

SAVREMENI PRAVCI RAZVOJA KATALITIČKIH PROCESA U RAFINERIJSKOJ PRERADI NAFTE – Osvrt na proces hidroobrade

Sve strožiji zahtevi u pogledu kvaliteta različitih rafinerijskih proizvoda, a pre svega, u pogledu maksimalnog sadržaja sumpornih jedinjenja koji je limitiran od 1995. u benzinu, dizelu, gasnom ulju i mlaznom gorivu, uz tendenciju daljeg smanjenja sadržaja sumpora do 2005, bili su povod da se u mnogim rafinerijama u svetu ozbiljno sagleda efikasnost postrojenja za hidroobradu, utiče na razvoj i izbor odgovarajućih katalizatora za proces hidroobrade ali i tipa reaktora u kome se može na najbolji način obezbediti potrebna konverzija sumpornih i drugih jedinjenja (azota, aromata). Iako se savremena rafinerijska obrada nafte zasniva na primeni više različitih katalitičkih procesa, u radu se posebno daje osvrt na razvoj katalizatora koji omogućavaju praktično potpuno uklanjanje sumpora ali i znatnu redukciju aromatskih i organskih jedinjenja azota u lakim i srednjim destilatima.

U praksi je uglavnom sa uspehom realizovano korišćenje nekoliko tipova katalitičkih reaktora u procesima hidroobrade (reaktori sa nepokretnim, ali i sa pokretnim ili ekspanovanim slojem katalizatora). U pregledu se, između ostalog, analiziraju karakteristike (hidrodinamika) reaktora sa nepokretnim slojem katalizatora (trickle-bed) i mogući načini rekonstrukcije postojećih rafinerijskih postrojenja za hidrogenovanje lakih i srednjih destilata u cilju postizanja zahtevanog kvaliteta finalnih proizvoda.

Danas je praktično nemoguće ostvariti efikasnu rafinaciju nafte, proizvodnju različitih petrohemijskih i dugih finih hemikalija bez korišćenja efikasnih katalizatora. Od ukupne potrošnje katalizatora u svetu, 25% se upotrebi u procesima rafinerijske prerade nafte, 42% za proizvodnju različitih hemikalija i polimera, a 33% u procesima obrade otpadnih materija (gasova i vode) [1]. Projekcija potrošnje u narednom periodu je složena i neizvesna ali svi podaci ukazuju da će se ona uvećati po stopi od 2–6% godišnje (2–3% u oblasti rafinerijske prerade nafte; 4–5% u procesima zaštite životne sredine; oko 6% kod proizvodnje hemikalija) [1]. Pri tome treba znati da je korišćenje heterogenih katalizatora dominantno. Najveći deo ovakvih katalizatora (metali i metalni oksidi naneti na monolitnim nosačima), kao što pokazuju sadašnji podaci i projekcije buduće potrošnje, troši se u procesima obrade otpadnih materija i zaštite životne sredine, odnosno proizvodnje različitih hemikalija i polimera.

Rafinerijska prerada nafte

Prema prognozama svetskih analitičara povećanje potrošnje pojedinih derivata u svetu do 2010. je na nivou od 3–5% godišnje (Tabela 1), a veoma malo će se dalje uvećavati do 2020. godine, uz tendenciju smanjenja odnosa ostatka prema lakšim frakcijama i sve većem učešću prirodnog gasa i drugih alternativnih izvora energije u odgovarajućim energetske postrojenjima, dok će se odnos benzina prema srednjim destilatima dalje smanjivati.

Katalizatori u upotrebi

Prema dostupnim podacima danas u svetu radi oko 600 rafinerija. Kod mnogih su zastupljeni procesi katalitičkog reformiranja, hidroobrade i obrade otpadnih gasova, a u većini i termički procesi (visbrejking i kokso-

Tabela 1. Svetska potrošnja goriva (Mt) i potrošnja odgovarajućih destilata nafte [1]

Table 1. Trends in the world fuel consumption (Mt) and corresponding crude oil distillate [1]

	Godina		
	1995.	2000.	2010.
Transportna goriva	1600	1870	2320
benzin	860	950	1150
srednji destilati	1085	1250	1550
Lož ulje i ind. ulja	1216	1265	1430
Petrohemijske	192	250	300
Ostalo	192	215	250
Ukupno	3200	3600	4300

vanje). Samo u 50% u rafinerijama je primenjeno katalitičko krekanje, a u 25% hidrokrekovanje. Katalizatori koji se koriste u ovim procesima su: metali (Ni, Pd, Pt na odgovarajućem nosaču; Pt na aluminu; Pt na hloridu alumine ili mordenitu) koji se koriste u procesima hidrogenovanja, katalitičkog reformiranja i izomerizacije parafina; sulfidi (metali grupa VI i VIII periodnog sistema na odgovarajućim nosačima) za procese hidroobrade i hidrokrekovanja; čvrste kiseline (H_3PO_4 na silici; jonoizmenjivačke smole; HF , H_2SO_4 ; USY/na nosačima) za procese katalitičkog krekanja, polimerizacije, sinteze MTBE, TAME, ETBE, alkilacije; modifikovana alumina ili Co ftalocijanin na ugljeniku za CLAUS proces i druge procese obrade otpadnih rafinerijskih gasova.

