

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

PŘEDPOVĚĎ ŽIVOTNOSTI HYDRO-DESULFURAČNÍCH KATALYZÁTORŮ ZE ZRYCHLENÉ DEAKTIVACE

VRATISLAV TUKAČ^a, ANETA PROKEŠOVÁ^a,
MICHAL ZBUZEK^b a RADEK ČERNÝ^c

^a Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav organické technologie, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice,

^b Unipetrol RPA, Úsek rozvoje technologií a efektivity, Záluží, 436 70 Litvínov, ^c Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, Středisko průmyslové chemie, Záluží, 436 70 Litvínov

vratislav.tukac@vscht.cz

Došlo 22.1.16, přijato 14.4.16.

Klíčová slova: hydrodesulfurační katalyzátory, hydrogenace středních destilátů, provozní životnost katalyzátoru, testy zrychlené deaktivace, kinetika deaktivace, předpověď teplotní trajektorie

Úvod

Hluboké odsíření motorových paliv je nezbytnou podmínkou trvale udržitelného rozvoje vzhledem ke stále zpříšňovaným legislativním předpisům. Současně, klesající zásoby nízkosírných rop, rostoucí nároky na těžbu ropy a zvyšující se spotřeba motorové nafty vedou k nutnosti využívat ve stále větší míře také sekundární rafinérské a petrochemické produkty s méně vhodným složením. Tyto podmínky vyvolávají nutnost vývoje a používání stále aktivnějších odsířovacích katalyzátorů s dostatečně dlouhou životností. Pokles aktivity a tedy i životnosti katalyzátorů je způsoben řadou souběžných chemických dějů, které při odsířovacím procesu probíhají. Vedle odsíření¹, hydrogenolytického odštěpení atomu síry z heterocyklických sloučenin přítomných v ropných surovinách, dochází při hydrorafinaci také k odštěpení dusíku, hydrogenaci aromátů a ke krakování. Vedlejší a nežádoucí reakcí je také kondenzace aromátů, která vede ke vzniku uhlíkatých úsad v katalyzátorech a bývá hlavní příčinou ztráty aktivity a zkrácení doby jejich životnosti. Praktické zavedení nově vyvinutého katalyzátoru vyžaduje několikaměsíční ekonomicky nákladné testování dlouhodobé aktivity. Vedle standardního testování existují i metodiky zrychlené deaktivace usnadňující a zlevňující výběr vhodného typu katalyzátoru. Obvykle se využívá přidavků látek² urychlujících deaktivaci, často doprovázené vyšším zatížením

katalyzátoru a zvýšenou teplotou. Pro vyhodnocení³ se porovnává aktivita čerstvého, standardně nebo zrychleně deaktivovaného a je-li k dispozici i provozně deaktivovaného katalyzátoru.

Cílem této práce bylo nalezení vztahů pro předpověď životnosti katalyzátorů na základě výsledků testů aktivity čerstvého a zrychleně deaktivovaného katalyzátoru. Metoda je určena pro odsířovací katalyzátory středních destilátů, které slouží jako výchozí suroviny pro motorovou naftu. Jako příklad je zde uvedeno vyhodnocení testů komerčního kobalt-molybdenového katalyzátoru, pro který byl k dispozici i vzorek, který absolvoval celý pracovní cyklus v provozním reaktoru.

Experimentální část

Experimenty byly prováděny v pilotním kontinuálním zkrápěném reaktoru. Pro účely zrychlené deaktivace katalyzátorů byly vzorky podrobeny programu s přidavkem lehkého cyklového oleje (LCO), obsahujícího aromáty jako prekurzory uhlíkatých úsad⁴, vyšší teplotní zátěži a sníženému parciálnímu tlaku vodíku. Podrobnosti metodiky zrychlené deaktivace již byly publikovány⁵. V případě aktivních testů byly vzorky čerstvého, zrychleně deaktivovaného a provozně upotřebeného katalyzátoru testovány za různých teplot tak, aby bylo dosaženo legislativně⁶ požadované koncentrace síry v produktu 10 mg kg⁻¹.

