

JASNA JANKOVIĆ¹
DEJAN SKALA²

¹NIS – Rafinerija nafte
"Pančevo", Pančevo

²Tehnološko–metalurški fakultet,
Beograd

STRUČNI RAD

665.666.4+543.61

KONVERZIJA SUMPORNIH JEDINJENJA U LAKOM GASNOM ULJU: I – Kinetika procesa HDS

U nekoliko radova koji su pripremljeni za objavljivanje u časopisu Hemijska industrija analizira se problem uklanjanja organskih jedinjenja sumpora, posebno heterocikla, iz srednjih destilata nafte. U ovom radu prikazuju se osnovni podaci iz literature o kinetici razgradnje tiofena, benzotiofena i dibenzotiofena, odnosno realnih smeša (lakog gasnog ulja), poredе ovi rezultati i kritički ukazuju na mogućnost korišćenja istih kod proračuna rada industrijskih reaktora.

Tehnologija prerade nafte se stalno unapređuje i čini efikasnijom. To je posledica, delimično, promene kvaliteta sirovine (sve se veća pažnja posvećuje teškim naftama i alternativnim izvorima energije), a delimično sve strožijih standarda u proizvodnji rafinerijskih produkata, pre svega u pogledu sadržaja sumpornih jedinjenja u benzinu, mlaznom gorivu, dizelu i teškom vakuum ulju (mazutu).

Naime, od 1990. do 1994. sadržaj sumpora u dizelu u USA je bio ograničen na 0.05%mas, a u Japanu i zapadnoj Evropi na 0.2%mas, dok su već 1995. ograničenja u većini razvijenih zemalja zapada bila 0.05%mas u dizelu, 0.05% u benzinu, 0.2% u gasnom ulju i 0.3% u mlaznom gorivu. EU standardi propisuju još manje sadržaje sumpora (dizel 0.035%mas, benzin 0.015%), a za 2005. predviđa se smanjenje na 0.005%mas (50 ppm) u benzinu i dizelu.

Iz ovih razloga javila se potreba za unapređenjem starih i pronalaženjem novih tehnologija procesa hidrobrade različitih frakcija nafte, prvenstveno primenom boljih i efikasnijih katalizatora, kao i upotrebom odgovarajućeg tipa reaktora.

Hidrodosulfurizacija (HDS) frakcija nafte koje sadrže sumporna jedinjenja je već dugo jedan od osnovnih katalitičkih procesa u rafinerijskoj preradi. Ovaj proces podrazumeva transformaciju sumpornih jedinjenja, uz primenu katalizatora, različitim reakcijama koje uključuju hidrogenovanje i raskidanje C–S i C–H veze, u prisustvu vodonika i vodonik sulfida.

Najveću pažnju privlači duboka HDS lakog gasnog ulja (LGU). Mnoga poliaromatska sumporna jedinjenja detektovana su u ovoj frakciji, kao što su: benzotiofen (BT) i njegovi alkil supstituisani derivati; dibenzotiofen (DBT) i njegovi derivati i drugi. Neki od njih, posebno 4–metildibenzotiofen (4–MDBT) i 4,6–dimetildibenzotiofen

(4,6–DMDBT) su najpostojaniji u direktnoj desulfurizaciji LGU sa katalizatorom Co–Mo/Al₂O₃. Novi standardi propisuju da se dubokom hidrodosulfurizacijom uklone i ova najmanje reaktivna sumporna jedinjenja [1].

Da bi se uspešno vodila istraživanja i poboljšao efekat HDS, neophodno je poznavati prirodu sumpornih jedinjenja koja se žele ukloniti iz polazne smeše ugljovodonika, poznavati kako se ova jedinjenja ponašaju u dođiru sa površinom katalizatora, moguće mehanizme reakcija HDS, kao i kinetiku i termodinamička ograničenja ovih reakcija [2]. I pored mnogih istraživanja i rezultata, još uvek nisu potpuno jasni mehanizmi i način delovanja katalizatora u ovim procesima.

U prvom i drugom delu ove serije od više radova dat je pregled literaturnih podataka koji se odnose na definisanje mogućih mehanizama i kinetike HDS model jedinjenja i realnih smeša (LGU, dizel), zatim osobine i način delovanja pojedinih tipova katalizatora, uticaj promotora, nosača katalizatora, vodonika i vodonik sulfida, pritiska, na aktivnost i selektivnost katalizatora. Dat je i pregled podataka koji detaljnije analiziraju proces deaktivacije katalizatora tokom njihovog korišćenja. Takođe, prikazana je i moguća primena novih vrsta katalizatora, kao i uticaj izbora katalizatora i tipa reaktora na efikasnost procesa HDS.

HDS TIOFENA, BENZOTIOFENA, DIBENZOTIOFENA I NJIHOVIH DERIVATA: MEHANIZAM I KINETIKA

Hidrodosulfurizacija je proces u kome se sumpor uklanja iz jedinjenja koja ga sadrže, u reakciji sa vodonikom, pri čemu se, kao jedan od proizvoda, oslobađa vodonik sulfid. Primenjuje se već preko 60 godina. To je katalizovana reakcija, najčešće sa katalizatorima tipa Co–Mo/Al₂O₃ ili Ni–Mo/Al₂O₃, koji se prevode u odgovarajuće sulfidne oblike. Tipični uslovi HDS procesa su temperatura od 300–425°C i pritisak od 50–170 bara. Nastali H₂S se zatim uklanja iz gasovitih proizvoda procesima adsorpcije ili absorpcije [3–5].

Hidrodosulfurizacija je efikasan proces za širok spektar organskih jedinjenja koja sadrže sumpor, pose-

Adresa autora: J. Janković, NIS – Rafinerija nafte "Pančevo",
Spoljnostarčevačka bb, 26000 Pančevo
Rad primljen: August 25, 2001
Rad prihvaćen: Januar 17, 2002

benzotiole, sulfide, disulfide, tiofene, benzotiofene i dibenzotiofene. Ova jedinjenja pokazuju različitu reaktivnost za HDS, koja zavisi od strukture sumpornog organskog jedinjenja i njegove molske mase. Takođe, reaktivnost zavisi i od stepena i načina supstitucije tiofenskog prstena. Reaktivnost se smanjuje u sledećem nizu (u zagrada su navedeni relativni odnosi konstanti brzina za reakciju pseudo-prvog reda u odnosu na tiofen = 1 na 360°C pod 71 bar) [6]:

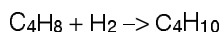
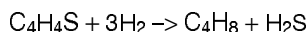
tiofen (1) > benzotiofen (0,60) >
> tetrahydrobenzotiofen (0,05) > dibenzotiofen (0,04)

Da bi se analizirala brzina procesa HDS, potrebno je ispitati i definisati mehanizam procesa, način delovanja katalizatora, kao i uticaj različitih faktora na aktivnost i selektivnost katalizatora. Najčešće se za ova ispitivanja koriste model jedinjenja (polciklični aromati) koja su najpostojanija u procesima HDS, kao što su tiofen, benzotiofen, dibenzotiofen i njihovi derivati.

