

## NOVÉ POZNATKY V OBLASTI DEAROMATIZACE A DESULFURACE KOMPONENT MOTOROVÉ NAFTY

MICHAL ZBUZEK<sup>a</sup>, JOSÉ MIGUEL HIDALGO  
HERRADOR<sup>a</sup>, RADEK ČERNÝ<sup>a</sup> a JOSEF  
BLAŽEK<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Výzkumný ústav anorganické chemie, Výzkumný program efektivní rafinérské technologie (UniCRE-EFFRET), Záluží 1, 436 70 Litvínov, <sup>b</sup> Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav technologie ropy a alternativních paliv, Technická 5, 166 28 Praha 6  
michal.zbuzek@unipetrol.cz

Došlo 13.11.14, přijato 13.2.15.

Klíčová slova: desulfurace, dearomatizace, rafinační katalyzátory, deaktivace, sekundární procesy, inhibiční efekty, motorová nafta

### Obsah

1. Úvod
2. Procesy ke zvýšení kvality motorové nafty
3. Suroviny pro výrobu motorové nafty
4. Složení rafinačních katalyzátorů
  - 4.1. Aktivní složky
  - 4.2. Nosiče aktivních složek
5. Reakční podmínky dearomatizace a desulfurace
6. Technologie mírného a hlubokého odstranění aromátů
7. Závěr

### 1. Úvod

Spotřeba motorové nafty v celosvětovém měřítku významně roste. Motorová nafta se používá jednak jako palivo pro osobní automobily, nákladní automobily a autobusy, uplatňuje se ale i při pohonu lokomotiv, lodí a zemědělských strojů. V zemích EU bylo v roce 2010 spotřebováno 368 milionů m<sup>3</sup> pohonných hmot, přičemž více než 67 % z této spotřeby zaujímala motorová nafta, naproti tomu, v roce 2002 byl poměr spotřeby motorové nafty a automobilového benzínu<sup>1</sup> jen 55 : 45. Hlavním důvodem pro její rozšiřování je nižší spotřeba paliva o 20–40 % u vznětových motorů v porovnání se srovnatelnými zážehovými motory, kde je palivem automobilový benzin. V roce 2011 bylo vyrobeno více než 5,5 milionů automobilů, přičemž více než 60 % těchto vozidel je koncipováno na motorovou naftu<sup>2</sup>. Všechny tyto aspekty naznačují, že spotřeba motorové nafty se bude zvyšovat i v letech nadcházejících.

Nevýhodou motorové nafty je, že při jejím spalování ve vznětových motorech dochází k vytváření větších emisí oxidů dusíku a pevných částic, které jsou škodlivé lidskému zdraví. Částice a oxidy dusíku lze zachytávat na konvertorech výfukových plynů, kde jsou pevné částice spáleny, a oxidy dusíku přeměněny na dusík a vodu. Účinnost zachycení se odvíjí zejména od kvality motorové nafty, důležitý je hlavně obsah polyaromátů, které se na produkci emisí částic ve značné míře podílejí<sup>3,4</sup>. Oxidy síry a dusíku mohou katalyzátory výfukových plynů nevratně otrávit<sup>5</sup>. Snížením obsahu aromatických látek dochází ke zvýšení cetanového čísla a k obecnému zlepšení spalovacích vlastností motorové nafty. Maximálně povolený obsah síry v motorové naftě byl v Evropské unii postupně snižován z 3000 mg kg<sup>-1</sup> (limit platný od roku 1987) až na současnou (od roku 2009) povolenou hodnotu 10 mg kg<sup>-1</sup>.

V souvislosti se zvyšující se cenou ropy a rostoucí spotřebou motorové nafty jsou rafinérie nuceny prohlubovat zpracování ropy pomocí sekundárních procesů zpracování těžkých frakcí a zbytků. Do frakcí, ze kterých se vyrábí motorová nafta, se tak dostávají i méně vhodné sekundární frakce s horšími vlastnostmi. Jako příklad je možné uvést lehký cyklový olej z fluidního katalytického krakování, který obvykle obsahuje 60–85 % aromatických uhlovodíků, z toho přibližně 70 % tvoří diaromáty a zbytek je rozdělen zhruba 1 : 1 mezi monoaromáty a triaromáty. Všechny výše uvedené skutečnosti vytvářejí enormní tlak na procesy, prostřednictvím nichž je kvalita jednotlivých komponent motorové nafty zvyšována.