Principi zasnovani na savremenim teorijama fizičke hemije, nauke o materijalima i analize površinskih efekata danas imaju sve više uticaja u razvoju novih tipova katalizatora. To je dovelo da se sa empirijskog i poluempirijskog pristupa u dizajniranju odgovarajućih katalizatora prešlo na razvoj katalizatora zasnovan na poznavanju odgovarajućih uticaja na atomskom nivou [1].

Postrojenja za hidrogenovanje – kvalitet lakih i srednjih destilata

Sve strožiji zahtevi u pogledu kvaliteta različitih rafinerijskih proizvoda, a pre svega, u pogledu maksimal-

Adresa autora: D.U. Skala, Tehnološko–metalurški fakultet, Karadjigeva 4, PO Box 494, YU–11001 Beograd
Rad primljen: Decembar 10, 2000.
Rad prihvaćen: Februar 23, 2001.

nog sadržaja sumpornih jedinjenja koji je limitiran od 1995. u benzinu na 500 ppm, dizelu (500), gasnom ulju (2000) i mlaznom gorivu (do 3000), uz tendenciju daljeg smanjenja sadržaja sumpora do 2000. godine, odnosno drastičnog do 2005. bili su povod da se u mnogim rafinerijama u svetu ozbiljno sagleda efikasnost postrojenja za hidroobradu i da se posebno iskažu zahtevi za definisanjem i proizvodnjom sve aktivnijih katalizatora koji će naći primenu u rafinerijskoj preradi nafte. U Tabeli 2 se navode neki standardi kvaliteta za benzin i dizel gorivo koji počinju da važe od 2000. ali i oni koji će važiti od 2005. godine.

Tabela 2. Standard za benzin i dizel u EZ

Table 2. EU standards for gasoline and diesel oil

Benzin		
Osobina/godina	2000	2005
Napon pare – smanjenje (leti), kPa	70	60
Benzen, vol%	1	1
Aromati, vol%	42	35
Olefini, vol%	18	– (10)
S max, ppm	150	50 (30)
Pb max, g/dm ³	0,005	–
Dizel		
Osobina/godina	2000	2005
T95, max, °C	360	– (340)
Gustina, kg/dm ³	0,845	– (0,840)
Poliaromati, max, mas%	11	1
Cetanski broj	51	55
S max, ppm	350	50 (30)

Može se uočiti da se kod benzina već od 2000. godine praktično zabranjuje upotreba benzena, a udeo S–jedinjenja se ograničava na 150 ppm. Za 5 godina dozvoljeni sadržaj sumpora u benzinu će biti samo 50 ppm.

Kvalitet dizela

Krajem osamdesetih i početkom devedesetih u razvijenim zemljama Zapada, SAD i Japanu počele su intenzivne pripreme i donošenje novih zakona u pogledu izmene do tada važećih propisa u pogledu kvaliteta i sastava dizela. Posebno je inicijativa išla u pravcu promene standarda koji se odnose na definisanje dozvoljenog sadržaja sumpora u dizelu. Već 1992. je u realizaciji novi propis kada je u dizelu bio dozvoljen sadržaj sumpora do 2000 ppm; 1997. je smanjen na 500 ppm sa predlogom koji je u fazi usvajanja da do 2005. udeo sumpora u dizelu bude 50 ppm [2–6].

Potrošnja vodonika – izmene i inovacije u rafinerijskoj preradi nafte

Kod dizela je prema sadašnjoj tehnologiji hidroobrade najteže postići povećanje cetanskog broja i smanjenje udela poliaromata. To će zahtevati značajne

inovacije i istraživanja u procesu hidroobrade srednjih destilata, a time i poboljšanja mnogih osobina standardnih i razvoja novih tipova katalizatora koji se ili će se koristiti u procesu hidroobrade srednjih destilata. Istovremeno, sve veća potreba za vodonikom koji se koristi u procesima hidroobrade različitih frakcija nafte (lakih, srednjih i teških destilata), a znajući da je proces katalitičkog reformiranja jedini pravi izvor vodonika pri rafinerijskoj preradi nafte, posebna pažnja se usmerava u pravcu razvoja aktivnih i selektivnih katalizatora za proces katalitičkog reformiranja, čime bi se uvećao kapacitet postrojenja katalitičkog reformiranja, a povećanjem selektivnosti postigla veća proizvodnja vodonika i aromata, smanjio neželjen proces koksovanja, a time i smanjilo stvaranje benzena u reformatu.