Hidrodesulfurizacija tiofena

Prva istraživanja HDS tiofena vršena su još 40-tih i 50-tih godina XX veka, obično na atmosferskom pritisku i temperaturi od oko 200 do 500°C, i uz prisustvo različitih katalizatora: oksida V i Cr, oksida ili sulfida Mo, i Co-Mo katalizatora (koji danas imaju najveću komercijalnu upotrebu) [1].

Već tada je utvrđeno da proces HDS tiofena može da se prikaže sledećim reakcijama:



Detaljna kinetička studija hidrodesulfurizacije tiofena rađena je sa katalizatorom CrO na uglju, na temperaturi od 319–448°C i pri različitim parcijalnim pritiscima tiofena (0,5 do 5 cm Hg tj. 1,66 do 16,6 kPa) i vodonika (16 do 166 kPa). Pretpostavljeno je da se tiofen i vodonik vezuju za isti aktivni centar i dobijeni kinetički parametri korelisani su sa Langmuir-Hinshelwood-ovim modelom (L-H model).

$$(-r_T) = \frac{k_{PT} p_H}{(1 + K_{TP} p_T + K_{HP} p_H)^2} \quad (1)$$

Prva izračunavanja efekta na Co-Mo katalizatoru obavili su Satterfield i Roberts [7] na temperaturi od 200°C i pod pritiskom 1 bar. Dobijene podatke korelisali su, takođe, primenom L-H modela.

Brzinu nestajanja tiofena definisali su jednačinom (2):

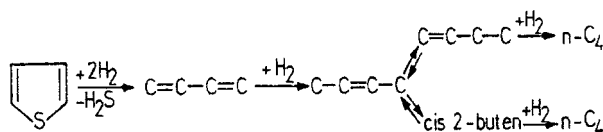
$$(-r_T) = \frac{k_{PT} p_H}{(1 + K_{TP} p_T + K_{SP} p_S)^2} \quad (2)$$

a brzinu nastajanja butana, koji se dobija kao krajnji proizvod hidrodesulfurizacije, jednačinom (3):

$$r_B = \frac{k'_{BP} p_H}{(1 + K'_{BP} p_B + K'_{SP} p_S)^2} \quad (3)$$

Subskript T se odnosi na tiofen, S na vodonik sulfid, B na ukupne butene i H na vodonik.

Pri definisanju reakcione šeme



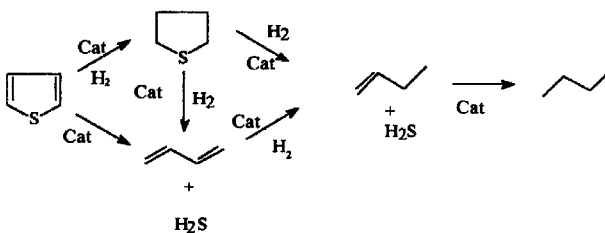
pretpostavili su da katalizator poseduje dve vrste aktivnih centara. Tiofen i vodonik sulfid se uporedo adsorbuju na jednom, a samo se vodonik vezuje za drugi aktivni centar. Pri tome se tiofen vezuje za dva aktivna centra odjednom, a vodonik sulfid samo za jedan. Limitirajući stupanj složenog procesa HDS tiofena je reakcija koja se odvija između adsorbovanih tiofena i vodonika.

Mitchell i Green [8] su primenom Inelastic Neutron Scattering (INS) spektra tiofena adsorbovanog na aluminu, CoS₂/Al₂O₃ i CoMoS₂/Al₂O₃ utvrdili orijentaciju molekula tiofena na katalizatoru i došli do zaključka da se tiofen adsorbuje na površini katalizatora tako da je vezan prstenom i leži u ravni, a samo 5–10 % molekula tiofena je povezano S-vezom i ima normalan položaj u odnosu na površinu katalizatora. Ova veza sa prstenom je slaba i omogućava lako pomeranje tiofena i njegovu reakciju sa atomima vodonika. Znači, uloga katalizatora nije da aktivira tiofen, već da ga usmeri prema atomu vodonika, koji nastaje na aktivnim centrima disocijacijom molekula vodonika. Ova disocijacija je glavna funkcija katalizatora i ona se povećava migracijom vodonika po površini katalizatora od atoma Co ka atomima Mo.

Većina novijih istraživanja pretpostavlja da tiofen reaguje u složenoj reakciji koju čine dve uporedne reakcije (slika 1). U jednoj od ovih reakcija, tiofenski prsten se hidrogenuje pre desulfurizacije, to je tzv. putanja hidrogenovanja. U drugoj reakciji tiofenski prsten se raskida usled reakcije površinski vezanog vodonika sa atomom sumpora. Ova se putanja naziva hidrogenoliza. Utvrđeno je da je tiofen inhibitor procesa hidrodesulfurizacije, a takođe i vodonik sulfid i druga sumporna jedinjenja. Hidrogenoliza i hidrogenovanje se dešavaju na različitim aktivnim centrima.

Van Parijs i Froment [9] su u svojim radovima predložili reakcionu šemu u kojoj se tiofen hidrodesulfurizuje dajući 1-buten, *cis*- i *trans*-2-buten, a zatim dolazi do hidrogenovanja butena u butan. Ove reakcije se dešavaju na različitim aktivnim centrima: direktna desulfurizacija na σ , a hidrogenovanje na τ aktivnim centrima.

