

## POROVNÁNÍ ZKRÁPĚNÉHO A VZESTUPNÉHO TOKU SUROVINY V LABORATORNÍCH REAKTORECH

Michal Zbuzek<sup>1</sup>, David Kubička<sup>1</sup>, Aneta Prokešová<sup>2</sup>, Vratislav Tukač<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Ústav organické technologie VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28, Praha 6

email: michal.zbuzek@vuanch.cz,

Práce se zabývá možnostmi laboratorního testování aktivity odsiřovacích katalyzátorů využívaných při rafinaci středních ropných frakcí. Pro účely testování se používají reaktory s pevným ložem katalyzátoru se dvěma způsoby toku suroviny reaktorem. Cílem tohoto článku je porovnání výhod a nevýhod reaktoru zkrápěného a reaktoru se vzestupným tokem suroviny. Pracoviště VÚAnCh a.s. disponuje testovacím zařízením, které umožňuje provozování reaktoru s oběma způsoby toku.

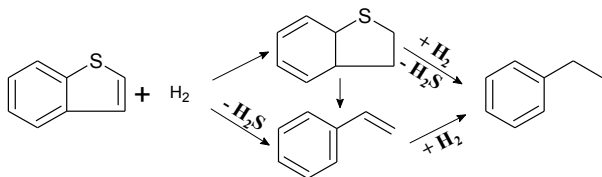
**Klíčová slova:** HDS, hydrodynamika, zkrápěný tok, vzestupný tok, ředění katalytického lože SiC

Došlo 8. 8. 2012, přijato 14. 9. 2012

### 1. Úvod

Zkrápěné reaktory s pevným ložem katalyzátoru jsou často využívány pro heterogenně katalyzované reakce systému plyn-kapalina. Úspěšný návrh průmyslového aparátu je závislý na datech získaných v laboratorním měřítku, které vedou k predikci chování a výkonu průmyslové jednotky [1].

Zda je možné testovat aktivitu odsiřovacích (HDS) katalyzátorů, jak v režimu zkrápěného tak probublávaného reaktoru, je předmětem studie a následných laboratorních testů. Při testech byl použit komerční katalyzátor, který je běžně používán jako náplň provozních zařízení při hydrogenačním odstranění síry ze středních ropných frakcí. Testy hydrodesulfurace (HDS) atmosférického plynového oleje (AGO) byly provedeny na pokusné základně Výzkumného ústavu anorganické chemie. Obecně při HDS reaguje sloučenina obsahující síru s vodíkem za vzniku uhlovodíku a H<sub>2</sub>S, jak je naznačeno na obrázku 1.



**Obr. 1** Odstranění síry hydrogenační rafinací (HDS)

Zkrápěný režim, obvykle používaný v průmyslových odsiřovacích jednotkách, je v laboratorním měřítku obtížně reprodukovatelný [2]. Kapalina proudící zkrápěným reaktorem obvykle tvoří v loži praménky, které nezajišťují potřebné smočení katalytických částic [3]. I při dodržení podmínek průmyslového procesu, jako je teplota, tlak nebo rychlost nástřiku, proto může docházet ve výsledku k odchýlkám od chování oproti průmyslovému aparátu [2]. Jedná se především o nedostatečné smočení katalyzátoru, výrazné axiální promíchávání apod. Tento problém je možno řešit ředěním

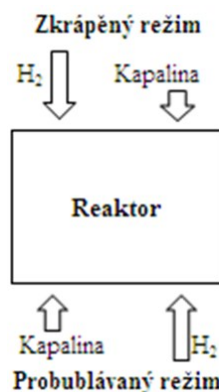
katalytického lože vhodným inertem a zavedením režimu zahlceného lože, který zajišťuje vyšší zádrž kapaliny v loži a lepší smočení katalyzátoru [4]. Na druhé straně nevýhodou tohoto uspořádání je vyšší axiální promíchávání [5].

Hydrodynamické parametry, jako je zádrž kapaliny, tlaková ztráta, doba zdržení a axiální promíchávání ve vícefázovém reaktoru, závisí na geometrii systému, velikosti a průměru reaktoru a na rozměrech katalytických a inertních částic [6, 7].

### 2. Teoretická část

Reaktory s pevným ložem mohou být provozovány ve třech základních uspořádáních [8]:

- v souproutém zkrápěném režimu je plyn i kapalina přiváděna vrchní částí reaktoru
- v souproutém zahlceném probublávaném režimu, je plyn i kapalina přiváděna spodní částí reaktoru
- protiproudě znamená, že plyn je nástřikován buď spodem, nebo horem a současně proudí kapalina vždy v opačném směru než plyn



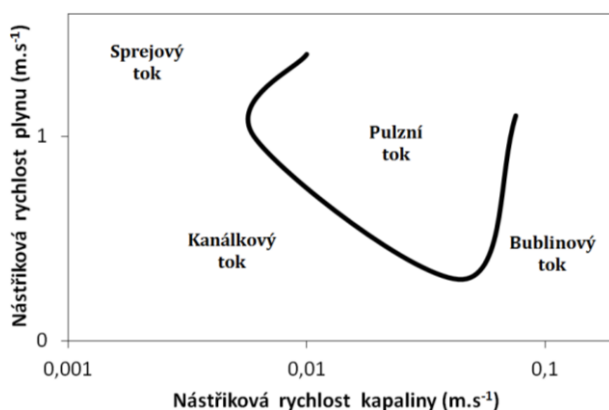
**Obr. 2** Znázornění možného přívodu kapaliny a plynu do reaktoru

## 2.1. Režimy toku zkrápěného reaktoru

Ve zkrápěném uspořádání jsou pozorovány čtyři základní režimy toku:

- **kanálkový** - plyn je kontinuální fáze, kapalina tvoří v loži praménky, film a kapky,
- **pulzní** - kapalina i plyn jsou kontinuální, tvoří pulzy,
- **sprejový** - plyn je kontinuální, kapalina je jemně dispergovaná,
- **bublinový** - kapalina je kontinuální fáze, plyn tvoří bubliny.