Katalitički procesi obrade srednjih destilata

Kod procesa obrade srednjih destilata, u ovom radu posebna pažnja se posvećuje procesu hidrogenovanja, kako lakog gasnog ulja (LGU) tako i lakog cikličnog ulja (LCU). Mnoga postrojenja za rafinerijsku preradu nafte imaju i postrojenja za duboku hidroobradu LGU ili smeše LGU+LCU u cilju ostavrenja zahteva u pogledu proizvodnje dizela za gradsku upotrebu. Takva postrojenja biće bazirana na korišćenju katalizatora na bazi plemenitih metala koji su veoma skupi, a pri tome zahtevaju da već u polaznoj sirovini sadržaj sumpora bude ekstremno mali (< 50 ppm). Alternativno rešenje je da se koriste katalizatori koji nisu na bazi plemenitih metala i koji su otporni na dejstvo sumpornih organskih jedinjenja, a pri tome imaju znatno veću katalitičku aktivnost. Trenutno su u upotrebi katalizatori na bazi metala nanetih na nosaču koji je od zeolita ili u svom sastavu pored alumine sadrže i manje količine zeolita, kao i katalizatori na bazi bimetalnih plemenitih metala kod kojih je znatno uvećana aktivnost. Pored toga očekuje se da se u narednom periodu ostvari dalji razvoj nosača katalizatora, razvoj novih bimetalnih katalizatora ali i katalizatora koji neće koristiti skupe plemenite metale čime bi se ispunio osnovni zadatak u pogledu povećanja katalitičke aktivnosti uz smanjenje proizvodnih i eksploatacionih troškova katalizatora.

Zahtevi u pogledu aktivnosti katalizatora

Zadovoljenje sve strožijih zahteva u pogledu kvaliteta dizela, koji su inicirani pre svega potrebom da se zaštiti i dalje spreči intenzivno zagađenje životne sredine, mogući su ukoliko se izvrši rekonstrukcija mnogih rafinerijskih HDS postrojenja ili izgrade novi sa potpuno novom koncepcijom i primenom drugih radnih uslova (katalizator, temperatura, pritisak) odnosno konstrukcije reaktora. Rafinerije su pokazale u proteklom periodu da se bez većih rekonstrukcija postrojenja za hidroobradu srednjih destilata sadržaj sumpora u dizelu može relativno lako smanjiti do 500 ppm. Za sledeći korak i dalje smanjenje sumpora za još jednu potenciju sve prognoze ukazuju da se treba dobro pripremiti, pogotovu kada se

ima na umu i drugi zahtevi u pogledu poboljšanja kvaliteta dizela (smanjenje sadržaja policikličnih aromata), što je znatno teže nego smanjenje sadržaja sumpora. Da bi se to ostvarilo vodeće istraživačke institucije u svetu intenzivno rade na razvoju novih tipova robusnijih katalizatora (veće specifične površine, odgovarajuće optimalne raspodele pora, uz modifikaciju hemijske strukture nosača katalizatora) i optimizacije konstrukcije i uslova rada reaktora (priprema katalitičkog sloja, način aktiviranja-sulfidizacije katalizatora, *off-site* regeneracije katalizatora, procedure odlaganja katalizatora, postizanja optimalne prostorne brzina ulja u reaktoru, parcijalnog pritiska vodonika, potpunog uklanjanja vodoniksulfida iz vodonika koji se vraća u proces, definisanje optimalnog odnosa ulja i vodonika u reaktoru, ali i izmene unutrašnje konstrukcije reaktora) [4-10]. Kada se zna da će se za proizvodnju dizela sve više koristiti pored lakog gasnog ulja (LGU) i smeša (*virgin*) LGU i lakog cikličnog ulja (LCU, iz postrojenja za katalitičko krekovanje težih ugljovodonika, FCC) to potrebe za izmenama radnih uslova postrojenja za HDS postaju još značajnije. Naime, korišćenje smeše LGU+LCU i mogućnost njihove obrade u reaktorima za hidrodosulfurizaciju je od velike važnosti s obzirom da su LGU i LCU sirovine koje imaju potpuno različite početne sastave: *virgin* LGU ima veći sadržaj sumpornih organskih jedinjenja, a relativno manji sadržaj PAH i neznatno olefina, dok LCU ima znatno manji sadržaj sumpora ali i mnogo više aromata, a posebno policikličnih aromatskih jedinjenja i olefina. Stoga je sasvim sigurno, da će efikasnu HDS ovakve smeše (*virgin* LGU i LCU) i zadovoljenje sve strožijih standarda kvaliteta dizela koji važe u ovom trenutku ili će biti na snazi u skoroj budućnosti, karakterisati povećana potrošnja vodonika i znatnijim toplotnim efektima unutar reaktora za HDS.

Savremeni pristup hidrobradi srednjih destilata

Da bi se uticalo na efikasnost HDS LGU neophodno je detaljno izučiti sastav i karakteristike LGU, posebno odgovarajućih sumpornih organskih jedinjenja.

Tabela 3. Karakteristike LGU

Table 3. Some characteristics of LGO

	Nafta					Dizel (posle HDS)
	Nigeria	Brent	Syrian	Oural	Arabia	
	N	P	P	A-N	A	
Osobine						
BR °C (5-95%)	296-380	301-405	296-382	298-400	293-399	220-380
S mas%	0.25	0.43	0.61	1.18	2.10	0.076
N ppm	359	343	271	509	421	60
A %	17	11	11	12	16	-
ρ g/mL	0.882	0.857	0.849	0.877	0.879	0.840

Tip nafte: N – naftenska; P–parafinska; A–aromska; A–N–aromatsko-naftenska

Gasna hromatografija uz korišćenje odgovarajućih detektora za sumporna jedinjenja, pored podataka o sastavu i udelu ostalih ugljovodonika, između ostalog, daje potpuni uvid u to kako je izvršena destilacija nafte. U Tabeli 3 navode se neke osnovne karakteristike srednjih destilata (LGU) nafte različitog porekla kao i dizel frakcije nakon hidrobrade.