Testovány byly různé komerční katalyzátory, jako příklad je uveden sulfidický typ Co-Mo/Al₂O₃. Katalyzátor byl ve formě výtlačků profilu trojlístku o průměru 1,3 mm. Aktivace katalyzátoru byla provedena přímo v testovacím reaktoru nasířením atmosférickým plynovým olejem (AGO) s přidavkem dimethyldisulfidu (DMDS).

Pilotní zkrápěný testovací reaktor má délku 800 mm a vnitřní průměr 30 mm. Osou reaktoru prochází termotrubka s vnějším průměrem 9 mm, ve které jsou umístěny tři termočlánky pro snímání teploty na počátku, uprostřed a na konci lože katalyzátoru. Reaktor je vyhříváný míchanou solnou lázní s automatickou regulací teploty.

Reaktor byl naplněn 100 cm³ (80,2 g) katalyzátoru. S ohledem na eliminaci vlivu přenosových jevů, zajištění vyhovujících hydrodynamických parametrů a izotermního teplotního profilu^{7,8} v katalytickém loži byl katalyzátor před nasypáním do reaktoru naředěn jemným karbidem křemíku (SiC) o velikosti částic 0,1 mm. Horní třetina katalytického lože byla zředěna v objemovém poměru 2/1 (SiC/katalyzátor), zbývající část v poměru 1/1. Reakční podmínky⁹ aktivních testů ve zkrápěném reaktoru byly následující: nástřik suroviny AGO, pracovní tlak 4,5 MPa, poměr H₂/surovina 300 Nm³ m⁻³, hmotnostní prostorová rychlost $WHSV = 1 \text{ kg} \cdot \text{dm}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ a reakční teplota 350 až 385 °C.

Stanovení obsahu síry bylo provedeno dle ASTM D 3120-92 metodou oxidativní mikrocoulometrií na přístroji Dohrman C-350.

Výsledky a diskuse

Účelem práce je objektivizace vyhodnocení zrychlených deaktivčních testů a předpověď dlouhodobé aktivity testovaných katalyzátorů. Postup vychází jednak ze stanovení počáteční aktivity katalyzátorů HDS v pilotním zkrápěném reaktoru a zbytkové aktivity po zrychlené i provozní deaktivaci. Aktivity byly stanoveny na základě měření koncentrace síry při různých reakčních teplotách. Důležitým podkladem pro odhad časového vývoje aktivity experimentálně testovaných katalyzátorů byla znalost chování katalytického lože v reálném průmyslovém měřítku.

Pro vyhodnocení testů byly zvoleny následující předpoklady: Kinetika HDS i deaktivace je prvního řádu vůči koncentraci síry a okamžitě aktivitě katalyzátorů. Díky velkému přebytku vodíku je jeho reakční řád nulový. Teplotní závislosti obou procesů odpovídají Arrheniově závislosti. Standardní aktivní testy porovnávají koncentraci síry v produktu pro různé vzorky katalyzátoru a teploty. Výchozí koncentrace síry v surovině byla $12\,900\text{ mg kg}^{-1}$ a požadovaná hodnota koncentrace síry v produktu byla 10 mg kg^{-1} . Hlavním cílem testů bylo nalezení spodní hranice teploty nutné k dosažení požadované koncentrace síry.

Pokud jsou splněny výše uvedené předpoklady, lze z pokusů provedených při různé reakční teplotě s čerstvým, zrychleně a provozně deaktivovaným katalyzátorem vyhodnotit frekvenční faktory a zdánlivé aktivační

energie kinetického modelu reakce prvního řádu. Z porovnání těchto parametrů lze odvodit možný vývoj aktivity jednotlivých vzorků.

