi.

**Tabulka 2** Složení kapalného vstupního proudu z hlediska obsahu síry, dusíku a PAH

Složení [% hm]	Síra [% hm]	Dusík [mg.kg <sup>-1</sup> ]	PAH [% hm]
100% AGO	0,98	159	15
AGO+10%LCO	0,93	211	21
AGO+30%LCO	0,84	314	33
AGO+50%LCO	0,74	421	44
100%LCO	0,50	680	74

Zvýšení reakční teploty ze 375 °C na 377 °C poskytl snížení obsahu síry v produktu o 2 mg.kg<sup>-1</sup>, následně navýšení teploty na 380 °C se projevilo negativně, kdy proti původní hodnotě vzrostl obsah síry o 4 mg.kg<sup>-1</sup>.

Z výsledků uvedených v tabulce 3 je zřejmé, že přítomnost LCO v nástřikované surovině má významný vliv na odsířovací schopnost katalyzátoru. Produkty hydrorafinace surovin s různým přídatkem LCO ve většině případů překročily 10 mg.kg<sup>-1</sup> síry. Pouze v případě, kdy bylo do nástřiku AGO přidáno 10 % hm. LCO byl obsah síry produktu těsně pod danou hranicí. Zároveň však, vlivem zvýšeného množství aromatických látek v LCO, došlo k nežádoucímu navýšení hustoty produktu, a také se téměř o třetinu zvýšil obsah dusíku.

### 3.2. Vliv LCO na dlouhodobou aktivitu

Cílem experimentů bylo zjistit, zda různé přídatky surovin s vysokým podílem aromátů (LCO) ke standardní surovině (AGO) mohou ovlivnit za běžných podmínek hydrodesulfurizace dlouhodobou aktivitu katalyzátoru.

**Tabulka 3** Charakteristiky produktů hydrorafinace

Test	Surovina	Síra [mg.kg <sup>-1</sup> ]	Dusík [mg.kg <sup>-1</sup> ]	PAH [% hm]	Hustota 15 °C [kg.m <sup>-3</sup> ]	Index lomu 20 °C	Cetanový index
1	AGO	8,3	14	3,8	842	1,4682	-
1	AGO/end	8,7	14	3,9	843	1,4686	-
2	AGO (1)	7,0	13	3,9	842	1,4685	59
2	AGO+10%LCO	8,4	21	5,7	851	1,4737	54
2	AGO+30%LCO	10,5	35	9,7	868	1,4855	46
2	AGO (2)	7,1	13	3,9	843	1,4684	-
2	AGO+50%LCO	12,5	53	14,0	886	1,4984	38
2	LCO	15,5	138	26	935	1,5328	-
2	AGO (3)	9,2	14	4,0	844	1,4687	-
2	LCO	17,5	139	26	936	1,5337	21
2	LCO (377 °C)	15,2	141	27	937	1,5355	21
2	LCO (380 °C)	21,5	149	29	937	1,5335	21
2	AGO/end	13,6	20	4,2	844	1,4688	-
	EN 590	max. 10	n	max. 8,0	820 - 845		46

Byly provedeny dva experimenty s přibližnou délkou 800 hodin. Hlavním rozdílem mezi těmito dvěma experimenty bylo složení nastříkované suroviny. V případě prvního experimentu byl po celou dobu nastříkován pouze AGO. V případě druhého experimentu byla na katalyzátor nastříkována směs AGO + LCO. Množství nastříkovaného LCO bylo postupně navyšováno od 10 % hm., 30 % hm. a 50 % hm., až po 100 % hm. LCO, který byl na katalyzátoru odsiřován přibližně po dobu 200 hodin.