### 2. Procesy ke zvýšení kvality motorové nafty

K odstranění síry, dusíku a aromátů z frakcí používaných při výrobě motorové nafty se obvykle používá katalytická hydrogenační rafinace. Hydrogenační rafinace se realizuje za přítomnosti bifunkčního katalyzátoru v rozmezí teplot 315–380 °C a tlaků 3–20 MPa. Typickými katalyzátory pro hydrogenační rafinaci jsou sulfidy kovů skupiny VI. B (Mo, W) v kombinaci s promotory z VIII. B (Ni, Co) skupiny periodické tabulky prvků, které jsou naneseny obvykle na alumině ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Procesy hydrogenační rafinace se dělí podle hlavního účelu použití. Termíny hydrodesulfurace (HDS), hydrodenitrogenace (HDN), hydrodeoxygenace (HDO) a hydrodearomatizace (HDA) deklarují hlavní účel procesu. Obsah síry ve výchozích surovinách používaných při výrobě motorové nafty se podle jejich původu pohybuje obvykle o dva až čtyři řády výše, než je povolený obsah síry v motorové naftě, účinnost jejího odstranění tak musí být většinou vyšší než 99,9 %.

### 3. Suroviny pro výrobu motorové nafty

Surovinami pro výrobu motorové nafty jsou převážně střední destiláty s body varu v rozmezí 170–360 °C. V závislosti na složitosti rafinérie a hloubce zpracování ropy může rafinérie zpracovávat na jednotce hydrogenační rafinace střední destiláty z několika různých zdrojů, jako je atmosférický plynový olej z destilace ropy (APO), plynový olej z visbreakingu (PO-VBU), lehký cyklový olej z fluidního katalytického krakování (LCO), a střední destiláty z hydrokrakování vakuových destilátů popř. jejich různé směsi. Při výrobě motorové nafty se uplatňuje také petrolej z destilace ropy, který se ale obvykle rafinuje zvlášť. Vlastnosti a reaktivita surovin při hydrogenační rafinaci jsou silně závislé na zdroji, ze kterého surovina pochází<sup>6</sup>. Frakce z termického a katalytického krakování nejsou příliš kvalitní surovinou pro výrobu motorové nafty<sup>7</sup>. Typické složení proudů zpracovávaných hydrogenační rafinací plynových olejů je uvedeno v tab. I.

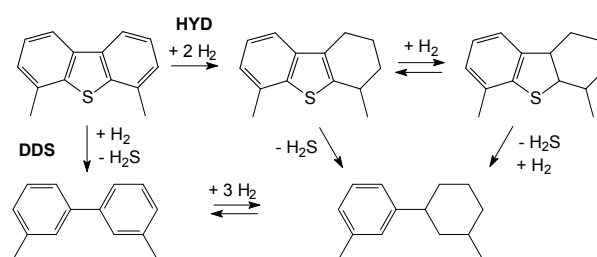
Výsledky uvedené v tab. I poukazují na rozdíly v klíčových vlastnostech zmiňovaných proudů. Plynový olej z destilace ropy má mnohem nižší hustotu, obsah síry, dusíku a aromátů v porovnání s plynovým olejem z visbreakingu. Největší obsah aromátů a tudíž i hustotu má lehký cyklový olej. Obsah dusíku je u lehkého cyklového oleje, v souladu s literárními údaji<sup>8,9</sup>, také vyšší než u atmosférického plynového oleje. Menší obsah síry v lehkém cyklovém oleji je způsoben tím, že tento proud je vedlejším produktem jednotky fluidního katalytického krakování, která zpracovává méně sirté ropy.

U frakcí ze sekundárních procesů je významná část síry vázána ve formě obtížně odbouratelných alkyldibenzothiofenů<sup>10</sup>. Důležitou roli v tomto případě hraje i teplota konce destilace. V několika studiích bylo prokázáno, že benzothiofen a jeho alkylderiváty jsou přítomny především ve frakci s bodem varu pod 330 °C, naopak dibenzothiofeny jsou přítomny zejména ve frakci vroucí nad 330 °C. Konec destilace lehkého cyklového oleje se proto v rafině-

riích obvykle udržuje do 340 °C. Kromě většího obsahu dibenzothiofenů jsou ve frakci vroucí nad 340 °C přítomny ve větším množství i dusíkaté a polyaromatické sloučeniny, které ztěžují odsířování, a brání tak většímu uplatnění těchto podílů jako komponenty motorové nafty<sup>11,12</sup>.