Izrazi za brzinu reakcije dati su u skladu sa ovim zaključcima:



Slika 1. Mehanizam hidrodesulfurizacije tiofena [1]

Figure 1. The mechanism of the HDS of thiophene [1]

a) Hidrogenoliza tiofena na σ aktivnim centrima:

$$(-r_{T,\sigma}) = \frac{k_{T,\sigma} K_{T,\sigma} P_T P_{H_2}}{\left[1 + (K_{H_2,\sigma} P_{H_2})^{1/2} + K_{T,\sigma} P_T + K_{H_2S,\sigma} P_{H_2S} / P_{H_2}\right]^3} \quad (4)$$

gde je:

$k_{T,\sigma}$ – konstanta brzine za hidrogenolizu tiofena na σ mestima ($\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}\text{s}$),

$K_{T,\sigma}$ – koeficijent adsorpcije za tiofen na σ mestima (bar^{-1}),

$K_{H_2,\sigma}$ – koeficijent adsorpcije za vodonik na σ mestima (bar^{-1}),

$K_{H_2S,\sigma}$ – koeficijent adsorpcije za H_2S na σ mestima (bar^{-1}),

P_T – parcijalni pritisak tiofena (bar),

P_{H_2} – parcijalni pritisak vodonika (bar).

b) Hidrogenovanje butena na τ aktivnim centrima:

$$(-r_{B,\tau}) = \frac{k_{B,\tau} K_{B,\tau} P_B P_{H_2}}{\left[1 + (K_{H_2,\tau} P_{H_2})^{1/2} + K_{A,\tau} P_A + K_{B,\tau} P_B\right]^3} \quad (5)$$

gde se odgovarajuće konstante odnose na procese na τ aktivnim mestima:

$k_{B,\tau}$ – konstanta brzine za hidrogenovanje butena ($\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}\text{s}$),

$K_{B,\tau}$ – koeficijent adsorpcije za buten (bar^{-1}),

$K_{A,\tau}$ – koeficijent adsorpcije za butan (bar^{-1}).

Subskripti T, A i B u jednačinama (4) i (5) označavaju tiofen, butan i buten.

Vrednosti ovih konstanti su navedene u tabeli 1.

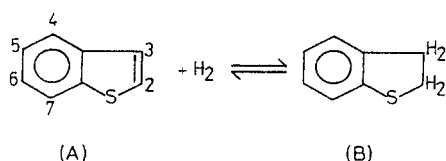
Tabela 1. Vrednosti konstanti koje definišu HDS tiofena na 533 K [9]

Table 1. Constants in the reaction rate of the HDS of thiophene at 533 K [9]

$k_{T,\sigma}$	$= 5.22 \cdot 10^7 \exp(-15000/T) = 2.82 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{g}_{\text{cat}}\text{s})$
$K_{T,\sigma}$	$= 5.60 \cdot 10^{-4} \exp(5400/T) = 13.7 \text{ bar}^{-1}$
$K_{H_2,\sigma}$	$= 0.536 \text{ bar}^{-1}$
$K_{H_2S,\sigma}$	$= 91.2 \text{ bar}^{-1}$
$k_{B,\tau}$	$= 2.21 \cdot 10^{11} \exp(-19200/T) = 5.16 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{g}_{\text{cat}}\text{s})$
$K_{A,\tau}$	$= K_{B,\tau} = 4.07 \cdot 10^{-4} \exp(5300/T) = 8.87 \text{ bar}^{-1}$
$K_{H_2,\tau}$	$= 8.88 \cdot 10^{-13} \exp(13300/T) = 6.02 \cdot 10^{-2} \text{ bar}^{-1}$

Hidrodesulfurizacija benzotiofena

Ranija istraživanja HDS benzotiofena i supstituisanih derivata na Co–Mo/Al₂O₃, pod pritiskom od 101,3 kPa, dokazala su postojanje ravnotežnog stupnja u prvoj fazi HDS procesa, i to brze reakcije između BT i 2,3 dihidrobenzotiofena [10]:



Slika 2. Ravnotežni stupanj između benzotiofena (A) i 2,3 dihidrobenzotiofena (B)

Figure 2. Equilibrium between benzothiophene (A) and 2,3 dihydro-benzothiophene (B)

Oba jedinjenja se desulfurizuju približno jednakim brzinama, tako da nije moguće utvrditi koje od njih je intermedijer pri desulfurizaciji onog drugog. Slični rezultati su dobijeni i sa metil-supstituisanim derivatima benzotiofena: 2,3,7-trimetilbenzotiofen, 2-metil, 3-metil ili 7-metilbenzotiofen.

U prvoj fazi hidrogenizacije benzotiofena i njegovih alkil derivata ne dolazi do zasićenja aromatskog prstena pre raskidanja C–S veze. Pored primarnog procesa desulfurizacije moguće su, kod alkil supstituisanih benzotiofena i reakcije premeštanja metil grupe (iz položaja 2 u 3), kao i dealkilacije pre nego što dođe do raskidanja C–S veze. Sa povećanjem broja metil grupa opada reaktivnost benzotiofena, ali i selektivnost procesa hidrodessulfurizacije alkil-dihidrobenzotiofena, naročito kada je metil grupa u položaju 3.

U istraživanjima koja su sprovedena na visokom pritisku od 50 bara i na 200–300°C, u tečnoj fazi, uz prisustvo Co–Mo/Al₂O₃ utvrđeno je da su jedini proizvodi HDS benzotiofena: etil–benzen i dihidrobenzotiofen. Pretpostavka je da se etil–benzen formira preko intermedijera dihidrobenzotiofena, tj. da se hidrogenovanje odigrava pre desulfurizacije [11]. Takođe, primećeno je da metil supstitucija BT smanjuje brzinu parcijalne hidrogenizacije, favorizujući tako hidrogenolizu. Relativna reaktivnost prema hidrogenovanju metil supstituisanih benzotiofena može se prikazati sledećim odnosom:

$$\begin{aligned} &\text{benzotiofen (1)} > 2\text{-metil-benzotiofen (0.4)} > \\ &> 3\text{-metil-benzotiofen (0.2)} > \\ &> 2,3\text{-dimetil-benzotiofen (0.1)} \end{aligned}$$

Brojevi u zagradi predstavljaju relativne vrednosti konstanti brzina reakcije benzotiofena i njegovih derivata, za koje se pretpostavlja pseudo-prvi red. Ovakav odnos se pripisuje elektronskom uticaju, a ne sternom faktoru.

Van Parijs i Froment [9] su ispitivali HDS benzotiofena na pritiscima od 2–30 bara i na temperaturi od 200–300°C, u tečnoj fazi, u prisustvu Co–Mo/Al₂O₃ katalizatora. Oni su pretpostavili da se u procesu hidrodessulfurizacije dešavaju dve uporedne reakcije, kao i da postoje dve vrste aktivnih centara na površini katalizatora. Jedan aktivni centar odgovoran je za hidrogenolizu benzotiofena i 1,2-dihidrobenzotiofena, a drugi za hidrogenovanje benzotiofena. Oni su pretpostavili da je reakcija na površini katalizatora najsporiji stupanj na obe vrste aktivnih centara, pri čemu dolazi do disocijativne adsorpcije vodonika i simultane adicije dva vodonikova atoma.