Na obr. 1 jsou koncentrace z aktivních testů vyneseny v Arrheniovských souřadnicích. Pokusné hodnoty jsou v dobrém souladu s reakcí 1. řádu a podobné směrnice čerstvého a zrychleně deaktivovaného katalyzátoru odpovídají stejným hodnotám aktivačních energií. Nižší aktivační energie provozně deaktivovaného katalyzátoru charakterizuje zvýšení difuzního odporu zanesením pórů katalyzátoru uhlíkatými úsadami.

Vlastní postup výpočtu se skládá z následujících kroků:

1. Vyhodnocení rychlostních konstant a jejich teplotní závislosti

Rychlostní konstanty prvního řádu vůči koncentraci síry pro výchozí pokusná data poskytla z Arrheniovy závislosti kinetické parametry, aktivační energie a frekvenční faktory odpovídající experimentálním datům.

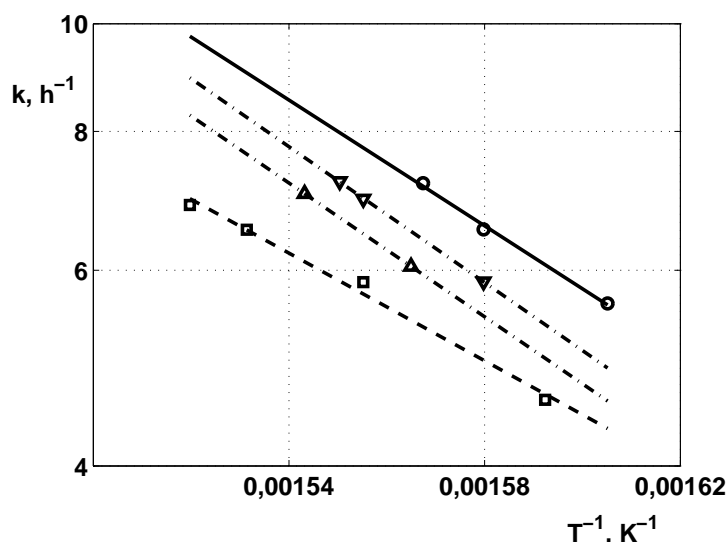
Výpočty jsou založeny¹⁰ na následujících vztazích.

Rychlostní konstanta (k_{HDS}) se získá z následující rovnice pro odpovídající hmotnostní prostorovou rychlost ($WHSV$) a dosaženou koncentraci síry (c_s) vztaženou na její počáteční hodnotu (c_{s0}).

$$k_{\text{HDS}} = -WHSV \ln \left(\frac{c_s}{c_{s0}} \right) \quad (1)$$

Parametry Arrheniovy rovnice, frekvenční faktor (A) a aktivační energie (E) se vyhodnotí lineární regresí teplotní (T) závislosti rychlostní konstanty.

$$\ln(k_{\text{HDS}}) = \ln(A) - \frac{E}{R T} \quad (2)$$



Obr. 1. Arrheniova závislost rychlostní konstanty odsíření pro nový, provozně deaktivovaný a dva zrychleně deaktivované vzorky katalyzátoru; katalyzátor čerstvý (○), provozně (□), 1. zrychleně (▽) a 2. zrychleně (△) deaktivovaný

2. Výpočet zbytkových aktivit deaktivovaných katalyzátorů v závislosti na teplotě:

Z parametrů Arrheniovy rovnice se vypočtou rychlostní konstanty pro zvolené teploty 385, 375, 365 a 350 °C a stanoví se odpovídající aktivity (a) pro příslušné teploty jako podíl rychlostní konstanty HDS deaktivovaného katalyzátoru a rychlostní konstanty HDS čerstvého katalyzátoru pro stejnou teplotu.

$$a = \frac{k_{\text{HDS}}}{k_{0\text{HDS}}} = \frac{A_{\text{HDS}}}{A_{0\text{HDS}}} \exp\left(\frac{E_{0\text{HDS}} - E_{\text{HDS}}}{RT}\right) \quad (3)$$