Síra může být z dibenzothiofenických sloučenin odstraněna prostřednictvím dvou reakčních mechanismů, podrobněji na obr. 1. V jednom případě se vazba C-S štěpí přímo, tento mechanismus se označuje zkratkou DDS (direct desulfurization). V druhém případě nejprve proběhne hydrogenace alespoň jednoho aromatického kruhu a následně v druhém kroku je odstraněna síra. Tento hydrogenačně-desulfurační mechanismus se označuje zkratkou HYD (hydrogenation-desulfurization)<sup>13</sup>. Obvykle se oba mechanismy objevují paralelně. Který z nich převažuje, je ovlivněno povahou sirté sloučeniny, podmínkami reakce, resp. použitým katalyzátorem<sup>14</sup>.

Z pohledu hydrodesulfurace středně-vroucích frakcí jsou problematické především dibenzothiofeny, které mají různou reaktivitu podle toho, kolik alkylsubstituentů a v jaké pozici obsahují. Dibenzothiofen má průměrnou reaktivitu, ale v případě methyl- nebo ethyl-dibenzothiofenu dochází u skupin v β-poloze k atomu síry k jeho stínění, a tím ke zhoršení hydrodesulfurace.



Obr. 1. Reakční mechanismy desulfurace 4,6-dimethyl-dibenzothiofenu; HYD – hydrogenačně-desulfurační mechanismus, DDS – přímá desulfurace

Tabulka I

Typické vlastnosti některých proudů zpracovávaných na jednotce hydrogenační rafinace plynových olejů

Vlastnosti proudů	APO <sup>a</sup>	PO-VBU <sup>b</sup>	LCO <sup>c</sup>
Hustota při 15 °C, g cm <sup>-3</sup>	0,826	0,854	0,959
Síra, hm. %	0,9–1,3	1,7–2,0	0,5–0,7
Dusík, mg kg <sup>-1</sup>	150–250	900–1300	650–900
Monoaromáty, hm. %	13,6	22,9	15,1
Polyaromáty <sup>d</sup> , hm. %	2,3	10,3	68,4
Cetanový index, –	51,5	43,8	20,8
Destilační rozmezí <sup>e</sup> , °C	174–368	177–345	–349

<sup>a</sup> APO – atmosférický plynový olej, <sup>b</sup> PO-VBU – plynový olej z visbreakingu (proces mírného termického krakování), <sup>c</sup> LCO – lehký cyklový olej z fluidního katalytického krakování, <sup>d</sup> aromatické uhlovodíky se dvěma a více benzenovými jádry, <sup>e</sup> destilační rozmezí dle ASTM D-86

V případě, že jsou v obou  $\beta$ -polohách methyl- (nebo delší) substituenty, tak se reaktivita při hydrodesulfuraci dále snižuje.

Dalším problémem výroby motorové nafty vysoké kvality jsou inhibiční účinky sloučenin, jako je sulfan, sloučeniny obsahující dusík a polyaromáty (aromatické uhlovodíky se dvěma a více benzenovými jádry), které reakce hluboké rafinace zpomalují. Obecně platí, že pořadí inhibičních účinků je následující: dusíkaté sloučeniny > sírné sloučeniny > polyaromáty  $\approx$  kyslíkaté sloučeniny  $\approx$  sirovodík > monoaromáty.

V průběhu hydrodesulfurace je síra ze suroviny převáděna na  $H_2S$ , který se adsorbuje na aktivních místech katalyzátoru<sup>16</sup>, a tím inhibuje další průběh reakce. Inhibiční účinek sulfanu není stejný pro oba mechanismy (HYD, DDS) desulfurace benzothiofenů a dibenzothiofenů. Jeho účinek je velmi silný pro přímou desulfuraci, ale pro hydrogenačně-desulfurační mechanismus má pouze zanedbatelný vliv<sup>17</sup>. Inhibiční účinek sulfanu je menší při desulfuraci dibenzothiofenů s alkylovými substituenty mimo  $\beta$ -polohy k atomu síry, nežli při desulfuraci alkylovaných dibenzothiofenů, kde alkyly v  $\beta$ -poloze stericky brání odstranění síry.