Vrednosti parametara koji su navedeni u tabeli 2 ukazuju da etilbenzen inhibira hidrogenovanje benzotiofena. Reakcija hidrogenovanja benzotiofena je povratna pri čemu je inhibicija vodonikom na aktivnom centru za hidrogenovanje zanemarljiva. Utvrđeno je da vodonik sulfid inhibira hidrogenolizu, ali ne i hidrogenovanje, kao i kod hidrodesulfurizacije tiofena.

Jednačine za brzinu reakcije definisane L–H modelom zasnovane su na pretpostavci disocijativne adsor-

poije vodonika, kao najsporijeg stupnja, i identične za benzotiofen i tiofen. To znači da se HDS tiofena i benzotiofena odigrava po identičnom mahanizmu, pa su i parametri koji definišu adsorpciju pojedinih molekula veoma slični za oba jedinjenja.

a) Hidrogenoliza benzotiofena (BT) na σ aktivnim centrima:

$$(-r_{B,\sigma}) = \frac{k_{B,\sigma} K_{B,\sigma} K_{H_2S,\sigma} P_B P_{H_2}}{[1 + (K_{H_2S,\sigma} P_{H_2})^{1/2} + (K_{H_2S,\sigma} P_{H_2S} / P_{H_2}) + K_{B,\sigma} (P_B + P_D)]^3} \quad (6)$$

b) Hidrogenoliza 1,2-dihydrobenzotiofena (1,2 DHBT) na σ aktivnim centrima:

$$(-r_{D,\sigma}) = \frac{k_{D,\sigma} K_{D,\sigma} K_{H_2S,\sigma} P_D P_{H_2}}{[1 + (K_{H_2S,\sigma} P_{H_2})^{1/2} + (K_{H_2S,\sigma} P_{H_2S} / P_{H_2}) + K_{B,\sigma} (P_B + P_D)]^3} \quad (7)$$

c) Hidrogenovanje benzotiofena (BT) na τ aktivnim centrima:

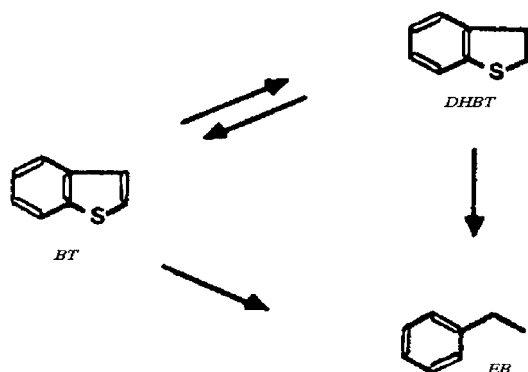
$$(-r_{B,\tau}) = \frac{k_{B,\tau} K_{B,\tau} (P_B P_{H_2} - P_D K_1)}{[1 + K_{B,\tau} (P_B + P_D) + K_{E,\tau} P_E]^3} \quad (8)$$

gde su B, D, E i K_1 oznake za benzotiofen, 1,2-dihydrobenzotiofen, etil-benzen, i konstantu ravnoteže hidrogenovanja benzotiofena u 1,2-dihydrobenzotiofen. Brojne vrednosti konstanti na 260°C navedene su u Tabeli 2.

Tabela 2. Vrednosti parametara HDS benzotiofena na 533 K [9]
Table 2. Constants in the reaction rate of the HDS of benzothiophene at 533 K [9]

$k_{B,\sigma}$	$= 9.40 \cdot 10^{-2} \exp(-8860/T) = 5.65 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{g cat} \cdot \text{s})$
$k_{D,\sigma}$	$= 2.01 \cdot 10^{-3} \exp(-15750/T) = 2.89 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{g cat} \cdot \text{s})$
$K_{B,\sigma}$	$= K_{D,\sigma} = 19.3 \text{ bar}^{-1}$
$K_{H_2S,\sigma}$	$= 211 \text{ bar}^{-1}$
$K_{H_2,\sigma}$	$= 0.358 \text{ bar}^{-1}$
$k_{B,\tau}$	$= 8.84 \cdot 10^{-4} \exp(-12130/T) = 1.14 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{g cat} \cdot \text{s})$
$K_{B,\tau}$	$= 2.05 \text{ bar}^{-1}$
$K_{E,\tau}$	$= 294 \text{ bar}^{-1}$

Reakciona šema reakcije hidrodesulfurizacije benzotiofena prikazana je na slici 3.



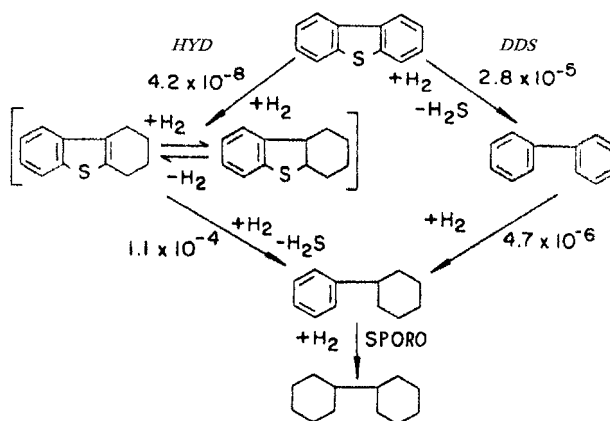
Slika 3. Reakciona šema HDS benzotiofena [9]
Figure 3. Reaction scheme of the HDS of benzothiophene [9]

Hidrodesulfurizacija dibenzotiofena

Dibenzotiofen (DBT) i njegovi derivati, naročito 4-metildibenzotiofen (4-MDBT) i 4,6-dimetildibenzotiofen (4,6-DMDBT) se najteže uklanjaju hidrodesulfurizacijom iz različitih smeša ugljovodonika. Za njihovu konverziju u odgovarajuće zasićene ugljovodonike neophodno je primeniti visoke temperature i velike pritiske. Veliki broj istraživača ispitivao je mehanizam ovih reakcija i analizirao jednačine za brzinu reakcije HDS.