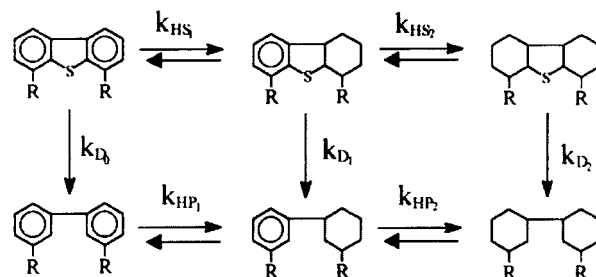
Primenom savremenih analitičkih metoda analize, moguće je utvrditi prisustvo onih jedinjenja koja se najteže hidrogenuju u cilju uklanjanja sumpora iz dizela. To su pre svega heterociklična organska jedinjenja sumpora tipa dibenzotiofena (DBT) i odgovarajućih supstituisanih derivata: metil- i di-metil-DBT (DMDBT). Od di-supstituisanih derivata, posebno je važno poznavanje udela nepoželjnog 4,6 DMDBT u LGU koji se usled odgovarajućih sternih smetnji najteže prevodi u odgovarajuća jedinjenja bez sumpora.

Tek nakon detaljnog poznavanja sastava LGU, posebno karakterističnih grupa sumpornih organskih jedinjenja (heterocikla) i udela najmanje reaktivnih tipa DMDBT, može se definisati kinetički model za predviđanje efekata hidrogenovanja. Jedan takav model je razvijen na Tehnološko-metalurškom fakultetu i IHTM – Centru za katalizu i hemijsko inženjerstvo iz Beograda u saradnji sa NIS – Rafinerijom nafte u Pančevu koji omogućava da se predvidi tok hidrobrade LGU za različite radne uslove rada reaktora (temperatura, pritisak, prostorna brzina ulja, odnos vodonik: LGU, tip katalizatora i njegova aktivnost).

Kinetika i brzina HDS

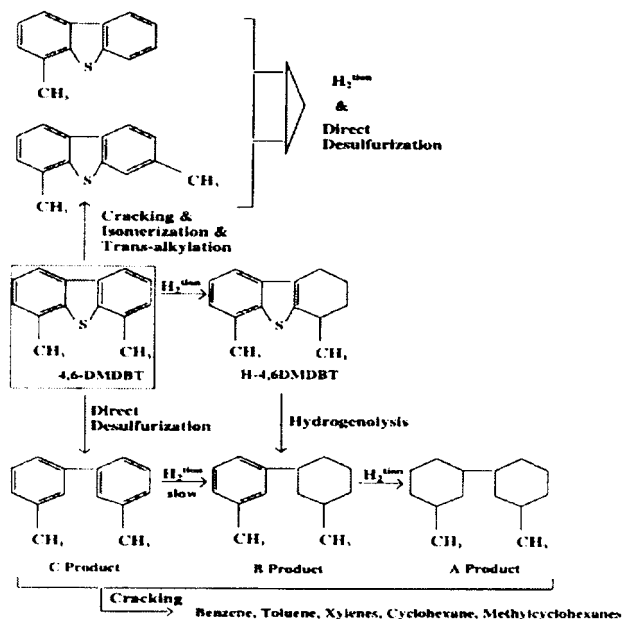
Kada se utvrde osnovne grupe sumpornih jedinjenja prisutnih u LGU može se pristupiti definisanju (na osnovu literaturnih podataka ili eksperimentalnog određivanja) brzina reakcija HDS. Tako su na slikama 1 i 2 prikazane osnovne reakcije koje se identifikuju kao reakcije hidrogenovanja aromatskog prstena (HS i HP), odnosno raskidanja C–S veze (D) pri HDS DBT i DM-DBT.

Zahvaljujući savremenim instrumentalnim metodama moguće je pratiti brzine pojedinih stupnjeva ove složene reakcije. Ovo je posebno značajno sa aspekta ispitivanja uticaja pojedinih komponenti koje su prisutne



Slika 1. Osnovne reakcije hidrogenovanja aromatskog prstena (HS i HP), odnosno raskidanja C–S veze (D) pri HDS DBT

Figure 1. Base reactions of aromatic sulphur compound hydrogenation (HS and HP) and dicission of C–S bond (D) during HDS of DBT



Slika 2. HDS DMDBT
Figure 2. HDS of DMDBT

u reakcionoj smeši (vodonik sulfid, aromati) na brzine odgovarajućih stupnjeva.

Kako je prikazano na slici 2, vidi se da je formalna reakciona shema HDS DMDBT još složenija i da se može podeliti na tri uporedna stupnja. Ova reakciona shema je od posebnog značaja zbog mogućnosti da se utvrdi efikasnost različitih katalizatora u procesu HDS LGU. Vidi se da pored dva stupnja koja vode direktnom raskidanju C–S veze (hidrogenoliza) ili raskidanju nakon hidrogenovanja jednog aromatskog prstena, postoji i treći stupanj koji je posebno izražen kod katalizatora koji poseduju kisele centre. Naime, u slučaju korišćenja ovakvih katalizatora sa blago izraženim kiselim centrima nosača, stupnju hidrogenolize C–S veze, prethode reakcije krekanja, izomerizacije i transalkilacije čime se umanjuje uticaj sternih smetnji kod HDS 4,6–DMDBT.