Na počátku obou experimentů byla určena počáteční aktivita katalyzátoru za nástřiku suroviny AGO. Podmínky experimentu byly nastaveny tak, aby hydrodesulfurizace suroviny AGO proběhla s dostatečnou konverzí, a byl tak splněn legislativní požadavek na maximální obsah síry v produktu 10 mg.kg<sup>-1</sup>. Tento požadavek byl v obou případech splněn za tlaku 4,5 MPa, teploty 375 °C, WHSV 1,0 kg.dm<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> a poměru vodíku k surovině 300 m<sup>3</sup>.m<sup>-3</sup>. V závěru druhého experimentu, to znamená po zatížení katalyzátoru surovinou LCO byla opět nastříkována surovina AGO, a byl získán produkt AGO/end. Podle účinnosti odsiřování byl posouzen vliv nastříkované suroviny LCO na dlouhodobou aktivitu komerčního katalyzátoru. Postupným navyšováním LCO do suroviny AGO bylo umožněno efektivně posoudit, zda může mít konkrétní přídavek LCO negativní dopad na dlouhodobou aktivitu testovaného katalyzátoru. Po 120-ti hodinách nastříkování směsí 10 % a 30 % LCO v AGO, a následném odsiřování čistého AGO po dobu 80 hodin lze pozorovat minimální vliv na odsiřovací schopnost katalyzátoru. Nastříkování AGO ve směsi s 50 % LCO po dobu 70 hodin a čistého LCO po dobu 150 hodin se již na následné aktivitě při odsiřování AGO projeví výrazněji, z hodnoty produktu AGO (1) 7 mg.kg<sup>-1</sup> vzroste u produktu AGO (3) obsah síry až na 9,2 mg.kg<sup>-1</sup>. Maximální přípustné množství síry není ani v tomto případě překročeno. Tyto výsledky naznačují, že hydrogenace směsi 10 %, resp. 30 % LCO v surovině AGO je možná a nemá žádný dopad na dlouhodobou aktivitu testovaného katalyzátoru, naopak vyšší přídavek LCO, resp. hydrogenace samotného LCO způsobuje poměrně rychlý pokles aktivity katalyzátoru. K překročení maximálního obsahu síry dojde po 160-ti hodinách testu, kdy je nastříkován LCO spolu s mírným nárůstem teploty a rafinace AGO za zisku produktu AGO/end vykazují nárůst obsahu síry na 13,6 mg.kg<sup>-1</sup>.

V referenčním testu hydrorafinace AGO bylo bez problému dosaženo dostatečného odsiřování. Množství síry v produktu se v celém průběhu experimentu pohybovalo okolo 8,5 mg.kg<sup>-1</sup> a nebyl tak pozorován žádný pokles HDS aktivity katalyzátoru.

### 3.3. Zjištění rychlostní konstanty deaktivace

Pro vyhodnocení aktivity katalyzátoru byla použita integrální metoda pro reaktor s pevným ložem katalyzátoru. Předpokládá se, že deaktivace katalyzátoru probíhá jako reakce prvního řádu vůči aktivitě a rychlost odsiřování je také prvního řádu vůči sírné sloučenině.

Pro HDS reakci prvního řádu získáme kombinací vztahu pro výpočet reakční rychlosti a vztahu pro látkovou bilanci reaktoru s pevným ložem katalyzátoru následující rovnici:

$$F \cdot \frac{dc_s}{dW} = -k \cdot a(t) \cdot c_s \quad (1)$$

kde F představuje objemový nástřik kapaliny, W hmotnost katalyzátoru, c koncentraci složky S, k je rychlostní konstanta odsiřování, a je aktivita a t označuje čas.

Pro deaktivaci prvního řádu platí, že aktivita je exponenciálně závislá na čase a rychlostní konstantě deaktivace, což vyjadřuje vztah:

$$a = e^{-k_d \cdot t} \quad (2)$$

kde  $k_d$  je rychlostní konstanta deaktivace.

Dosažením do předchozího vztahu a logaritmováním se získá lineární závislost se směrnici rovnou rychlostní konstantě deaktivace:

$$\ln \left( \ln \left( \frac{c_{s0}}{c_s} \right) \right) = \ln \left( k \cdot \frac{W}{F} \right) - k_d \cdot t \quad (3)$$

Z provedených experimentů byla vypočtena rychlostní konstanta hydrodesulfurizace referenčního testu za použití AGO 9,24 kg<sub>L</sub>.kg<sub>kat</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>.