Tyto mohou být dále klasifikovány jako režim s nízkou interakcí (kanálkový tok) a s vysokou interakcí (pulzní, sprejový a bublinový tok) [10]. Režimy toků v závislosti na nástřikových rychlostech jsou zobrazeny na obrázku 3.



**Obr. 3** Režimy toku v souprůdém zkrápěném reaktoru v závislosti na rychlostech plynu a kapaliny [8]

K charakterizaci odsiřovacího katalyzátoru jsou obvykle v laboratorním měřítku používány reaktory, které pracují v přechodné oblasti mezi kanálkovým a pulzním tokem, nebo přímo v pulzním režimu. Parametry provozních a laboratorních reaktorů jsou velmi odlišné, průměr a délka průmyslových aparátů jsou mnohonásobně větší. Proto není možné provozovat laboratorní experimenty za stejných podmínek, jako provozní. Režimy toku jsou často odlišné, a to i při stejných mírových rychlostech. I tak je ale využití malých laboratorních reaktorů pro testování nových katalyzátorů a optimalizaci stávajících procesů výhodné, a to zejména z hlediska jednoduššího provedení. Taktéž je laboratorní reaktor levnější na provoz vzhledem k malému použitému množství katalyzátoru a vstupních surovin, a v neposlední řadě je především v případě exotermních reakcí bezpečnější vzhledem ke snadnějšímu řízení teploty a celkově menšímu množství uvolněného reakčního tepla [11]. V tabulce 1 jsou shrnuty běžné parametry průmyslových a laboratorních reaktorů.

**Tab. 1** Parametry průmyslových a laboratorních aparátů

	Průmyslový reaktor	Pilotní reaktor
Délka (m)	5-25	0,5-2,0
Průměr (cm)	100-400	0,5-10,0
Rychlost plynu ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ )	15-200	1,5-22
Rychlost kapaliny ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ )	0,8-2,5	0,08-0,25
Smočení výplně	Kompletní	Částečné
Režim toku	Kanálkový/pulzní	Kanálkový
Nedokonalá distribuce	Zřídka	Často
Axiální promíchávání	Zanedbatelná	Významné
Smočení katalyzátoru	Velmi dobré	Chudé
Transport hmoty	Velmi dobrý	Chudý
Kanálkový a stěnový tok	Zanedbatelný	Významný
Provozní režim	Neizotermní	Izotermní

Kromě běžných laboratorních reaktorů, jejichž průměrné parametry jsou uvedeny v tabulce 1, mohou být experimenty prováděny také v mikro-reaktorech, jejichž průměr se obvykle pohybuje okolo 1 cm, délka lože 10 cm a objem použitého katalyzátoru 0,008 litru. Poloprovozní reaktory mají obvykle průměr od 4 cm, délku lože 8 m a jsou vyplněny katalyzátorem o objemu 10 litrů a více [12]. Použití mikroreaktorů je vhodné především z hlediska ekonomického, obzvláště například oproti poloprovozním aparátům, ale jsou v mnoha směrech limitovány. Především použití velmi nízkých nástřikových rychlostí kapaliny je, obzvláště při použití katalyzátoru průmyslových rozměrů, značně problematické [13].

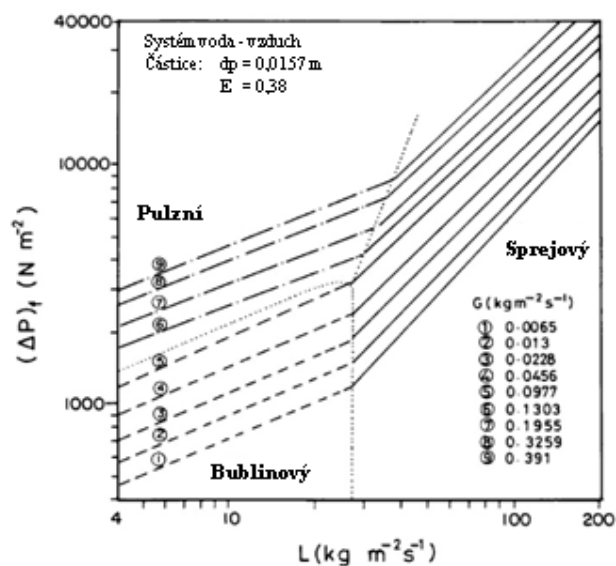
Vzhledem k malým rozměrům testovacích reaktorů a malým nástřikům kapaliny, které vedou k nedostatečnému smočení povrchu katalyzátoru a tím k jeho nedostatečnému využití, je vhodné jako alternativu použít reaktor se vzestupným tokem, který zajišťuje dostatečnou zádrž kapaliny v loži.