Tokom HDS LGU veliki broj različitih S–organskih jedinjenja se prevode u odgovarajuća zasićena jedinjenja i vodoniksulfid. Njihova reaktivnost se veoma razlikuje [11]. Najreaktivnija su jedinjenja tipa sulfida, disulfida i merkaptana, a najmanje jedinjenja tiofenskog tipa; odnos brzina HDS između pojedinih jedinjenja varira od 50 do 100 puta. Udeo sumpornih jedinjenja netiofenskog odnosno tiofenskog tipa varira u zavisnosti od nafte koja se prerađuje što direktno utiče na efekte HDS srednjih destilata. Lako se može GC analizom utvrditi da najčešće više od 70% S–jedinjenja prisutno u LGU pripada jedinjenjima koja teško reaguju. Ako se S–organska jedinjenja podele u četiri osnovne grupe koje uključuju jedinjenja tipa benzotiofena i dibenzotiofena, na pr.: alkil–BT (I); alkil–DBT bez supstitucije u položajima 4 i 6 (II); alkil–DBT sa jednim supstituentom u položaju 4 ili 6 (III); i alkil–DBT sa dva supstituenta u položajima 4 i 6 (IV) tada je za naftu koja daje LGU sa 2 mas% sumpora, relativan procentualni (%) udeo navedenih grupa S–jedi-

njenja: I–39, II–20, III–26 i IV–15%. Pri HDS ovakvog LGU uz komercijalne katalizatore i uobičajene radne uslove procesa hidrobrade (oko 50 bara, 320–350°C) sva jedinjenja iz prve tri grupe se mogu u potpunosti prevesti u odgovarajuće zasićene derivate, a više od 75% jedinjenja iz IV grupe. To znači da će proizvod HDS imati sadržaj sumpora od oko 750 ppm, a ako se usvoji da su sve reakcije HDS navedenih jedinjenja I reda, lako je pokazati da je za efikasno uklanjanje S jedinjenja (do 500 ppm ili do 50 ppm), ukoliko se ne primeni efikasan katalizator za proces HDS, neophodno višestruko uvećati potrebnu zapreminu reaktora.

Efikasni katalizatori procesa HDS

Iako se savremena rafinerijska obrada nafte zasniva na primeni više različitih katalitičkih procesa, u ovom pregledu se posebno daje osvrt na razvoj katalizatora koji omogućavaju praktično potpuno uklanjanje sumpora ali i znatnu redukciju aromatskih i organskih jedinjenja azota. Pri tome se uočava velika razlika između katalizatora (oblik, struktura, sadržaj aktivne komponente) koji se koriste za hidrobradu lakih odnosno težih frakcija nafte. Naučna i patentna literatura ukazuje na mnoge dobre karakteristike i osobine novih tipova katalizatora od kojih su neki već primenjeni i u industrijskim uslovima. Osnovnu grupu katalitički aktivnih čvrstih faza čine molibden ili volfram sa promotorima Co ili Ni na γ -aluminu, zeolitima, siliki ili silika–aluminu, ali i ugljeniku kao nosaču. Neka nova ispitivanja pokazuju da se umesto sulfidnog oblika navedenih metala, kao aktivne komponente katalizatora mogu uspešno koristiti i odgovarajući karbidi, ali i za potpuno uklanjanje sumpornih jedinjenja, a posebno i za znatnu redukciju aromata i katalizatori na bazi plemenitih metala (platina, paladijum).

U najvećem broju ispitivanja HDS LGU ili model supstanci korišćeni su CoMo ili NiMo katalizatori na nosačima od alumine ili modifikovane alumine [11–14]. U Tabeli 4 se navode neke važnije karakteristike nekih ispi-

Tabela 4. Osobine nekih testiranih katalizatora [11–14]
Table 4. Some characteristics of tested catalysts [11–14]

Katalizator	A	B	C	D	E	F
	CoMo ¹⁾	NiMo ¹⁾	CoMo ²⁾	CoMo ²⁾	NiMo ³⁾	CoMo ²⁾
Nosač	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ zeolit	SiO ₂ Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
SA m ² /g	268	273	220	215	140	220
PV mL/g	0.53	0.52	0.44	0.45	0.60	0.45
CoO (NiO) mas%	4.2	(3.1)	4.0	3.8	(2.0)	4.1
MoO ₃	15.0	15.0	16.0	16.5	6.0	20.5

¹⁾uobičajeni za HDS; ²⁾Duboka HDS; ³⁾Mali sadržaj NiMo; B – komercijalni NiMo na alumini; D – CoMo za duboku HDS na amorfnoj silika–aluminu; F – komercijalni CoMo na alumini za duboku HDS

tivanih katalizatora (sadržaj aktivne komponente, specifična površina, poroznost).

Efikasnost navedenih katalizatora ispitivana je pri HDS, najmanje reaktivnog 4,6-DMDBT u prisustvu standardno poznatih inhibitora (H_2S). Pokazalo se da je na $270^\circ C$ H_2S veoma jak inhibitor HDS isto kao i neki aromatski ugljovodonici (naftalin). Najviše se smanjuje aktivnost NiMo katalizatora u prisustvu vodonik sulfida, znatno više nego CoMo katalizatora, što je slučaj i kod HDS LGU.