Houalla i sar. [12] su ispitivali HDS dibenzotiofena u protočnom mikroreaktoru na 573 K i 102 bara, u prisustvu Co-Mo/ γ -Al₂O₃. Analizom proizvoda HDS DBT utvrdili su najveće prisustvo bifenila (BPH) i vrlo malo cikloheksilbenzena (CHB), a samo u tragovima bicikloheksila (BCH). To potvrđuje da je velika selektivnost katalizatora ka hidrodesulfurizaciji, ali se istovremeno tokom reakcije odigrava u manjem obimu i reakcija hidrogenovanja. Analiza proizvoda posle HDS u šaržnom reaktoru utvrdila je da su u izvesnoj meri prisutni i 1,2,3,4-tetrahydro DBT i 1,2,3,4,10,11-heksahidro DBT, što ukazuje da se u manjoj meri, pre HDS, odigrava reakcija hidrogenovanja. Da bi se utvrdilo koji je primarni, a koji sekundarni proizvod HDS, i odredili nezavisni kinetički parametri pojedinačnih reakcija, ispitivanja HDS su izvedena i sa sledećim jedinjenjima: bifenil, 1,2,3,4-THDBT i 1,2,3,4,10,11-HHDBT.

Svi ovi eksperimenti bili su osnova za definisanje reakcione šeme HDS DBT (slika 4).



Slika 4. Konverzija DBT u prisustvu CoO-MoO₃/ γ -Al₂O₃ na 573 K i 102 bar [12]

Figure 4. Conversion of DBT in the presence of Co-Mo/ γ -Al₂O₃ at 573 K and 102 bar [12]

Može se zaključiti da su direktna desulfurizacija (DDS) u bifenil i hidrogenovanje (HYD) aromatskog prstena primarne reakcije, ali je druga sporija od prve, a na niskim pritiscima veoma spora.

Ispitivanjem uticaja H₂S na proces HDS, utvrđeno je da u prisustvu H₂S reakcija HYD postaje brža. Inhibirajući efekat H₂S na reakcije DDS i HYD je različit, a posledica je kompetitivne adsorpcije H₂S i reaktanata.

Korišćenjem niki–molibdena ili niki–volframa umesto kobalt–molibdena na nosaču od alumine, favorizuje se reakcija HYD.

Utvrđeno je i uticaj metil supstituenata na reakciju HDS dibenzotiofena. Dok su DBT sa supstituentima u položajima 3 i 7 ili 2 i 8 iste reaktivnosti kao DBT, oni sa supstituentima u položaju 4, ili 4 i 6 su manje reaktivni od DBT i favorizuju reakciju HYD. Ovo vodi zaključku da supstituenti u položaju 4 i/ili 6 sterno ometaju adsorpciju DBT jedinjenja i na taj način smanjuju brzinu HDS 4,6–DMDBT. Naime, za HDS 4,6–DMDBT neophodno je da se molekul ovog S–jedinjenja veže za površinu katalizatora preko S atoma i anijonske praznine i postavi u vertikalni položaj. Istovremeno, adsorpcija aromatskog prstena preko σ elektrona i postavljanje molekula 4,6–DMDBT paralelno površini katalizatora se ne ometa, čime se ne umanjuje brzina HYD–stupnja.

Broderick i Gates [13] su na osnovu svojih eksperimanata realizovanih u protočnom reaktoru, na temperaturi od 275–325°C, definisali jednačine brzina za obe putanje HDS DBT. Jednačina brzine za hidrogenolizu izvedena je primenom Langmuir–Hinshelwood mehanizma, gde je limitirajući stupanj složenog procesa reakcija na površini katalizatora, između adsorbovanog vodonika u molekulskom obliku na jednom tipu aktivnih centara i DBT na drugom.

Slično kao kod tiofena i benzotiofena, sam reaktant, tj. DBT, ali posebno vodonik sulfid inhibiraju reakciju hidrodesulfurizacije.

Jednačine za brzinu su analogne onima za T i BT i predstavljene su sledećim izrazima:

a) Hidrogenoliza dibenzotiofena na σ mestima:

$$(-r_{DBT,\sigma}) = \frac{k_{DBT,\sigma} K_{DBT,\sigma} K_{H_2,\sigma} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\sigma} C_{DBT} + K_{H_2S,\sigma} C_{H_2S})^2 (1 + K_{H_2,\sigma} C_{H_2})} \quad (9)$$

b) Hidrogenovanje dibenzotiofena:

$$(-r_{DBT,\tau}) = \frac{k'_{DBT,\tau} K'_{H_2,\tau} C_{DBT} C_{H_2}}{1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT}} \quad (10)$$

gde su:

k – konstanta brzine hidrogenolize DBT (mol/g_{cat} s)

K_{DBT} – konstanta adsorpcije DBT (bar⁻¹)

C_{DBT} – prekrivenost površine katalizatora dibenzotiofenom

C_{H_2} – prekrivenost površine katalizatora vodonikom

K_{H_2S} – konstanta adsorpcije vodonik sulfida (bar⁻¹)

C_{H_2S} – prekrivenost površine katalizatora sa vodonik sulfidom

k' – konstanta brzine hidrogenovanja DBT (mol/g_{cat} s)

K'_{DBT} – konstanta adsorpcije DBT pri hidrogenovanju (bar⁻¹)

K_{H_2} – konstanta adsorpcije H₂ pri hidrogenovanju (bar⁻¹)

Detaljna analiza procesa HDS dibenzotiofena izvedena je u protočnom, višefaznom reaktoru sa idealnim mešanjem, na temperaturi 513–573 K, pritisku 50–80 bar, pri molskom protoku DBT (1,74 – 4,04) · 10⁻³ mol/h i

uz molski odnos H₂/DBT = 1,1 – 1,4 [14]. U ovim ispitivanjima korišćen je komercijalni CoMo/Al₂O₃ katalizator.

Utvrđeno je da tokom reakcije jedan deo DBT otpari i pređe u paru fazu, te nije u kontaktu sa katalizatorom i ne učestvuje u reakcijama. Produkti HDS DBT su bifenil (BPH), cikloheksilbenzen (CHB), bicikloheksil (BCH) i vodonik sulfid. Tetrahidrodibenzotiofen i heksahidrodibenzotiofen nisu identifikovani u reakcionoj smeši.

Ispitivan je uticaj različitih faktora na ukupnu konverziju DBT (x_{DBT}), konverziju DBT u BPH (x_{BPH}), u CHB (x_{CHB}) i u BCH (x_{BCH}).

Uticaj temperature: Konverzije $x_{DBT,BPH,CHB}$ i x_{BCH} se povećavaju sa porastom temperature. DBT se uglavnom desulfurizuje u BPH i H₂S, a delom hidrogenuje u THDBT i HHDBT, koji trenutno daju CHB i H₂S. Tek na 573 K dešava se kompletno hidrogenovanje BPH u CHB, a nastaje vrlo mala količina BCH.