## 2.2. Režimy toku probublávaného reaktoru

V probublávaném uspořádání jsou pozorovány tři základní režimy toku:

- **pulzní** - kapalina i plyn jsou kontinuální, tvoří pulzy,
- **sprejový** - plyn je kontinuální, kapalina je jemně dispergovaná,
- **bublinový** - kapalina je kontinuální fáze, plyn tvoří bubliny.

Je ovšem nutné brát v úvahu to, že zkrápěný a probublávaný režim vykazují každý jinou hydrodynamiku a rozdílný transport hmoty a tepla.



Obr. 4 Režimy toku probublávaného reaktoru s pevným ložem [14]

Z hlediska možnosti přímé interpretace dat je vhodné použití zkrápěného reaktoru i za cenu horšího smočení katalytického lože, než použití zahlceného režimu, který sice poskytuje dokonale smočené katalytické částice, ale data nemohou být přímo použita pro simulaci průmyslového aparátu, který pracuje ve zkrápěném režimu, protože se liší doby prodlení.

Ideální laboratorní reaktor by měl splňovat následující požadavky:

- možnost charakterizace ideálním chováním (pístový tok, použití jednoduchých matematických rovnic pro vyhodnocení),
- reakční podmínky musí být zvoleny tak, aby byl zanedbatelný vliv transportních charakteristik ovlivňujících výkon katalyzátoru,
- musí být brána v úvahu termodynamická rovnováha.

Dále je vhodné brát v úvahu i další aspekty, netýkající se přímo reakce, a to:

- cenu reaktoru a snadnost jeho sestavení a provozování,
- snadnost odebírání vzorků pro analýzu.

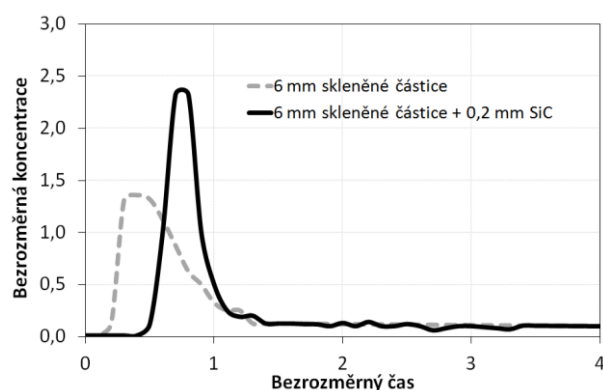
Laboratorní měření na poloprovozní aparatuře a aplikace zjištěných dat do průmyslového měřítka je prvním krokem k úspěšnému návrhu provozního zařízení. Nástřikové rychlosti kapaliny a plynu je vhodné volit tak, aby odpovídaly reálným rychlostem v průmyslovém aparátu.

### 2.3. Ředění katalytického lože inertním materiálem

Délka a vnitřní průměr laboratorních reaktorů jsou řádově odlišné od průmyslových zařízení. Při použití originálního provozního katalyzátoru je poměr průměru reaktoru vzhledem k průměru katalyzátoru velmi malý, což vede k řadě negativních jevů v distribuci kapaliny v katalytickém loži.

Aby mohl být pro laboratorní testy a získání reprodukovatelných výsledků použit běžný průmyslový katalyzátor, je vhodné pro zajištění lepšího smočení částic a dostatečné zádrže kapaliny ředit lože inertními částicemi malého průměru. Ředění katalytického lože inertem má pozitivní vliv nejen na lepší smočení katalytického povrchu, ale také se výrazně uplatňuje při zlepšení teplotních charakteristik lože a potlačení vzniku teplotních gradientů, které mohou mít nepříznivý a destruktivní vliv na částici katalyzátoru. Také se, díky použití malých ředících inertních částic, přibližuje režimu žádanému ideálnímu pístovému toku a snižuje se axiální disperze.

Kulkarni a kol. [1] se mimo jiné ve své práci zabývali vlivem přítomnosti ředícího materiálu. Jak je vidět na obrázku 5, použití 0,2 mm SiC vede významně k idealizaci toku ložem, kdy je potlačena axiální disperze a charakter toku se přiblíží pístovému.



Obr. 5 Vliv použití inertního ředícího materiálu na distribuci kapaliny v neporézním loži [1]

Nejen samotné ředění katalytického lože, ale také výběr vhodné velikosti inertních částic je důležitým parametrem ovlivňujícím chování reaktoru s pevným ložem. Mezerovitost samotného katalytického lože ovlivňuje schopnost inertních částic zaplnit mezery mezi zrny katalyzátoru [15].

#### 2.3.1 Katalytické částice

De Wind a kol. [2] se ve své práci zabývali vlivem tvaru částic na jejich katalytickou aktivitu, konkrétně porovnávali extrudáty dvou typů: válečky o průměru 1,5 mm a čtyřlístky o průměru 1,3 mm. Jednoduché tvary poskytují ve zkrápěném režimu za použití nízké rychlosti nástřiku suroviny stejně dobré výsledky jako tvarované extrudáty. Ve zkrápěném režimu se již vliv tvaru extrudátů projeví, a to ve prospěch katalyzátoru ve tvaru čtyřlístku, bez ohledu na vstupní rychlost suroviny.