Citlivost na inhibiční účinek sulfanu je různá pro jednotlivé typy katalyzátorů. Ni-Mo katalyzátor je z tohoto pohledu mnohem citlivější než Co-Mo (cit.<sup>18</sup>). Vysoký parciální tlak sulfanu způsobuje otravu aktivních míst (Ni-Mo, Co-Mo) katalyzátoru. Naopak nízký parciální tlak sulfanu desulfurační reakci podporuje (promo efekt)<sup>19</sup>.

Sloučeniny dusíku jsou významnými inhibitory rafinačních reakcí<sup>20,21</sup>. Látka obsahující dusík je na aktivním místě katalyzátoru vázána velmi silnou adsorpční silou, což způsobuje blokadu aktivních center pro další rafinační reakce. Rozsah inhibice do značné míry závisí na typu a koncentraci dusíkatých látek. V atmosférickém plynovém oleji je obsah dusíku běžně v rozmezí 100–300 mg kg<sup>-1</sup>. U středních destilátů z procesů katalytického krakování (lehký cyklový olej) a termického krakování (koksování, visbreaking) je obsah dusíku obvykle vyšší, nad 500 mg kg<sup>-1</sup>. Bylo zjištěno, že snížení obsahu dusíku v prouděch motorové nafty vede k významnému zvýšení rychlosti hydrodesulfurace<sup>22,23</sup>.

Ve středních destilátech se vyskytují tři základní typy dusíkatých sloučenin. Jsou to jednak sloučeniny obsahující aminoskupinu, které nejsou z pohledu inhibice příliš důležité, protože hydrodenitrogenace těchto sloučenin probíhá velmi rychle. Dalšími typy dusíkatých sloučenin jsou heterocykly s šestičlenným a s pětičlenným kruhem. Tyto sloučeniny jsou z pohledu inhibice mnohem důležitější. Základní druhy heterocyklů s šestičlenným kruhem jsou deriváty chinolinu a akridinu. Základní druhy heterocyklů s pětičlenným kruhem jsou zejména deriváty karbazolu a indolu. Inhibiční účinek na rafinační reakce je vyšší v případě přítomnosti akridinu v porovnání s karbazolem. To je způsobeno jeho větší adsorpcí na katalyzátoru<sup>24</sup>.

Aromatické uhlovodíky ve středních destilátech tvoří zejména mono-, di-, a triaromatické sloučeniny. Celkový obsah aromátů v rafinovaném proudě suroviny se velmi

liší v závislosti na druhu zpracovávané ropy a typu procesu, z kterého pocházejí. Plynový olej z destilace ropy obsahuje obvykle 20–30 % aromátů, naopak střední destiláty z katalytického krakování a termického krakování obsahují obvykle významně více aromátů (50–75 %). Vliv aromatických sloučenin na rafinaci středních destilátů byl zkoumán na řadě pracovišť. Například van Looij<sup>25</sup> studoval účinky naftalenu, tetralinu, crysenu a pyrenu na hlubokou rafinaci motorové nafty a zjistil, že malý přírůstek těchto polyaromatických uhlovodíků má zanedbatelný inhibiční účinek na rafinační reakce. Naopak Koltai<sup>24</sup> zjistil silný inhibiční účinek polyaromatických uhlovodíků na hlubokou desulfuraci 4,6-dimethyldibenzothiofenu. Při hydrodesulfuraci lehkého cyklového oleje bylo zjištěno, že aromáty jsou mnohem silnějšími inhibitory rafinačních reakcí než sulfan<sup>26</sup>. Inhibiční účinek aromatických uhlovodíků byl různý při posuzování různých mechanismů. Bylo zjištěno, že naftalen inhibuje hydrogenačně-desulfurační mechanismus odstranění síry, ale má pouze zanedbatelný vliv na přímou desulfuraci. Další studie prokázaly, že vliv aromátů na rafinační reakce je slabší v porovnání se základními dusíkatými sloučeninami, protože aromáty mají obvykle o několik řádů nižší adsorpční koeficient<sup>27</sup>.