3. Stanovení teplotní závislosti konstant deaktivace 1. řádu k aktivitě

Z předpokladu, že rychlost deaktivace je prvního řádu vůči aktivitě katalyzátoru, plyne její časová závislost z rovnice (4). Ze známé délky provozního cyklu katalyzátoru (t) je zjištěna konstanta deaktivace (k_d) pro provozně deaktivovaný katalyzátor a příslušné teploty.

$$a = \exp(-k_d t) \quad (4)$$

4. Výpočet deaktivčních konstant pro zrychleně deaktivované katalyzátory

Za předpokladu, že poměry rychlostních konstant HDS a aktivit provozně deaktivovaného (k_{pd}) a zrychleně deaktivovaného (k_{ad}) katalyzátoru jsou pro stejné hodnoty $WHSV$ konstantní, pak jsou ve stejném poměru i konstanty

deaktivace. Deaktivční konstanta zrychleně deaktivovaného katalyzátoru plyne z rovnice (5).

$$k_{\text{d(ad)}} = k_{\text{d(pd)}} \frac{k_{\text{ad HDS}}}{k_{\text{pd HDS}}} \quad (5)$$

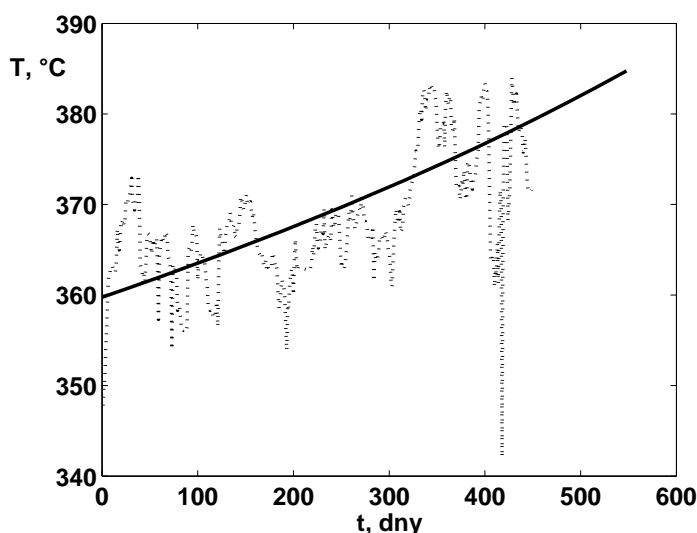
5. Předpověď teplotní trajektorie testovaného katalyzátoru a porovnání s provozními daty

Pokles aktivity katalyzátoru během provozu se kompenzuje postupným nárůstem teploty tak, aby koncentrace síry v produktu nepřekročila požadovaný limit 10 mg kg⁻¹. Horní hranicí je dosažení 385 °C, nad touto teplotou se již významně uplatňuje termodynamická rovnováha a štěpení reaktantů vedoucí k tvorbě nízkomolekulárních látek s bodem varu nižším než je začátek bodu varu motorové nafty. Vztah mezi provozní dobou a provozní teplotou¹¹ při deaktivaci katalyzátoru popisuje rovnice (6).

$$t = \frac{E_{\text{HDS}}(T - T_0)}{RTT_0 A_d \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right)} \quad (6)$$

6. Odhad počáteční teploty T_0 pro trajektorii teploty v HDS reaktoru

Významným parametrem rovnice (6) je počáteční teplota T_0 pro čerstvý katalyzátor a požadovanou koncentraci síry v produktu, tato hodnota se získá z rovnice (7).