Také orientace katalytické částice v loži může mít výrazný vliv na efektivitu procesu. U extrudátů tvaru čtyřlístku byla v případě jejich horizontálního umístění v loži pozorována snížená aktivita pro zkrápěný režim, a to až o 20 % při vyšší nástřikové rychlosti a o 35 % při nižší nástřikové rychlosti. Lze předpokládat, že tento

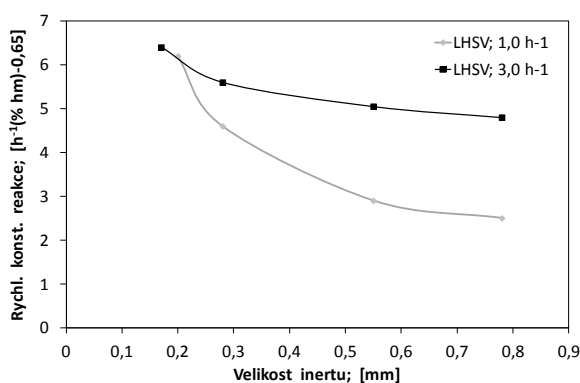
pokles aktivity byl způsoben nedokonalým smočením. U zahlceného lože nebyl efekt vlivu orientace částic pozorován.

Obecně se tedy dá říci, že tvar a orientace katalytických částic má v případě zahlceného režimu minimální vliv na výkon reaktoru, oproti režimu zkrápěnému, kde na těchto parametrech záleží.

### 2.3.2 Inertní částice

Velikost použitých inertních částic má významný vliv na distribuci kapaliny ložem reaktoru. Menší inertní částice zvyšují zádrž kapaliny a idealizují tok, což vede k poklesu axiální disperze. Běžně používaná velikost inertních částic pro laboratorní experimenty se pohybuje v rozmezí 0,2 - 0,5 mm. V případě, kdy dojde ke zvětšení průměru částic inertu, je pro zachování stejného výkonu a hydrodynamických vlastností nutné zvýšit nástřikovou rychlost kapaliny. Inertní částice se dostávají do mezer mezi zrnky katalyzátoru, které vyplní a zvýší zádrž kapaliny a zlepši smočení povrchu katalyzátoru. Pokud jsou použité inertní částice příliš velké, nedochází k dostatečnému vyplnění těchto volných prostor, a tudíž přítomnost inertu nevede v takové míře k požadovanému zefektivnění využití katalyzátoru.

Bej a kol. [13] zkoumali vliv velikosti inertních částic na výkon odsiřovací (HDS) aktivity mikroreaktoru při použitím objemu katalyzátoru 5 ml, teplotě 340 °C, a za nastříkovaného množství suroviny v m<sup>3</sup> na 1 m<sup>3</sup> katalyzátoru hodinově zkráceně LHSV (1 a 3 h<sup>-1</sup>) a za poměru H<sub>2</sub>/surovina: 500 Nm<sup>3</sup>·m<sup>-3</sup>. Surovinou byl v tomto případě plynový olej (GO). Bylo zkoumáno pět různých průměrů inertních SiC částic. Při použití částic v rozmezí průměrů 0,19 - 0,25 mm dochází se snižováním velikosti SiC ke zvyšování rychlostní konstanty. Pro částice 0,16 mm a menší již jejich velikost na hodnotu rychlostní konstanty nemá vliv (viz obrázek 6).



**Obr. 6** Vliv velikosti částic inertní výplně a použité LHSV na rychlostní konstantu reakce [13]

Vzhledem k větší mezerovitosti katalytického lože u stěny reaktoru, než v jeho středu, dochází u stěn ke zvýšení rychlosti proudu kapaliny. Tento jev je nazýván stěnový tok a jeho přítomnost je nežádoucí; má negativ-

ní vliv na reakční rychlost, jelikož díky větší mezerovitosti lože u stěny je zde menší podíl katalytických částic a kapalina tudíž dobře neproreagovává. Stěnový tok lze eliminovat ředěním inertními částicemi, avšak při nehomogenitě lože může dojít naopak k jeho zintenzivnění. Intenzitu stěnového toku může ovlivňovat také tvar katalytických částic nebo změna v rychlostech nástřiku plynu a kapaliny.

Stěnový tok je dostatečně eliminován za podmínek průměru reaktoru k částici výplně  $\geq 25$ . Dalším důležitým parametrem, který by měl být splněn, aby byl vliv toku podél stěny minimalizován, je hodnota poměru velikostí katalyzátoru a inertní částice. Tato hodnota by měla být menší nebo rovna 10. V případech použití příliš malých inertních částic by se mohl vyskytnout obtok kapaliny v loži [16].

## 2.4. Teoretické srovnání výhod a nevýhod zkrápěného a probublávaného reaktoru

### 2.4.1 Zkrápěný reaktor

#### Výhody

- Režim toku blízký pístovému, což vede k vysokým konverzím.
- Nízké ztráty katalyzátoru, výhodné především při použití drahého katalyzátoru.
- Poměrně jednoduchá konstrukce.
- Možnost pracovat za vysokého tlaku a teploty.
- Nízké investiční a provozní náklady.
- Možnost regulovat rychlost kapaliny v závislosti na požadovaném smočení katalyzátoru a transportu hmoty a tepla.
- Při zvýšení průtoku plynu dochází k lepší distribuci kapaliny a omezení stěnového toku.
- Vhodné pro reakce limitované plynným reaktantem.
- Snadnější transport plynu přes film kapaliny na povrch katalyzátoru.