Pro lepší porozumění vlivu složení vstupních surovin na rafinaci středních destilátů byly vytvořeny korelace, které tento vztah popisují. Jeden z publikovaných vztahů byl ověřen na 13 různých středních destilátech s vysokým obsahem síry (0,9–3,2 hm.%) a z různých procesů. Bylo zjištěno<sup>15</sup>, že rychlostní konstanta hydrodesulfurační reakce ( $R_{HDS}$ ) je ovlivňována třemi různými parametry s klesajícím významem (rovnice (1)). Prvním a nejdůležitějším parametrem je hustota suroviny, zde vyjádřena ve stupních API ( $^{\circ}API$ ). Velkou hustotu ve  $^{\circ}API$  mají nasycené uhlovodíky, menší monoaromáty a nejmenší polyaromáty, reaktivita proto klesá s rostoucím obsahem aromátů v surovině. Druhým parametrem je obsah dibenzothiofenů ( $DBT_y$ ), třetím parametrem je množství přítomného dusíku v surovině ( $N$ ), jejich vliv byl vysvětlen výše.  $\alpha$  je koeficient úměrnosti.

$$R_{HDS} = \alpha (^{\circ}API)^{2,18} (DBT_y)^{-0,31} (N)^{-0,2} \quad (1)$$

#### 4. Složení rafinačních katalyzátorů

Obecně se jako rafinační katalyzátory používají bifunkční katalyzátory, které obvykle obsahují nosiče s nízkou krakovací aktivitou, na kterých jsou naneseny aktivní kovy ve formě sulfidů s hydrogenační aktivitou. Tento katalytický systém se v technologické praxi používá již více než 70 let a dosud nebyl z technického hlediska překonán<sup>28</sup>. Firmy vyrábějící hydrodesulfurační katalyzátory investovaly velké finanční prostředky na vývoj katalyzátorů s vyšší aktivitou<sup>29,30</sup>. Během vývoje byly pochopeny děje, které probíhají při rafinačních reakcích, včetně objasnění vlivu katalyzátoru, a zejména pak jeho struktury. V posledních letech navíc došlo k technologickému zdokonalení postupů přípravy, a také k optimalizování distri-

buce aktivních center na nosiči. To umožnilo vytvářet strukturu s vyšší aktivitou a delší životností<sup>31</sup>.

Životnost katalyzátoru je velmi sledovaným parametrem. Požadavkem rafinérií je, aby pracovní perioda katalyzátoru byla co nejdéle. V současné době je životnost hydrorafinačního katalyzátorů 1–3 roky v závislosti na reakčních podmínkách a na složení suroviny. V průběhu provozního zatížení dochází k postupné deaktivaci katalyzátoru, která může nastat z několika příčin. Může se jednat o tepelnou degradaci (spékání, sintrace, oddělení promotoru od aktivní vazby MoS<sub>2</sub>), která může mít mnoho příčin (provozní problémy, suchá místa s přehříváním, atd.), dále o mechanické poškození (rozpad), korozi, případně otravu<sup>32</sup>. Hlavní příčinou deaktivace je nárůst obsahu uhlíkatých úsad, které se ukládají v pórech katalyzátoru, čímž blokují přístup k aktivním místům<sup>33</sup>. Pokles aktivity katalyzátoru se v praxi kompenzuje postupným navyšováním reakční teploty<sup>34</sup>.

HDS katalyzátory jsou obvykle vyráběny ve formě oxidů, a před jejich použitím se musí aktivovat. Aktivní složky (Mo, W) jsou jemně dispergovány na nosiči, který se velmi silně váže, a tím katalyzátor stabilizuje<sup>35</sup>. Tato skutečnost se vysvětluje tvorbou kyslíkových (Mo-O-Al) resp. sulfidických můstků<sup>36</sup>. Do katalyticky aktivní formy se katalyzátor převádí částečnou redukcí a sířením směsi vodíku a sulfanu, které je obvykle realizováno v provozním reaktoru při teplotě až 340 °C. Při tomto kroku jsou původní oxidické vrstvy rozrušovány a dochází k substituci atomů kyslíku atomy síry a změně oxidické formy aktivních kovů na formu sulfidickou za produkce vody. Část atomů síry je z povrchové vrstvy katalyzátoru eliminována působením vodíku. Tímto způsobem vznikají vakance, resp. koordinálně nenasycené atomy kovů (Mo, W) a ty jsou základem katalyticky aktivních center<sup>37</sup>.