Obr. 2. Předpověď a skutečný vývoj střední teploty v provozním hydrorafinačním reaktoru pro katalyzátor Co-Mo; předpověď teplotní trajektorie (—) a průběh střední provozní teploty lože (.....)

$$T_0 = \frac{\frac{-E_{\text{HDS}}}{R}}{\ln(k_{\text{HDS}}) - \ln(A_{\text{HDS}})} \quad (7)$$

Porovnání vypočtené trajektorie teploty z testu akcelerované deaktivace se skutečným průběhem teploty v provozním reaktoru je uvedeno na obr. 2. Je zde patrná dobrá shoda předpovědi teploty s provozní hodnotou. Fluktuace teploty v provozu je způsobena kolísáním složení a objemu nástříku suroviny do reaktoru.

Uvedená metodika vyhodnocení testů akcelerované deaktivace byla ověřena na stejném katalyzátoru, který byl použit i v provozním reaktoru. Nezbytným předpokladem využití metody je stejný mechanismus deaktivace při zrychlené i provozní deaktivaci.

Závěr

Cílem uvedené práce bylo objektivizovat předpověď životního cyklu průmyslového katalyzátoru pro odsíření středních destilátů. Vzhledem ke stejnému mechanismu deaktivace katalyzátoru v provozu a při použití metodiky zrychlené deaktivace byl vypracován postup vyhodnocení aktivitních testů čerstvého, provozně a zrychleně deaktivovaného katalyzátoru. Výsledkem je potřebná teplotní trajektorie pro kompenzaci poklesu aktivity katalyzátoru během provozu. Na příkladu katalyzátoru Co-Mo byla potvrzena věrohodnost zvolené metodiky vyhodnocení předpokládané životnosti katalyzátoru.

LITERATURA

1. Robinson P. R., Dolbear G. E.: *Practical Advances in Petroleum Processing*, Vol. 1., Chapter 7. (Hsu C. S., Robinson P. R., ed.). Springer-Verlag, New York 2006.
2. Pacheco M. E., Salim V. M. M., Pinto J. C.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 5975 (2011).

3. Birtill J. J.: *Catal. Today* 81, 531 (2003).
4. Zbuzek M., Kubička D., Tomášek J.; Blažek J.: *Sborník International Conference on Chemical Technology ICCT, Mikulov 8. - 10. 4. 2013*, str. 1-6.
5. Zbuzek M., Vráblík A., Tukač V., Veselý M., Prokešová A., Černý R.: *Catal. Today* 256, 261 (2015).
6. Zákon o pohonných hmotách č. 311/2006 Sb., Vyhláška o jakosti a evidenci pohonných hmot č. 278/2011 Sb., Zákon o ochraně ovzduší č. 201/2012 Sb.
7. Zbuzek M., Kubička D., Prokešová A., Tukač V.: *Paliva* 4, 81 (2012).
8. Prokešová A., Tukač V., Zbuzek M.: *Procedia Eng.* 42, 967 (2012).
9. Zbuzek M., Kubička D., Kundertová N.: *Sborník příspěvků konference Aprochem, Kouty nad Desnou, 23.-25.4., 2012*, str. 1-7.
10. Chen J., Yang H., Ring Z.: *Catal. Today* 98, 227 (2004).
11. Krishnaswamy K., Kittrell J. R.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 18, 399 (1979).

V. Tukač^a, A. Prokešová^a, M. Zbuzek^b, and R. Černý^c (^aDepartment of Organic Technology, University of Chemistry and Technology Prague, Prague, ^bUnipetrol RPA, Division of Technology Development and Effectiveness, Záluží, ^cUnipetrol Research and Education Centre, Department of Industrial Chemistry, Záluží): **Prediction of Hydrodesulfuration Catalyst Operation Life Cycle by Experimental Accelerated Deactivation Method**

Predicting the catalyst operation life cycle is a crucial step of a new catalyst usage. The paper presents a method for assessment tests of the hydrodesulfuration catalyst by an accelerated deactivation. Results in a form of operational temperature trajectory of middle distillate hydrodesulfuration by Co-Mo sulfidic catalyst are presented.