#### Nevýhody

- Malé využití katalyzátoru, vzhledem k použití poměrně velkých částic.
- Částice menší, než 1 mm, vykazují velkou tlakovou ztrátu.
- Nedokonalé smočení katalyzátoru a kanálování kapaliny v loži, obzvláště při malých nástřikových rychlostech.
- Nevhodnost pro velmi viskózní nebo pěnovité kapaliny.
- Citlivost k tepelným změnám, obtížný odvod reakčního tepla.
- Nižší zádrž kapaliny ve srovnání s probublávaným reaktorem.
- Náročná výměna použitého katalyzátoru.

### 2.4.2 Probublávaný reaktor

#### Výhody

- Vyšší zádrž kapaliny oproti zkrápěnému režimu.
- Lepší efektivita smočení katalytických částic.

- Rovnoměrnější distribuce toku kapaliny.
- Vyšší koeficient přestupu hmoty kapalina-pevná látka.
- V případě vzniku úsad na katalyzátoru může docházet k jejich vymývání, což prodlužuje životnost katalyzátoru.
- Efektivnější transport tepla mezi pevnou a kapalnou fází.

#### Nevýhody

- Konverze sírných sloučenin klesá s rostoucími průtoky plynu a kapaliny.
- Vyšší požadavky na čerpadla pro překonání hydrostatického tlaku.
- Nutnost zavedení opatření omezujících fluidizaci katalyzátoru.
- Vznik stagnačních zón v loži.
- Vyšší axiální disperze.
- Horší transport plyn – kapalina.

### 3. Experimentální část

Realizace experimentů, jejichž cílem je zjištění, který z reaktorových režimů “zkrápěný nebo probublávaný” vede k lepším výsledkům z pohledu HDS, byla provedena následujícím způsobem. Byly realizovány testy, jak v režimu zkrápěného reaktoru, tak následně za stejných reakčních podmínek v režimu probublávaného reaktoru. Testovací podmínky byly zvoleny následovně:

teplota:	355 °C,
tlak:	4,5 MPa,
H <sub>2</sub> /surovina:	300 Nm <sup>3</sup> ·m <sup>-3</sup> ,
zatížení (WHSV):	2,0; 1,4; 1,2 kg·dm <sup>-3</sup> ·h <sup>-1</sup>

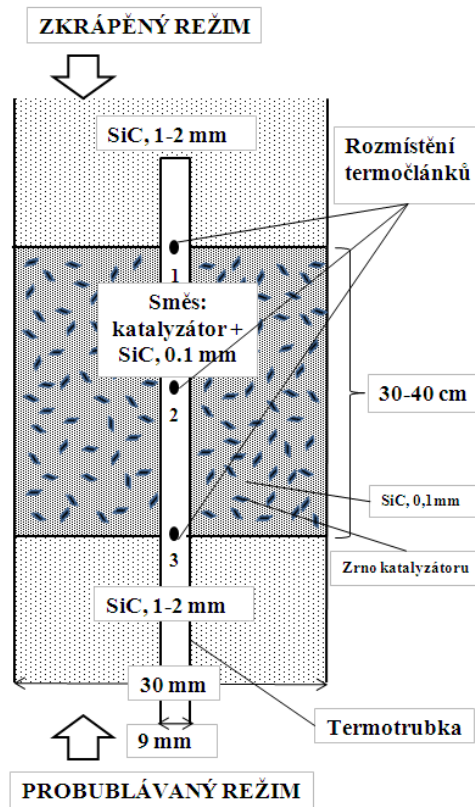
#### 3.1. Laboratorní reaktor

Test porovnání zkrápěného a vzestupného toku suroviny byl realizován na průtokovém tlakovém reaktoru s bližší specifikací v tabulce 2. Násyp katalyzátoru do reaktoru, pozice katalyzátoru + pozice termočlánků jsou zobrazeny na obrázku 7.

**Tab. 2** Podrobná specifikace laboratorního reaktoru

	Specifikace reaktoru
Délka (m)	0,8
Průměr (mm)	30
Termotrubka (mm)	9,0
Rychlost plynu (kg·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	0,001 – 0,002
Rychlost kapaliny (kg·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	0,047 – 0,079
Provozní režim	Izotermní

Reaktor je vyhříváný míchanou solnou lázní s automatickou regulací teploty. Teplota v katalytické vrstvě se měří pomocí tří termočlánků. Surovina se nastříkuje z váženého zásobníku a zaznamenává se okamžitá a průměrná hmotnost nástřiku.



**Obr. 7** Násyp katalyzátoru do laboratorního reaktoru

Před vstupem do reaktoru se surovina míší s vodíkem. Měření průtoku plynu na vstupu se provádí regulátorem průtoku Brooks. Průtok plynu na výstupu je kontrolován membránovým plynoměrem.

Reakční směs se za reaktorem ochlazuje a kontinuálně uvolňuje do jednoho ze dvou beztlakových odlučovačů. Odtah, v tomto případě čtyřhodinový, se před vypouštěním z odlučovače propírá vodíkem po dobu 2 hodin, aby neobsahoval H<sub>2</sub>S. Testovací jednotka je napojena na řídicí a kontrolní systém Honeywell.

#### 3.2. Surovina

Pro testování zkrápěného a probublávaného režimu byl jako surovina použit atmosférický plynový olej. Tato surovina se standardně zpracovává na hydrogenační rafinaci středních ropných destilátů v rafinérii v Litvínově. Podrobná charakteristika suroviny je zobrazena v tabulce 3.