Rezultati određivanja konstante brzine HDS LGU (reakcija reda 1.65) i 4,6-DMDBT (reakcija je I reda) sa primenjenim katalizatorima pokazuju da je najaktivniji katalizator koji kao nosač ima aluminu uz dodatak zeolita, kako kod HDS LGU tako i kod HDS model jedinjenja (4,6-DMDBT). Katalizator na bazi NiMo ima veću aktivnost kod HDS model jedinjenja nego kod HDS LGU. Objašnjenje se može dati u pogledu prisustva odgovarajućih jedinjenja u LGU koja kao inhibitori deluju na proces HDS LGU (npr. aromati, organska jedinjenja azota). Najaktivniji katalizator za HDS (C) zbog svoje izražene kiselosti utiče da se HDS sumpornih jedinjenja izvodi pretežno putem reakcija izomerizacije i hidrokrekovanja.

Na osnovu rezultata sprovedenih istraživanja koja su objavljena u literaturi pokazano je da prisustvo neorganskog jedinjenja fosfora (P) u katalizatoru za HDS povećava njegovu aktivnost kod obrade LGU. Fosfor povećava disperznost aktivne komponente (Co ili Ni i Mo) i ova nedavno objavljena istraživanja pokazuju da se aktivnost katalizatora povećava sve do sadržaja od $0.2 P_2O_5/(CoO+MoO_3)$, a zatim se sa daljim povećanjem udela P aktivnost smanjuje.

Ne samo dodatak P već i unošenje zeolita u sastav nosača katalizatora utiče na povećanje njegove aktivnosti. Tako se aktivnost katalizatora, koji u sastavu nosača ima P (kao P_2O_5) i zeolit, uvećava za 40% u odnosu na komercijalni katalizator za HDS na bazi CoMo. Objašnjenje ovakvog efekta je u dejstvu zeolita i fosfora koji utiču na uvećanje sporednih reakcija (izomerizacije i hidrokrekovanja) 4,6-DMDBT. Naime, alumina i silika/alumina nemaju uticaj na reakciju izomerizacije dok se sa aluminom modifikovanom zeolitom na višim temperaturama može ostvariti i 70% konverzije u reakciji izomerizacije. Pored toga, pokazano je u dugim testovima na industrijskom postrojenju da se, pored željene konverzije najmanje reaktivnih jedinjenja, modifikovanjem nosača od alumine sa zeolitom može znatno umanjiti brzina deaktivacije katalizatora. Ispitivanja su pokazala da je brzina deaktivacije ovakvih katalizatora znatno manja od one koja je uobičajena za komercijalne CoMo katalizatore. Stvaranje koksa na zeolitu je veoma izraženo ukoliko se proces izvodi na povišenim temperaturama. Stoga je od značaja izvođenje reakcije na nižim temperaturama sa efikasnijim katalizatorima koji imaju i znatno duži vek. Pored toga, veoma je važno dobro izbalansirati kiselost nosača katalizatora, s obzirom da se sa povećanjem kiselosti (sadržaja zeolita) uvećava i brzina stvaranja koksa.

Konstrukcija reaktora i način njegove pripreme

Može se uočiti da je u praksi uglavnom sa uspehom realizovano korišćenje nekoliko tipova katalitičkih reaktora koji se primenjuju u procesima hidroobrade, kao npr. reaktori sa nepokretnim, ali i sa pokretnim ili ekspanovanim slojem katalizatora. Za hidroobradu lakših frakcija uglavnom se primenjuju reaktori sa nepokretnim slojem, ali kada su u pitanju teže frakcije tada se koriste i kombinacije redno povezanih reaktora sa pokretnim i nepokretnim slojem, kako bi se na najbolji način povećala efikasnost procesa [15].

Detaljna analiza primenjenih reaktora za proces HDS lakog i srednjeg destilata nafte pokazuje da se u rafinerijama uglavnom koriste reaktori sa nepokretnim slojem katalizatora u kojima postoje dve (tečna i gasna) odnosno samo-jedna (gasovita) faza (TBR: trickle-bed odnosno FB: fixed-bed reaktori). Kod HDS teških frakcija češće se pribegava drugim konstrukcijama reaktora u kome su sigurno prisutne sve tri faze (čvrsta-katalizator; tečna-destilat i gasovita – vodonik sa lakim ugljovodonicima) u kojima je sloj katalizatora ekspanovan (ebulated bed) ili katalizator cirkuliše (reaktor sa fluidizovanim ili pokretnim slojem).

Kod TBR i istostrujnog kontakta vodonika i LGU od vrha ka dnu reaktora utvrđeno je mnogim ispitivanjima da se u realnim uslovima ne postiže više od 30 do 50% katalitičke aktivnosti svežeg katalizatora. Karakter i brzina strujanja, pre svega tečne faze, u ovakvim reaktorima je od velikog uticaja na stepen konverzije S-jedinjenja. Tako je pokazano da se konverzija uvećava kada se povećava protok ulja usled boljeg kontakta reakcione smeše sa spoljnom površinom čestice katalizatora, odnosno bolje ovlaženosti njene površine. Od značaja je kod analize rada TBR poznavanje i raspodele ugljovodonika na gasovitu i tečnu fazu, odnosno ravnoteže između pare i tečnosti. U kombinaciji sa stepenom vlaženja spoljne površine čestice katalizatora, odnosno prisustva pojedinih organskih jedinjenja sumpora u većoj ili manjoj meri u parnoj odnosno tečnoj fazi, moguće je dobiti sasvim neočekivane rezultate (na pr. smanjenje konverzije sumpornih jedinjenja pri velikim protocima tečne faze, ali uz istovremeno povećanje temperature izvođenja procesa) [16].