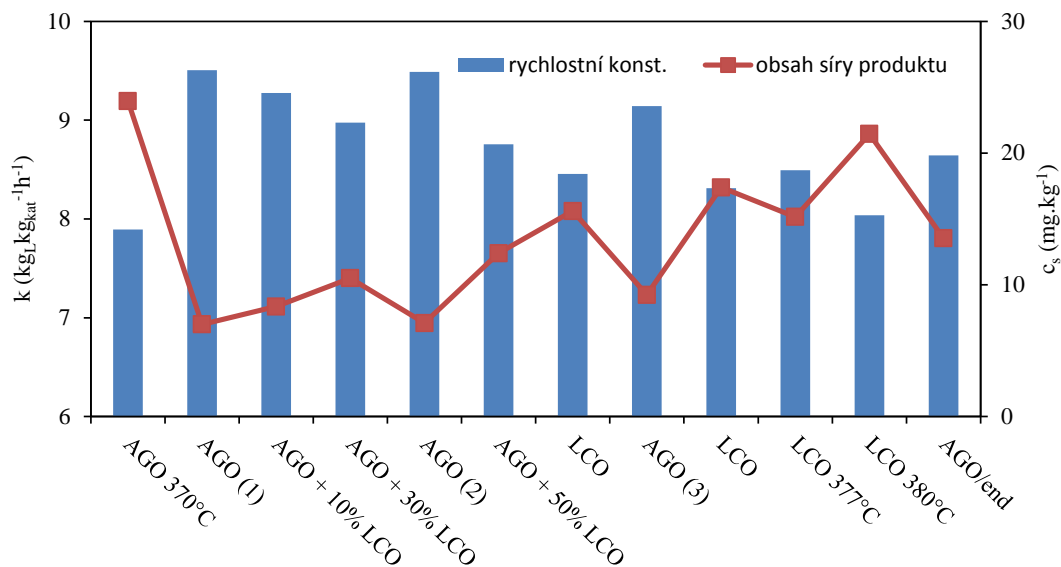
Je zcela zřejmé, že přídavek LCO má negativní vliv na rychlost hydrodesulfurizace, nejen když je LCO přítomen v nástřiku, ale také dochází ke snížení rychlostní konstanty hydrodesulfurizace při následné hydrorafinaci AGO, a to z výchozí hodnoty 9,51 kg<sub>L</sub>.kg<sub>kat</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> na hodnotu 9,49 kg<sub>L</sub>.kg<sub>kat</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> u produktu AGO (2), kde tato změna vlivem relativně malého přídavku LCO v předcházející části testu není příliš patrná, u produktu AGO (3) je pokles rychlostní konstanty na 9,14 kg<sub>L</sub>.kg<sub>kat</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> a výrazný vliv má dlouhodobější nastříkování LCO, kdy rychlostní konstanta hydrodesulfurizace AGO poklesne na konci testu až na hodnotu 8,64 kg<sub>L</sub>.kg<sub>kat</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>.

**Tabulka 4** Hodnoty rychlostních konstant hydrodesulfurizace a deaktivace vlivem přídavku LCO

Produkty	AGO (1)	AGO (2)	AGO (3)	AGO/end
Konstanta hydrodesulfurizace [kg <sub>L</sub> .kg <sub>kat</sub> <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> ]	9,51	9,49	9,14	8,64
Konstanta deaktivace, [h <sup>-1</sup> ]				3,45·10 <sup>-4</sup>

V průběhu testu tedy dochází k poklesu aktivity katalyzátoru o 9 %, v porovnání s referenčním testem odsiřování čistého AGO, kdy pokles činí 0,7 %.

Deaktivace byly vyhodnoceny podle rovnice č. 3 lineární regrese pro referenční podmínky s nástřikem čistého AGO po předchozích sériích směsných nástřiků. Stanovená hodnota rychlostní konstanty deaktivace má hodnotu 3,45·10<sup>-4</sup> h<sup>-1</sup>.



**Obr 1** Rychlostní konstanty hydrosulfurizace a výstupní koncentrace síry v závislosti na složení nastříkované suroviny při testování aktivity katalyzátoru Co-Mo, referenční teplota 375 °C, tlak 4,5 MPa

#### 4. Závěr

Lehký cyklový olej z fluidního katalytického krakování lze v omezeném množství použít jako součást suroviny pro proces hydrogenační rafinace ve směsi s ostatními středními destiláty. Přítomnost velkého množství aromátů má negativní vliv na aktivitu hydrosulfurizačního katalyzátoru. Za reakčních podmínek odsíření směsí obsahujících LCO, které byly použity v experimentech, produkt hydrosulfurizace na konci testu překročil povolené hodnoty síry určené legislativou. Přídavek LCO v množství 10 % hm. neovlivnil obsah síry v produktu, který nepřekročil  $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Na druhé straně však docházelo k překročení některých dalších kvalitativních parametrů, jako je obsah dusíku a hustota produktu, a k poklesu rychlostní konstanty hydrosulfurizace.

Z uvedených experimentů byly matematicky stanoveny rychlostní konstanty deaktivace  $3,45 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$  v závěru série testů s přídavky LCO a hydrosulfurizace  $9,24 \text{ kg}_L \cdot \text{kg}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  pro odsířování AGO. Přídavek LCO v množství 10 % a 30 % vedl k mírnému poklesu rychlostní konstanty na hodnotu  $9,49 \text{ kg}_L \cdot \text{kg}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , odsířování samotného LCO způsobilo při následném zpracování AGO pokles rychlostní konstanty na  $8,64 \text{ kg}_L \cdot \text{kg}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  a zároveň došlo k nedostatečnému odsíření, kdy obsah síry v produktu byl  $13,6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

#### Poděkování

Publikace je výsledkem projektu č. FR-TI3/084 řešeného s podporou MPO ČR, programu TIP v rámci centra UniCRE na infrastrukturu podpořené z prostředků Evropského fondu pro regionální rozvoj a ze státního rozpočtu ČR. Při řešení byla využita i účelová podpora na specifický vysokoškolský výzkum MŠMT č. 20/2013.