#### 3.3. Násyp reaktoru + ředění

S ohledem na délku reaktoru a zajištění isotermního teplotního profilu bylo pracováno se 100 ml katalyzátoru. Katalyzátor byl před násypem do reaktoru ředěn inertním materiálem (SiC) o velikosti částic 0,1 mm.

Inertní materiál podle klasifikace FEPA odpovídá označení MESH 60. Na dno reaktoru byla nasypána vrstva inertního materiálu SiC o velikosti zrna 1 - 2 mm. Tato vrstva slouží jako podsyp katalytické vrstvy v reaktoru se zkrápěným režimem.



**Tab. 3** Vybrané vlastnosti suroviny AGO

Vlastnost	Jednotky	Metoda	AGO
Hustota, 15 °C	kg·m <sup>-3</sup>	ASTM D4052	857,1
Index lomu, 20 °C	-	ASTM D1218	1,4763
Barva	-	ASTM D1500	0,9
Obsah síry	mg·kg <sup>-1</sup>	ASTM D3120	12 900
Obsah dusíku	mg·kg <sup>-1</sup>	ASTM D4629	201,3
TVP	°C	ČSN-23015	-1
Bod tuhnutí	°C	ASTM D97	-5
Bod vzplanutí	°C		118
Viskozita, 40 °C	mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	ASTM D495	4,66
HPLC			
Nasyčené	% hm.		64,3
Mono-aromáty	% hm.		21,0
Di-aromáty	% hm.		14,2
Tri-aromáty	% hm.		0,5
n-d-M (IČ)	-	-	-
C <sub>A</sub>	% hm.	-	16,9
C <sub>P</sub>	% hm.	-	62,5
C <sub>N</sub>	% hm.	-	20,6
Destilační křivka	-	ASTM D86	-
IBP	°C	-	215,6
5 % hm.	°C	-	257,0
95 % hm.	°C	-	372,9
FBP	°C	-	379,7
Cetanový index	-	-	55,0

Umožňuje tak zachycení jemného inertního materiálu (0,1 mm) v katalytické vrstvě a zabráňuje tak průniku drobných zrn SiC až k regulačním prvkům testovacího zařízení, což by mohlo negativně ovlivnit průběh testu a zkrátit životnost testovacího zařízení. Zároveň tato vrstva slouží k dokonalému promíchání suroviny a plynu v reaktoru s probublávaným režimem. Směs katalyzátoru a SiC o velikosti 0,1 mm byla připravena v 10 vzorkovnicích. V každé ze vzorkovnic bylo 10 ml katalyzátoru v původní velikosti a 10 ml SiC o velikosti 0,1 mm. Vzorkovnice s touto směsí byly postupně nasypany do laboratorního reaktoru. Vrchní část reaktoru byla dosypána inertem o velikosti 1 - 2 mm. Tato část by měla sloužit k promíchání suroviny a plynu, a zároveň k jejich předehřevu před vstupem na katalytické lože v případě reaktoru se zkrápěným tokem suroviny.

### 3.4. Katalyzátor

U obou testů byl použit komerční HDS katalyzátor s aktivními složkami Co a Mo ve tvaru výtlaků Tri-lobe. Bližší specifikace katalyzátoru je v tabulce 4.

**Tab. 4** Vybrané vlastnosti komerčního katalyzátoru

Vlastnost	Jednotky	Metoda	Kat.
Sypná hmotnost	kg·m <sup>-1</sup>	D4164	792
Průměr	mm		1,26
Délka	mm		3,26
Tlaková pevnost	N	D4179	5,2
Ztráta žiháním 600 °C	% hm.	UOP 954	1,3

## 4. Výsledky a diskuse

Na základě provedených testů se dvěma různými provozovanými režimy „zkrápěný a probublávaný reaktor“ byly dosaženy výsledky uvedené v tabulkách 5 a 6.

Z výsledků je zřejmé, že testování aktivity HDS katalyzátorů pro hydrogenační rafinaci středních ropných destilátů (plynového oleje) je lepší realizovat v režimu zkrápěného reaktoru, neboť výsledky získané při tomto provozovaném režimu jsou mnohem lepší v porovnání s režimem probublávaného reaktoru.

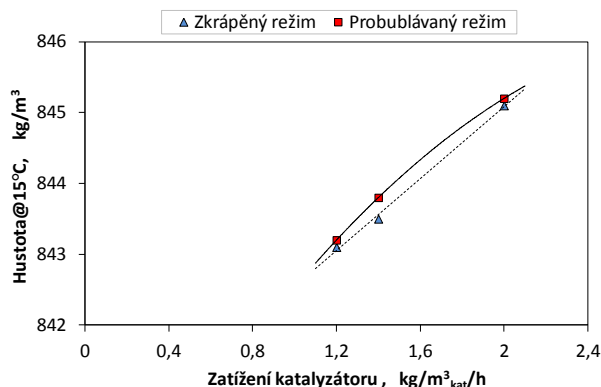
**Tab. 5** Vlastnosti produktů v závislosti na zatížení (WHSV) v režimu zkrápěného reaktoru

WHSV	Hustota při 15 °C (kg·m <sup>-3</sup> )	Index lomu	Barva	Obsah síry (mg·kg <sup>-1</sup> )
ASTM norma	D4052	D1218	D1500	D3120
2,0	845,1	1,4686	0,6	47,3
1,4	843,5	1,4673	0,8	20,6
1,2	843,1	1,4667	0,9	12,1