Uticaj pripreme katalitičkog sloja

Proizvođači katalizatora, kao i inženjerske projektantske firme predlažu različite načine punjenja reaktora sa katalizatorom sa ciljem da se dobije uniformno i gusto pakovanje sloja. Pravilnim formiranjem gusto pakovanog sloja može se ostvariti uniformnost temperature u radialnom pravcu, čime se omogućava, između ostalog, da se bez nepoželjnih posledica uveća temperatura na kojoj se izvodi HDS u uslovima kada se aktivnost katalizatora znatnije smanji. Takođe je od značaja da se tokom HDS procesa prati temperatura u radialnom pravcu u cilju utvrđivanja nepoželjnih efekata koji mogu da do-

vedu do brze deaktivacije katalizatora (pojava pregrejanih zona ili "hot-spot" usled neravnomernog pakovanja).

Efekat povratnog mešanja u FB i TBR

Postojanje malog povratnog mešanja fluida u katalitičkom sloju je od velikog značaja u uslovima kada se želi postići potpuna (više od 99%) konverzija S-jedinjenja. Na efekte neidealnosti strujanja gasovite i/ili tečne faze utiču različiti faktori. Zbog prisustva nečistoća u LGU (npr. sitne čestice čvrste faze koje se unose zajedno sa LGU, izdobljene-isitnjene čestice katalizatora, čestice koksa, soli Na, K i dr., metala-gvožđe, Si) može doći do začepljenja sloja katalizatora. Ovo povećanje količine taloga u sloju katalizatora ukazuje da je dobro (gusto) pakovanje sloja katalizatora istovremeno izuzetno dobar filter za uklanjanje mnogih finih čestica mikronske veličine.

Da bi se sprečio povećan pad pritiska u sloju neophodno je na vrhu sloja koristiti čestice koje daju veću poroznost sloja što omogućava da se talog distribuira po većoj zapremini reaktora umesto u malom koncentrisanom prostoru na ulazu u reaktor. Način punjenja reaktora i njegove pravilne raspodele ima važnu ulogu i kod aktivnosti katalizatora i njegove brzine deaktivacije.

Poroznost sloja

Poroznost sloja ne zavisi mnogo od veličine čestica katalizatora. Međutim, poroznost zavisi od oblika čestica i od načina pakovanja sloja. Kod gustog pakovanja moguće je smanjiti za oko 15% poroznost sloja, a time i dva puta uvećati pad pritiska na početku procesa (Tabela 5).

Tabela 5. Poroznost sloja i pad pritiska (sloj pakovan "Sock" metodom)

Table 5. Catalytic bed porosity and pressure drop (bed prepared by "Sock" method)

Oblik čestica	Poroznost, %	Korisna poroznost, %	ΔP , početak relativna vrednost
Sfere	33	11	5
Cilindar	40	18	3
Detelina sa tri lista	42	20	3
Prsten	53	31	1
Inert sa velikom poroznošću	55	33	1

Jedan od načina pripreme efikasnog sloja katalitičkog punjenja je, prema podacima firme Haldor-Topsoe, korišćenje sfernih čestica na vrhu sloja čime se obezbeđuje velika poroznost na samom ulazu u reaktor. Ispod ovog sloja koristi se na dužini od oko 1 m punjenje sa katalizatorom u obliku prstena, a tek zatim katalizator za HDS, najčešće kao ekstrudat sa poprečnim presekom u obliku deteline sa 3, 4 ili 5 lista.

Zaključak

Literaturni podaci ukazuju da se pored laboratorijskih istraživanja HDS procesa lakih i srednjih destilata, testiranja i pripreme novih tipova katalizatora (na bazi molibdena sa kobaltom ili niklom kao promotorima nanim na alumini kao poroznom nosaču ili katalizatora od plemenitih metala) intenzivno izučavaju i analiziraju hidrodinamika i način strujanja reakcione smeše u reaktorima sa nepokretnim slojem katalizatora. Pokazano je da je za ostvarivanje efikasnog uklanjanja sumpornih jedinjenja is destilata nafte neophodno obezbediti dobar kontakt izmedju LGU, katalizatora i vodonika. Različiti načini pakovanja katalizatora, posebno onog koji dovodi do dobre ovlaženosti čestica katalizatora kako u laboratorijskim tako i u komercijalnim reaktorima mogu dovesti do znatne uštede u vremenu kontakta odnosno potrebnoj prostornoj brzini da bi se ostvario željeni stepen konverzije sumpornih jedinjenja.