Uticaj molskog odnosa: Konverzije x_{DBT} i x_{BPH} se povećavaju što je odnos vodonika i DBT veći; Promena odnosa nema uticaja na x_{CHB} . Koncentracija vodonik sulfida se smanjuje povećanjem udela vodonika u reakcionoj smeši, brže je hidrogenovanje nego hidrogenoliza, ali se selektivnost ka hidrogenovanju, izražena odnosom x_{CHB}/x_{DBT} smanjuje.

Uticaj pritiska: Konverzije $x_{DBT,BPH}$ i x_{CHB} , i odnos x_{CHB}/x_{DBT} se samo malo povećavaju sa porastom pritiska.

Primenjujući diferencijalnu metodu kinetičke analize postavljeno je nekoliko verovatnih reakcionih mehanizama i odgovarajućih jednačina za brzinu reakcije HDS. Diskriminacijom i podešavanjem parametara definisan je sledeći mehanizam:

(a) hidrogenoliza DBT u BPH i H₂S na σ aktivnim centrima,

(b) hidrogenovanje DBT u THDBT i HHDBT na τ aktivnim centrima, praćeno hidrogenolizom u CHB i H₂S na σ aktivnim centrima,

(c) hidrogenovanje BPH u CHB na τ aktivnim centrima,

(d) hidrogenovanje CHB u BCH na τ aktivnim centrima.

Odgovarajući izrazi za brzinu reakcija dati su izrazima:

$$(-r_{DBT,\sigma}) = \frac{k_{DBT,\sigma} K_{H,\sigma} K_{DBT,\sigma} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\sigma} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\sigma} C_{H_2}} + K_{BPH,\sigma} C_{BPH} + K_{H_2S,\sigma} C_{H_2S})^3} \quad (11)$$

$$(-r_{DBT,\tau}) = \frac{k_{DBT,\tau} K_{H,\tau} K_{DBT,\tau} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\tau} C_{H_2}} + K_{BPH,\tau} C_{BPH})^3} \quad (12)$$

$$r_{BPH,\tau} = \frac{k_{BPH,\tau} K_{H,\tau} K_{BPH,\tau} C_{BPH} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\tau} C_{H_2}} + K_{BPH,\tau} C_{BPH})^3} \quad (13)$$

$$r_{CHB,\tau} = \frac{k_{CHB,\tau} K_{H,\tau} K_{CHB,\tau} C_{CHB} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\tau} C_{H_2}} + K_{BPH,\tau} C_{BPH})^3} \quad (14)$$

Vrednosti konstanti brzina hemijskih reakcija adsorpcija date su u tabeli 3.

Tabela 3. Vrednosti konstanti adsorpcije i brzine hemijskih reakcija [14]

Table 3. Values of the adsorption constants and reaction rate constants [14]

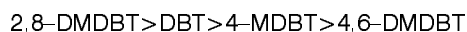
$k_{\text{DBT}} = 2.44 \cdot 10^{10} \exp [-14770/T] \text{ (mol/g}_{\text{kat}} \cdot \text{h)}$
$K_{\text{H},\sigma} = 3.36 \cdot 10^{-11} \exp [13620/T] \text{ (dm}^3/\text{mol)}$
$K_{\text{DBT},\sigma} = 75,7 \text{ (dm}^3/\text{mol)}$
$K_{\text{BPH},\sigma} = 3,85 \cdot 10^{-4} \exp [5800/T] \text{ (dm}^3/\text{mol)}$
$k_{\text{DBT},\tau} = 2.87 \cdot 10^{16} \exp [22390/T] \text{ (mol/g}_{\text{kat}} \cdot \text{h)}$
$K_{\text{H}_2\text{S},\sigma} = 1.47 \cdot 10^{-8} \exp [12710/T] \text{ (dm}^3/\text{mol)}$
$K_{\text{H},\tau} = 1.40 \cdot 10^{-15} \exp [17160/T] \text{ (dm}^3/\text{mol)}$
$K_{\text{DBT},\tau} = 2.50 \cdot 10^{-7} \exp [9240/T] \text{ (dm}^3/\text{mol)}$
$K_{\text{BPH},\tau} = 4.97 \cdot 10^{-4} \exp [4560/T] \text{ (dm}^3/\text{mol)}$
$k_{\text{BPH},\tau} = 3.41 \cdot 10^{23} \exp [30760/T] \text{ (mol/g}_{\text{kat}} \cdot \text{h)}$
$k_{\text{CHB},\tau} \cdot K_{\text{CHB},\tau} = 0,339 \exp [-22390/T] \text{ (dm}^3/\text{g}_{\text{kat}} \cdot \text{h)}$

HDS alkil-supstituisanih DBT-a i uticaj metil-supstituenata na HDS DBT-a

Mnoga ispitivanja obavljena su u nedavnoj prošlosti u cilju utvrđivanja uslova koji bi obezbedili HDS i najpostojanijih S-jedinjenja i da bi se objasnilo zašto su ova jedinjenja, pre svega neki alkil supstituenti DBT, veoma slabo reaktivna. To su, uglavnom, dibenzotiofeni sa alkil grupama blizu S atoma (u 4 i 6 položaju). Postoje dve hipoteze o načinu reagovanja ovih jedinjenja [15]:

Prvom hipotezom pretpostavlja se da je transformacija 4-alkil i 4,6-dialkildibenzotiofena limitirana zbog male brzine adsorpcije (onemogućene sternim smetnjama). Prema ovoj hipotezi, adsorpcija se odigrava preko S atoma, i alkil grupe sterno utiču na smanjenje adsorpcije.

Ova hipoteza je postavljena na osnovu ispitivanja HDS metil-supstituisanih BT i DBT sa supstuentima u različitim pozicijama [16]. Reaktanti, upotrebljeni za izučavanje, su bili: 3-metilbenzotiofen, 2-metilbenzotiofen, 7-metilbenzotiofen, 2,3-dihidrobenzotiofen, 4-metildibenzotiofen, 3,7-dimetildibenzotiofen, 2,8-dimetildibenzotiofen i 4,6-dimetildibenzotiofen. Eksperiment je realizovan u mikroreaktoru na 350–450°C, Co/Mo/Al₂O₃ katalizatorom, na niskom pritisku. Utvrđeno je da metil-supstituenti na BT ne utiču mnogo na reaktivnost, dok kod DBT reaktivnost opada u nizu:



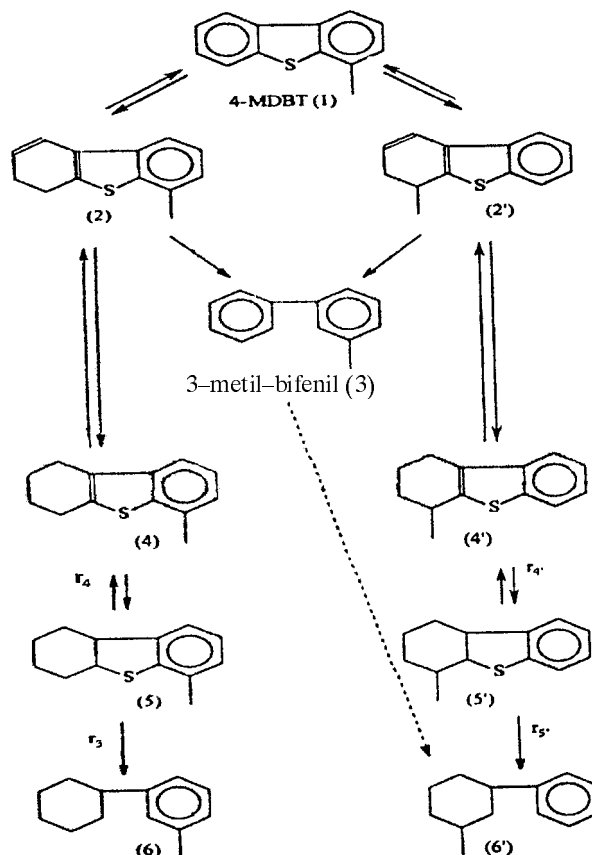
Jaka reaktivnost 2,8-DMDBT se objašnjava elektronskim efektom. Kombinacija induktivnog i hiperkonjugativnog efekta metil grupe koja je u para položaju u odnosu na dva α C atoma, može da poveća elektronsku gustinu i time poveća aktivnost ovog S-organskog jedinjenja.

Smanjena aktivnost 4-MDBT i 4,6-DMDBT se pripisuje sternom efektu, tj. smanjenoj brzini adsorpcije na površini katalizatora preko S usled prisustva jedne ili dve metil grupe.

Druga hipoteza pretpostavlja da se adsorpcija molekula DBT ostvaruje preko π elektrona aromatskog prstena, koji je orijentisan paralelno sa površinom katalizatora [15]. Molekul se zatim hidrogenuje u nestabilno jedinjenje 4,6-dimetil-dihidrodibenzoiofen (4,6-DMDHDBT), koje se zatim može transformisati na dva načina, na istom aktivnom centru: prvo, hidrogenovanjem u 4,6-DMTHDBT i 4,6DMHHDBT (tetra, odnosno, heksahidro derivate), ili drugim putem, desulfurizacijom do derivata bifenila. Prema ovoj hipotezi, alkil grupe ne ometaju adsorpciju, nego stupanj eliminacije svojim sternim uticajem.

Da bi se dokazala druga hipoteza [15] ispitivanja su izvedena u autoklavu na 300°C, $p_{\text{H}_2} = 5\text{MPa}$, bez dodavanja H₂S (smatra se da utiče samo na selektivnost), u prisustvu aktiviranog NiMo/Al₂O₃ katalizatora. Radi detaljne kinetičke analize ispitivanja HDS je realizovano uz polazno jedinjenje 4-metildibenzotiofen (u šemi na slici 5 označen sa 1), kao i međuproizvode u tom procesu, tj. 6-metil-1,2,3,4-THDBT(4), 4-metil-1,2,3,4-THDBT(4'), 1-cikloheksil-3-metilbenzen(6) i 3-metil-cikloheksilbenzen (6').

Prema ostvarenim rezultatima konverzije i na osnovu izmerenih koncentracija u uzorcima, pretpostavljena transformacije 4-MDBT(1) (slika 5):



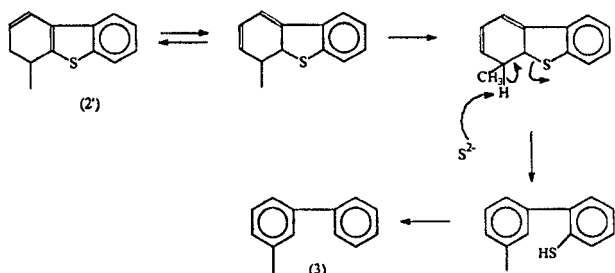
Slika 5. Šema HDS 4-metildibenzotiofena [15]

Figure 5. Reaction scheme of the HDS of 4-methyl-dibenzothiophene [15]

4-MDBT se prvo hidrogenovanjem prevodi u 4-metil DHDBT, koji se može ili dalje hidrogenovati ili desulfurizovati. Relativan odnos između ovih reakcija putanje zavisi od strukture polaznog jedinjenja, a pretpostavlja se da se obe dešavaju na istom aktivnom centru.

Gasnom hromatografskom analizom utvrđeno je prisustvo jedinjenja (3), (4), (6) i (6'), dok se jedinjenja (4'), (5) i (5') pojavljuju u malim koncentracijama samo pri malim stepenima konverzije 4-MDBT. Utvrđeno je da je stvaranje BP brzo i opada tek pri većim konverzijama 4-MDBT i da je brže hidrogenovanje alkilovane aromatične komponente nego one koja nije alkilovana (brže nastaje (6) nego (6')). Proizvodi sa metil grupom na aromatskom prstenu su prisutni u većoj koncentraciji nego oni gde je metil grupa na hidrogenovanom prstenu, tj. (4) > (5) > (6) > (4') > (5') > (6').

Naime, na sulfidovanim katalizatorima, hidrogenovanje aromatskog prstena je brže ako on poseduje metil supstituent (stvaranje (2')) favorizovano u odnosu na (2)). Međutim, u uslovima kada je mali parcijalni pritisak H₂S, hidrogenovanje je limitirajući stupanj, pa je dalja transformacija (2') u (4') spora reakcija. Osim toga, i reakcija transformacije (2') u (3) je otežana zbog prisustva metil grupe na hidrogenovanom prstenu, usled sternih smetnji (slika 6).



Slika 6. Mehaniizam desulfurizacije dihidro-4-metil-dibenzotiofena (2') [15]

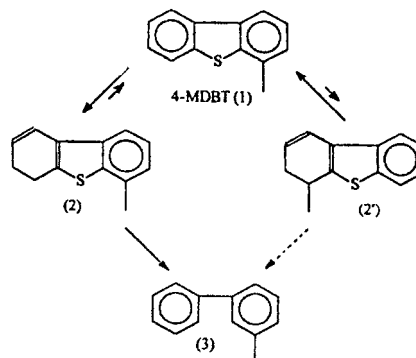
Figure 6. Mechanism of the HDS of dihydro-4-methyl-dibenzothiophene (2') [15]

Eksperimentalno je utvrđeno da je ravnoteža između (1) i (2') termodinamički pomerenka ka (1) (slika 5).