**Tab. 6** Vlastnosti produktů v závislosti na zatížení v režimu probublávaného reaktoru

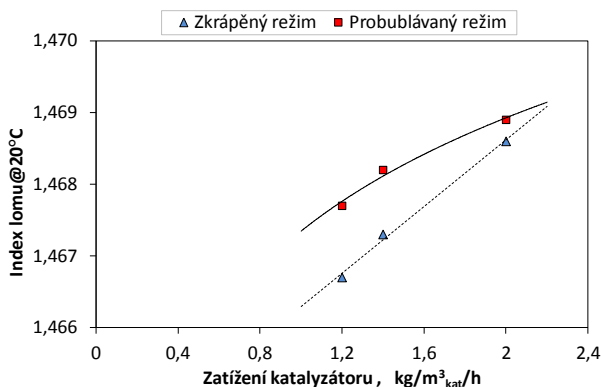
WHSV	Hustota při 15 °C (kg·m <sup>-3</sup> )	Index lomu	Barva	Obsah síry (mg·kg <sup>-1</sup> )
ASTM norma	D4052	D1218	D1500	D3120
2,0	845,2	1,4689	0,7	78,0
1,4	843,8	1,4682	0,9	49,1
1,2	843,2	1,4677	0,9	25,7

Na obrázku 8 je zobrazena závislost hustoty produktu na WHSV a na způsobu provozovaného režimu. Z obrázku je dále zřejmé, že při všech testovaných hladinách WHSV bylo dosaženo nižší hustoty produktu právě v režimu zkrápěného reaktoru. Tato skutečnost naznačuje, že v případě provozu reaktoru zkrápěným režimem lze očekávat vyšší konverzi.

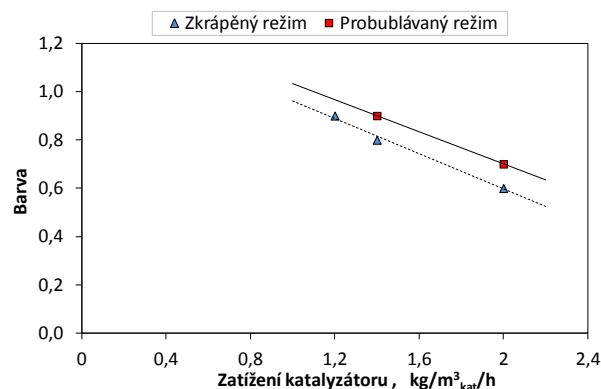


**Obr. 8** Závislost hustoty na WHSV a režimu provozovaného reaktoru (zkrápěný & probublávaný)

Na obrázku 9 a 10 je zobrazena závislost indexu lomu a barvy produktu na WHSV a na způsobu provozovaného režimu. Z obrázků je zřejmé, že při všech testovaných WHSV bylo dosaženo nižších indexů lomu a nižší barvy právě v režimu zkrápěného reaktoru. Dále je z obrázku 10 patrné, že rozdíly mezi provozovanými režimy se zmenšují se zvyšujícím se zatížením. Tato skutečnost naznačuje, že v případě provozu reaktoru probublávaným režimem probíhají rafinační reakce pomaleji v porovnání s režimem zkrápěného reaktoru.

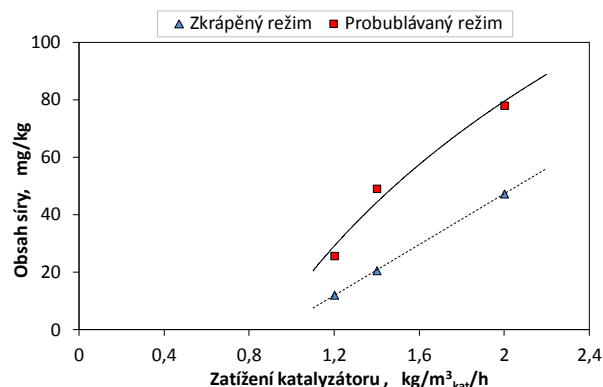


**Obr. 9** Závislost indexu lomu na WHSV a režimu provozovaného reaktoru (zkrápěný & probublávaný)



**Obr. 10** Závislost barvy na WHSV a režimu provozovaného reaktoru (zkrápěný & probublávaný)

Na obrázku 11 je zobrazena závislost obsahu síry na WHSV a na způsobu provozovaného režimu. Z obrázku 11 je vidět, že lepší výsledky HDS bylo dosaženo s režimem zkrápěného reaktoru. Při zatížení 1,2 kg·m<sup>-3</sup> byla surovina za režimu zkrápěného reaktoru odsířena na hodnotu 12,1 mg·kg<sup>-1</sup>. Surovina byla odsířována za obdobných reakčních podmínek na stejném katalyzátoru s režimem probublávaného reaktoru. Bylo tak dosaženo výrazně horších výsledků obsahu síry rafinovaného produktu, a to 25,7 mg·kg<sup>-1</sup>.