Síření je proces, který může být realizován několika způsoby. Vždy se v podstatě jedná o síření směsi vodíku a sulfanu, ale liší se způsob jejího získání. Nejrozšířenější je síření běžně používanou surovinou s přidavkem vhodné sirné sloučeniny, kterou je obvykle dimethyldisulfid. Dále se používá přímo směs vodíku a sulfanu, která je v rafinérii k dispozici z provozních jednotek, anebo pouze samotná surovina, kdy se potřebný sulfan pro síření uvolňuje rozkladem sirných látek obsažených v surovině. Každý výrobce katalyzátoru má vlastní specifický způsob síření, především rychlost nárůstu teploty, různé časové prodlevy, atd. Na jedné straně je tlak rafinérií, aby byl katalyzátor aktivován v co nejkratší době, a pokud možno s co nejnižšími náklady, a na straně druhé je to kvalita převedení oxidické formy aktivní složky na formu sulfidickou a následná stabilizace katalyzátoru, které vyžadují potřebný čas<sup>38</sup>.

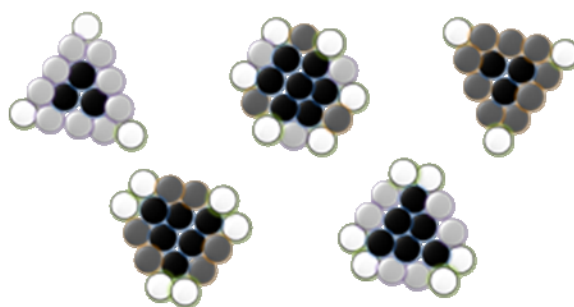
#### 4.1. Aktivní složky

V praxi nejpoužívanější aktivní složkou katalyzátorů užívaných v procesech hydrorafinace případně i hydrokrakování jsou sulfidy Mo, W, které jsou dopovány promotory Co a Ni. U komerčních typů hydrorafinačních katalyzátorů se obsah těchto kovů pohybuje v rozmezí 12 až

15 hm.% (Mo, W), resp. 3–5 hm.% (Ni, Co). Nositeli katalytické aktivity jsou koordinálně nenasycené atomy kovů (Mo, W). Tyto kovy, jejichž povrch je zbaven adsorbovaných molekul, jsou koordinálně nenasycené, protože jsou obklopeny jinými atomy kovu pouze částečně. Míra koordináční nenasycenosti se odvíjí od toho, kde v krystalitech jsou kovy umístěny. Atomy kovu ležící v rovině krystalové mřížky mají malou adsorpční a katalytickou aktivitu. Z pohledu aktivity jsou důležité vazby MoS<sub>2</sub>, které jsou koordinálně více nenasycené, tzn. jsou umístěny na hranách a vrcholech krystalitu<sup>39,40</sup>. Typy vazeb MoS<sub>2</sub> vyskytující se v monovrstvě krystalitu jsou naznačeny na obr. 2.

Přítomnost promotorů (Ni, Co) ve struktuře krystalitu vede k výraznému zvýšení aktivity katalyzátoru. Promotory zvyšují disperzi aktivního kovu (Mo, W), což podporuje tvorbu malých krystalitů s velkým počtem aktivních míst na hranách a vrcholech krystalitu, dále tyto promotory disperzi stabilizují a zabraňují rekrystalizaci aktivních kovů. Současně promotory napomáhají redukcí kovu VI. B skupiny (Mo, W) do katalyticky aktivního stavu, a rovněž zabraňují vzniku katalyticky neaktivních útvarů typu Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, které lze jen velmi obtížně převést redukcí a sířením do aktivní formy. Přítomnost promotorů v krystalitech katalyzátoru dále zřejmě zpomaluje tvorbu koku a jeho ukládání v pórech katalyzátoru. Aktivita různých kombinací těchto sulfidů klesá v řadě<sup>42</sup>: Ni-W > Ni-Mo > Co-Mo > Co-W.