#### Literatura

1. Twisse F., Scott P.: EU Fuel Quality Monitoring Summary Report 2010, DG ENV.070307/572479/SER/C2, Didcot 2012.
2. www.acea.be, staženo 2. 1. 2013
3. Saiyasitpanich, P., Lu M., Keener T. C., Liang F., Khang, S. J.: The effect of diesel fuel sulfur content on particulate matter emission for a nonroad diesel generator. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 55, (2005), 993.
4. Sydbom A., Blomberg A., Parnia S., Stenfors N., Sandstrom T., Dahlen S. E.: Health effects of diesel exhaust emissions. *Eur. Respir. J.* 17, (2001), 733.
5. Corro G.: Sulfur impact on diesel emission control-a review. *React. Kinet. Catal. Lett.* 75, (2002), 89.
6. Blažek J., Rábl V.: *Základy zpracování a využití ropy*, Vydavatelství VŠCHT Praha, Praha 2006.
7. 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. *Catal. Today* 107-108, (2005), 12.
8. Fujikawa T.: Highly active HDS catalyst for producing ultra-low sulfur diesel fuels. *Top. Catal.* 52, (2009), 872.
9. Knudsen K. G., Cooper B. H., Topsøe H.: Catalyst and process technologies for ultra-low sulfur diesel fuel. *Appl. Catal. A: Gen.* 189, (1999), 205.
10. Ma X., Sakanishi K., Isolda T., Mochida I.: Comparison of sulfide Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in deep hydrosulfurization of gas oil fractions. *Prepr.-Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* 39, (1994), 622.

11. Segawa K., Takahashi K., Satoh S.: Development of new catalysts for hydrodesulfurization of gas oil. *Catal. Today* 63, (2000), 123.
12. Stanislaus A., Marafi A., Rana M. S.: Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catal. Today* 53, (2010), 1.
13. Liu Z., Zhang Q., Zheng Y., Chen J.: Effect of nitrogen and aromatics on hydrodesulfurization of light cycle oil predicted by a system dynamics model. *Energy Fuels* 22, (2008), 860.
14. Song T., Zhang Z., Chen J., Ring Z., Yang H., Zheng Y.: Effect of aromatics on deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Energy Fuels* 20, (2006), 2344.
15. Choi K. H., Sano Y., Korai Y., Mochida I.: An approach to the deep hydrodesulfurization of light cycle oil. *Appl. Catal.*, B 53, (2004), 275.
16. Kim J. H., Ma X., Song C.: Kinetic study of effects of aromatic compounds on deep hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 48, (2003), 553.
17. van Looij F., van der Laan P., Stork W. H. J., DiCamillo D. J., Swain J.: Key parameters in deep hydrodesulfurization of diesel fuels. *Appl. Catal.*, A 170, (1998), 1.
18. Koltai T., Macaud M., Guevara A., Schulz E., Lemaire M., Becaud R., Vrinat M.: Comparative inhibiting effect of polycondensed aromatics and nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of alkylidibenzothiophenes. *Appl. Catal.*, A 231, (2002), 253.
19. Kabe T., Ishihara A., Nomura M., Itoh T., Qi P.: Effects of solvents in deep desulfurization of benzothiophene and dibenzothiophene. *Chem. Lett.* 20, (1991), 2233.
20. Tomášek J., Blažek J., Zbuzek M., Kubička D.: Vlastnosti produktů hydrorafinace směsi atmosférického plynového oleje a lehkého cyklového oleje 1st International Conference on Chemical Technology, Mikulov 8.-10.4.2013

## Summary

Aneta Prokešová<sup>a</sup>, Michal Zbuzek<sup>b</sup>, Vratislav. Tukač<sup>a</sup>,  
David Kubička<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of organic technology, Institute of chemical technology Prague, <sup>b</sup> Research institute of inorganic chemistry, Záluží

### *Influence of LCO on hydrodesulfurization rate and catalyst deactivation*

Nowadays trend is a constant increase of consumption of diesel fuel. Simultaneously increases demand on production quality. Raw materials with higher aromatic and sulphur components content are added into the inlet streams, at the requirement of maintaining quality of the final product. Therefore, the effect of injecting of light cycle oil (LCO) was studied. LCO contains relatively large amounts of aromatic compounds. Polycyclic aromatic compounds may negatively affect diesel quality and sulphur content due to inhibiting effect Influence of different amount of LCO in inlet stream on product composition and degree of hydrodesulfurization was observed. On the basis of experimental data deactivation and hydrodesulfurization rate constants were mathematically determined.