Od velike važnosti za efikasno uklanjanje sumpornih jedinjenja iz dizela je i poznavanje kinetike hemijske reakcije i brzine reagovanja različitih organskih jedinjenja sumpora netiofenskog i tiofenskog tipa (sa jednim, dva ili vie aromatska prstena odnosno njihovih alkil derivata). Brzine HDS ovih jedinjenja se veoma razlikuju te se stoga najčešće u literaturi sreću podaci koji ukazuju da je prividna brzina HDS dizela reda 1,5 do 1,7. Međutim, iako je danas često praksa da se koristi zbirni model HDS, za postizanje konverzije koja će dati proizvod sa sadržajem sumpora na nivou od 100 ppm i manje, neophodno je razviti i ispitati i druge kinetičke modele zasnovane na proučavanju mehanizma dubokog HDS dizela.

LITERATURA

- [1] G. Martino, Catalysis for Oil Refining and Petrochemistry, Recent Developments and Future Trends, 12th Int. Congress on Catalysis, Granada, Spain, July 9-14, 2000, Proceedings, Elsevier, 2000, p. 83-104.
- [2] T. Takatskuka, S. Inoue, Y. Wada, Deep hydrodesulfurization process for diesel oil, Catalysis Today **39** (1997) 69-75.
- [3] H. Schulz, W. Bohringer, P. Waller, F. Ousmanov, Gas oil deep hydrodesulfurization: refractory compounds and retarded kinetics, Catalysis Today **39** (1997) 69-75.
- [4] Topsoe Technologies: Deep Desulphurization. Catalyst and Process Requirements, European Refining Technology Conference, November 17-19 (1997)
- [5] J. Langston, L. Allen, D. Dave, Technologies to achieve 2000 diesel specification, Petroleum Technology Quarterly, Summer 1999, 65-69.
- [6] M. Pike, J.-C. Plumail, P. Sarrazin, Procatalyse: Technical Bulletin - New Hydrotreating Development HR-400 series: Premier Catalysts (interna informacija)
- [7] J.-P. Boitiaux, P. Sarrazin, Procatalyse: Technical Bulletin - Basic Design Concepts of HDT Catalysts (interna informacija)
- [8] Topsoe Technologies: Graded Bed Technology, European Refining Technology Conference, November 17-19 (1997)
- [9] Topsoe Technologies: Topsoe Diesel Upgrading Using Two-stage HDS/HAD Process, European Refining Technology Conference, November 17-19 (1997)
- [10] F. E. Bingham, M. Muller, P. Christensen, B. M. Moyses, Performance focused reactor design to maximize benefits of

- high activity hydrotreating catalysts, European Refining Technology Conference, November 17–19 (1997)
- [11] T. Fujikawa, O. Chiyoda, M. Tsukagoshi, K. Idei, S. Takehara, Development of high activity HDS catalyst for diesel fuel: from basic research to commercial experience, *Catalysis Today* **45** (1998) 307–312.
- [12] E. Lecrenay, K. Sakanishi, I. Mochida, Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulfur compounds over commercial and laboratory-made CoMo and NiMo catalysts: Activity and reaction scheme, *Catalysis Today* **39** (1997) 13–20.
- [13] L. Vradman, M.V. Landau, M. Herskowitz, Deep desulfurization of diesel fuels kinetic modelling of model compounds in trickle-bed, *Catalysis Today* **48** (1999) 41–48.
- [14] D.D. Whitehurst, H. Farag, T. Nagamatsu, K. Sakanishi, I. Mochida, Assessment of limitations and potentials for improvement in deep desulfurization through detailed kinetic analysis of mechanistic pathways, *Catalysis Today* **45** (1998) 299–305.
- [15] E. Furimsky, Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing, *Applied Catalysis A: General* **171** (1998) 177–206.
- [16] Provera rada reaktora HDS 2401 u NIS Rafineriji nafte Pančevo – Studija (D. Skala i sar., Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu, NIS – Rafinerija nafte Pančevo, Pančevo), Beograd–Pančevo, 2000.

SUMMARY

(Professional paper)

MODERN TRENDS AND DEVELOPMENT OF THE CATALYTIC PROCESSES IN THE REFINING TECHNOLOGY – Tendencies in the hydrogenation processes

Dejan U. Skala, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade

More and more demands for improving the quality of different refinery products, in the first place, those corresponding to the content of the sulfur limited from 1995, in gasoline (to the 500 ppm), in diesel oil (500), in the gas oil (2000) and the jet fuel (to 3000), and with a further tendency for decreases of the sulfur content till 2005, are the main tasks in many refineries. They have started to analyse efficiencies of the unit for the hydroprocessing, as well as type of reactor in which can be optimized conversion of sulfur and other compounds (nitrogen, aromate).

Although modern refining technology for crude oil conversion is based on different catalytic processes, in this review paper a special focus is given to the problem of catalyst development which practically enable the complete removal of sulfur compounds and in the larger extent conversion of aromates and nitrogen compounds present in the light and middle distillate.

In the praxis there are realized different types of reactors for the hydrotreatment processes (fixed bed, trickle bed, ebulated bed, reactor with catalyst circulation). In this review different aspects of the trickle bed reactor is analysed, as well as kinetic of HDS process which enable definition of optimal working conditions and management of HDS unit for LGO.

Key words: Hydroprocessing • Catalyst • Development • Gas oil • Diesel • Sulfur •

Ključne reči: Hidrogenovanje • Katalizatori • Razvoj • Gasno ulje • Dizel gorivo • Sumpor •