Studie katalytického systému Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfidických katalyzátorů vedla k identifikaci dvou struktur vazeb, které vykazují podstatně odlišnou aktivitu. U struktury s nízkou aktivitou označované jako typ I není vazba mezi nosičem a aktivní složkou plně nasířena (sulfidována), a ve struktuře jsou přítomny zbytky vazeb Mo-O-Al. Struktura Co-Mo-S s vysokou aktivitou je označována jako typ II a vazby Co-Mo-S (nebo Ni-Mo-S) s nosičem jsou plně sulfidovány a mají tak větší koordinaci vazby síra-kov. Studie z posledních let naznačily, že strukturu vazeb MoS<sub>2</sub> (Co-Mo-S) je možné poměrně úspěšně řídit, zejména pečlivou kontrolou vlastností nosiče a parametrů přípravy. Cílem je vznik malých stabilních desek MoS<sub>2</sub> s vysokou



Obr. 2. Typy vazeb MoS<sub>2</sub> vyskytující se ve struktuře hydrorafinačního katalyzátoru<sup>41</sup>; ○ vazby na vrcholech krystalitu, ● vazby na hranách krystalitu (M-edge), ● vazby na hranách krystalitu (S-edge), ● vazby uvnitř krystalitu

disperzí na okraji krystalitu, která se vyznačuje vysokou aktivitou<sup>42</sup>.

#### 4.2. Nosiče aktivních složek

Nosič hydrorafinačního katalyzátoru by měl mít velký měrný povrch, porozitu a pevnost, které umožňují maximalizaci disperze aktivní složky. Dále by neměl vykazovat velkou kyselost, protože kyselost katalyzátoru podporuje průběh štěpných reakcí, a to má za následek snížení výtěžku rafinovaného produktu, zvýšení spotřeby vodíku a tvorbu koksových úsad, které výrazně zkracují životnost katalyzátoru. V případě hydrorafinačních katalyzátorů je nejčastěji používaným nosičem  $\gamma$ -alumina, protože je velmi stabilní, má poměrně velký měrný povrch ( $200\text{--}400\text{ mm}^2\text{ g}^{-1}$ ) a pórovitost, může být snadno formována do požadovaného tvaru a je relativně levná.

Výzkum v oblasti nosičů je velmi rozsáhlý a zahrnuje materiály, jako jsou  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{SiO}_2$ , zeolity a mnoho dalších<sup>43–45</sup>. Tyto materiály se často vyznačují lepším měrným povrchem nebo i dalšími charakteristikami v porovnání s  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . V posledních letech je výzkum směřován zejména k vytváření směsi  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  s některým z dalších materiálů ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ) tak, aby se výhody, resp. příznivé vlastnosti obou systémů propojily. Tyto směsi mají poměrně vysoký měrný povrch a vykazují výborné acido-bazické vlastnosti, které jsou příznivé pro podporu odsíření zejména obtížně odbouratelných alkyldibenzothiofenů<sup>46</sup>.

Přídavkem dalších materiálů ke  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  lze generovat strukturu s vyšší aktivitou, což je obvykle vysvětlováno tím, že dochází ke změně interakcí ve struktuře nosiče, a to má do jisté míry vliv i na rozptýlení a morfologii aktivní složky. Náhrada hliníku titanem v nosiči vede k zeslabení interakce mezi nosičem katalyzátoru a aktivní složkou. Silná interakce mezi nosičem katalyzátoru a aktivní složkou (Co, Mo, Ni) totiž může vést ke zpomalení sulfidace, což zároveň vede k vytvoření katalyzátoru s nižší aktivitou a vedle vazby Co-Mo-S ve struktuře zůstává rovněž vazba Mo-O-Al (cit.<sup>47</sup>).

Slibně se jako nosiče jeví také křemičitanové materiály na bázi MCM-41, HMS nebo SBA-15. Výhodou uvedených materiálů je jednotná mesoporézní struktura, která usnadňuje difuzi velkých molekul zapojených do hydrorafinačních reakcí<sup>48,49</sup>. Materiál SBA-16 se skládá ze dvou nepropustných trojrozměrných kanálkových systémů se sférickými dutinami. Se strukturou SBA-16, která je nosičem aktivních kovů Co-Mo, lze vytvářet katalyzátory s vyšší aktivitou v porovnání se stávajícími komerčními katalyzátory<sup>50</sup>. V další práci byla porovnána aktivita katalytických systémů Al-SBA-15 a Al-MCM-41. Dosažené výsledky uvedených prací naznačují, že Al-SBA-15 vykazuje vyšší aktivitu<sup>51</sup>. To je zřejmě způsobeno lepší disperzí aktivních kovů v případě Al-SBA-15.