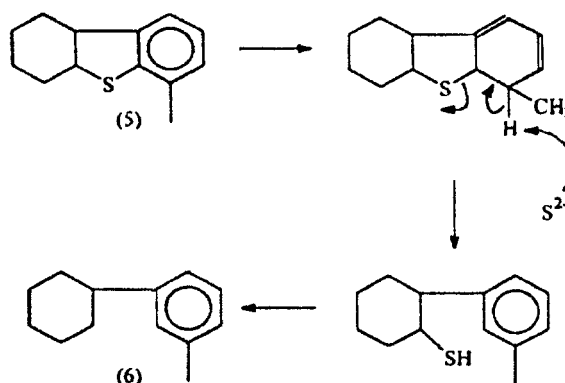
U slučaju nastajanja jedinjenja (2) stanje je suprotno – reakcija hidrogenovanja aromatskog prstena bez metil grupe je sporija, desulfurizacija se neometano odvija, ali je ravnoteža pomerenka ka (2). Ovo je šematski prikazano na slici 7.

Dalje hidrogenovanje jedinjenja (4') u (5') je brže od hidrogenovanja jedinjenja (4) u (5), takođe zbog prisustva metil grupe na nezasićenom prstenu. Dokaz za ovu tvrdnju je da u proizvodu HDS ima jedinjenja (4), ali ne i (4') (slika 5).

Transformacija jedinjenja (5) je prikazana na slici 8. Odigrava se tako što se molekuli adsorbuju putem π elektrona aromatskog prstena, nakon čega dolazi do eliminacije sumpora. Prisustvo CH₃ grupe na aromatskom prstenu, svojim sternim uticajem, smanjuje brzinu ove



Slika 7. Relativan odnos putanja transformacije 4-MDBT [15]
Figure 7. The relative ratio of different reaction paths for the HDS of 4-MDBT [15]



Slika 8. Pretpostavljena šema za desulfurizaciju 1,2,3,4,10,11-heksahidro-6-metil-dibenzotiofena (5) [15]

Figure 8. The assumed scheme for the HDS of 1,2,3,4,10,11-hexahydro-6-methyl-dibenzothiophene (5) [15]

reakcije, pa je transformacija jedinjenja (5') u (6') favorizovana u odnosu na transformaciju (5) u (6) (slike 5 i 8).

I drugi autori su, takođe, utvrdili manju reaktivnost 4,6-DMDBT. Uzrok tome, prema njima, je sterno ometanje metil grupa pri adsorbpciji S-jedinjenja na površinu katalizatora. Pri delimičnom hidrogenovanju S-jedinjenja, sterno efekat je umanjeno i to posebno kada se koristi Ni/Mo/Al₂O₃ katalizator.

Rezultati kompjuterskog modelovanja su pokazali da na elektronsku gustinu atoma sumpora jako utiču alkil supstituenti aromatskog prstena. Hidrogenovanjem aromatskog prstena ili olefinske veze, koja se nalazi uz S atom, smanjuje se elektronska gustina, što je u direktnoj vezi sa reaktivnošću za hidrogenolizu (umanjuje se). Utvrđeno je da je Ni/Mo/Al₂O₃ katalizator mnogo aktivniji za HDS 4,6-DMDBT, što se pripisuje njegovoj većoj aktivnosti za proces hidrogenovanja, čime se umanjuje elektronska gustina na S atomu i olakšava dalja hidrogenoliza.

REFERENCE

- [1] Gates B.C., Katzer J.R., Schuit G.C.A., Chemistry of Catalytic Processes, Mc Graw Hill, N. York, 1979.
- [2] Whitehurst D.D., Farag H., Nagamatsu T., Mochida I., Catalysis Today 45 (1998) 299-305.

- [3] Girgis M.J., Gates B.C., *Ind. Eng. Chem. Res.* **30** (1991) 2021–2058.
- [4] Speight J.G., *The Desulfurization of Heavy Oils and Residua*, Marcel Dekker, New York, 1981.
- [5] Vrinat M.L., *Appl. Catal.* **6** (1983) 137–158.
- [6] Nag N.K., Sapre A.V., Broderick D.H., Gates B.C., *J. Catal.* **57** (1979) 509–512.
- [7] Satterfield C. N., Roberts G.W., *AIChE Journal*, **14** (1968) 159–164.
- [8] Mitchell C. H., Green D.A., Payen E., in "Studies in Surface Science and Catalysis", Eds. A. Corma, F.V. Melo, S. Mendioroz, J.L.G. Sierro, Elsevier Sci. Pbl., **130** (2000) 2789–2794.
- [9] Van Parijs I.A., Froment G.F., *Ind. Eng. Chem. Prod. Des. Dev.* **25** (1986) 431–443
- [10] Givens E.N., Venuto P.B., ACS Div. Petrolchem. Preprints, **15** (4) (1970) A183.
- [11] Geneste P., Amlard P., Bonnet M., Graffin P., *J. Catal.* **61** (1980) 115.
- [12] Houalla M., Nagg N.K., Sapre A.V., Broderick D.H., Gates B.C., *AIChE J.* **24** (1978) 1015–1028.
- [13] Broderick D.H. Gates B.C., *AIChE J.* **27** (1981) 663–673.
- [14] Vanrysselberghe V., Froment G. F., *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996) 3311–3318.
- [15] Meille V., Schulz E., Lemaire M., Vrinat M., *Appl. Catal. A: General* **187** (1999) 179–186
- [16] Kilanowski D. R., Teeuwen H., de Beer V.H.J., *J. Catal.* **55** (1978) 129–137.

SUMMARY

CONVERSION OF SULPHUR COMPOUNDS INTO LIGHT GAS OIL:

I – Kinetics of the conversion of model compounds

(Professional paper)

Jasna Janković¹, Dejan Skala²

¹NIS – Oil Refinery Pančevo, Pančevo

²Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

The problem of sulfur compounds conversion, particularly heterocyclic compounds, from the middle fraction of crude oil (light gas oil) was analyzed and will be published in several articles in the Chemical Industry Journal. Published data in the literature, covering the conversion of thiophene, benzothiophene and dibenzothiophene are presented in the first paper of this series with the goal of comparing and critically analyzing their usage for reactor calculation.

Ključne reč: Hidrodesulfurizacija • Tiofen • Benzotiofen • Dibenzotiofen • Kinetika •

Key words: Hydrodesulfurization • Thiophene • Benzothiophene • Dibenzothiophene • Kinetics •