**Obr. 11** Závislost obsahu síry na WHSV a režimu provozovaného reaktoru (zkrápěný & probublávaný)

## 5. Závěr

Byly realizovány laboratorní testy porovnání vlivu uspořádání testovacího katalytického reaktoru v režimu zkrápěného toku a probublávaného pevného lože katalyzátoru se souprůdným vzestupným tokem vodíku a suroviny. Reakční podmínky byly zvoleny tak, aby co nejpřesněji napodobovaly podmínky provozního zařízení (tlak 4,5 MPa, teplota 355 °C, poměr H<sub>2</sub>/surovině 300 Nm<sup>3</sup>·m<sup>-3</sup>, vše při hodnotách WHSV 2,0; 1,4 a 1,2 kg·m<sup>-3</sup>·h<sup>-1</sup>).

V literatuře je jako vhodnější uváděno použití zkrápěného reaktoru i za cenu horšího smočení katalytického lože. Pro zajištění lepšího smočení byla katalytická vrstva ředěna inertními částicemi karbidu křemíku. V uvedených testech byly použity inertní částice o velikosti 0,1 mm. Použitím menšího zrna inertního materiálu lze zlepšit hydrodynamiku reaktoru.

S reaktorem v režimu vzestupného toku fázi (probublávaný režim) bylo dosaženo ve všech ohledech horších výsledků (nižší konverze, vyšší index lomu a horší barva u kapalného produktu).

## Poděkování

Autoři děkují MPO-ČR za finanční podporu poskytnutou v rámci programu TIP (č. projektu FR-TI3/084). Publikace je výsledkem projektu číslo FR-TI3/084, řešeného v rámci centra UniCRE.

Autoři z VŠCHT děkují financování z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č.21/2012).

## Literatura

1. Kulkarni R. R., Wood J., Winterbottom J. M., Stitt E. H.: Effect of Fines and Porous Catalyst on Hydrodynamics of Trickle Bed Reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 2005, 9497
2. DeWind M., Plantenga F. L., Heinerman J. J. L., Free H. W. H.: Upflow versus downflow testing of hydrotreating catalysts. *Appl. Catal.* 43, 1988, 239.
3. Carruthers J. D., DiCamillo D. J.: Pilot plant testing of hydrotreating catalysts: influence of catalyst condition, bed loading and dilution. *Appl. Catal.* 43, 1988, 253.
4. Burkhardt T., Verstraete J., Galtier P., Kraume M.: Residence time distributions with a radiotracer in a hydrotreating pilot plant: Upflow versus downflow operation. *Chem. Eng. Sci.* 57, 2002, 1859.
5. Thanos A. M., Bellos G. D., Galtier P. A., Papayannakos N. G.: Bed length effect on the liquid phase non-idealities and holdup in pilot scale upflow reactors. *Catal. Today* 79-80, 2003, 235.
6. Chander A., Kundu A., Bej S. K., Dalai A. K., Vohra D. K.: Hydrodynamic characteristics of cocurrent upflow and downflow of gas and liquid in a fixed bed reactor. *Fuel* 80, 2001, 1043.
7. Iliuta I., Thyron F. C., Muntean O.: Axial dispersion of liquid in gas-liquid cocurrent downflow and upflow fixed-bed reactors with porous particles. *Chem. Eng. Res. Des.* 76, 1998, 64.
8. Mary G., Chaouki J., Luck F.: Trickle-bed laboratory reactors for kinetic studies. *Int. J. Chem. React. Eng.* 7, 2009.
9. Pitault I., Fongarland P., Mitrovic M., Ronze D., Forissier M.: Choice of laboratory scale reactors for HDT kinetic studies or catalyst tests. *Catal. Today* 98, 2004, 31.
10. Saroha A. K., Khera R.: Hydrodynamic study of fixed beds with cocurrent upflow and downflow. *Chem. Eng. Process.* 45, 2006, 455.
11. 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. *Catal. Today* 64, 2001, 333.
12. Bej S. K.: Performance evaluation of hydroprocessing catalysts-A review of experimental techniques. *Energy Fuels* 16, 2002, 774.
13. Bej S. K., Dabral R. P., Gupta P. C., Mittal K. K., Sen G. S., Kapoor V. K., Dalai A. K.: Studies on the Performance of a Microscale Trickle Bed Reactor Using Different Sizes of Diluent. *Energy Fuels* 14, 2000, 701.
14. Murugesan T., Sivakumar V.: Pressure drop and flow regimes in cocurrent gas-liquid upflow through packed beds. *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)* 88, 2002, 233.
15. Finkers H. J., Hoffmann A. C.: Structural ratio for predicting the voidage of binary particle mixtures. *AIChE J.* 44, 1998, 495.
16. Mederos F. S., Ancheyta J., Chen J.: Review on criteria to ensure ideal behaviors in trickle-bed reactors. *Appl. Catal., A* 355, 2009, 1.

## Summary

Michal Zbuzek<sup>1</sup>, David Kubička<sup>1</sup>, Aneta Prokešová<sup>2</sup>,  
Vratislav Tukač<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Research Institute of Inorganic Chemistry (VÚAnCh-UniCRE), Záluží 1, 436 70, Litvinov, Czech Republic

<sup>2</sup> Institute of Chemical Technology, Prague, Department Organic Technology, Technická 5, 166 28, Prague, CZ

### *Upflow and Downflow Mode in laboratory Fixed Bed Reactors*

Paper deals the possible regimes of testing HDS catalysts in laboratory reactors. There are used fixed bed reactors with two feeding methods of raw materials through reactor. The aim of this paper is to compare the advantages and disadvantages of reactor setups in Upflow & Down-flow mode. Research institute of inorganic chemistry disposes with testing facility, which allows both ways of reactor operations.