Zeolity jsou obecně velmi kyselé a tato kyselost může zlepšit činnost katalyzátoru zejména v případě odstranění obtížně odbouratelných sloučenin síry jako je 4,6-dimethyldibenzothiofen. Hlavním problémem pro použití zeolitů

jako nosiče u hydrorafinačních katalyzátorů je obtížná impregnace a rozptýlení aktivních kovů. Velikost pórů je obvykle v zeolitech příliš malá ( $< 1\text{ nm}$ ), aby bylo možné pojmout větší množství aktivních kovů a zároveň byl zajištěn přístup objemnějších sloučenin, jako je 4,6-dimethyldibenzothiofen, do těchto pórů.

### 5. Reakční podmínky dearomatizace a desulfurace

V provozních reaktorech hydrorafinace probíhají všechny rafinační reakce paralelně. Rychlost jednotlivých typů reakcí se zvětšuje v pořadí: hydrodearomatizace  $<$  hydrodenitrogenace  $<$  hydrodeoxygenace  $<$  hydrodesulfurace. Obecně jsou hydrorafinace provozovány za konstantního tlaku a účinnosti rafinace. Během provozu reaktoru dochází k postupnému poklesu aktivity katalyzátoru. Pro zachování konstantní účinnosti rafinace je pokles aktivity katalyzátoru kompenzován postupným zvyšováním reakční teploty. Reakční teplota na konci pracovního cyklu obvykle nepřekračuje  $410\text{ }^\circ\text{C}$ . Pokud je tato hodnota překročena, začínají se ve větší míře uplatňovat reakce termického štěpení a současně je při této teplotě limitována hydrogenace aromatických uhlovodíků<sup>52</sup>.

Obsah aromátů ve středních destilátech je snižován pomocí hydrogenace, během níž se triaromáty přeměňují na diaromáty, ty se hydrogenují na monoaromáty a ty na cykloalkany. Hydrogenace prvního aromatického kruhu di- a triaromátů probíhá relativně snadno, hydrogenace posledního jádra a hydrogenace monoaromátů je poměrně obtížná. Hydrogenace aromatických sloučenin je rovnovážnou exotermní reakcí<sup>53</sup>, bývá provozována za středního až vysokého tlaku  $3\text{--}20\text{ MPa}$ . Hluboká hydrogenace aromátů vyžaduje vysoký parciální tlak vodíku, který ji posouvá ve směru tvorby produktů a zároveň minimalizuje usazování koksu na povrchu katalyzátoru. Tím dochází k prodloužení životnosti katalyzátoru, resp. doby, po kterou nedochází k výraznému poklesu aktivity katalyzátoru. Čím je rafinovaná surovina těžší, tím vyšší je i potřebný parciální tlak vodíku. Hydrogenační reakce jsou obvykle prováděny v několikanásobném přebytku vodíku, tj. v množství vodíku převyšujícím jeho chemickou spotřebu. Vodík je na výstupu z reaktoru separován, zbaven sulfanu a amoniaku a recyklován. V závislosti na jeho spotřebě je k němu přidáván další čistý vodík.

Hydrogenace aromátů jakožto exotermní rovnovážná reakce vyžaduje nízkou reakční teplotu. Bohužel při nízké teplotě probíhá velmi pomalu, proto je i hydrogenace středních destilátů provozována za poměrně vysoké teploty v rozmezí  $280\text{--}380\text{ }^\circ\text{C}$ . Teplotní závislost hydrogenace aromátů je dána kinetikou a termodynamikou celého procesu. Pokud je při určité teplotě dosaženo termodynamické rovnováhy hydrogenace, další zvýšení reakční teploty má za následek zvýšení obsahu aromátů v produktu rafinace. Dearomatizace je nejpomalejší z rafinačních reakcí, proto se provádí při nízké prostorové rychlosti<sup>54</sup> v rozmezí  $0,5$  až  $0,8\text{ m}^3\text{ m}^{-3}\text{ h}^{-1}$ .

## 6. Technologie mírného a hlubokého odstranění aromátů

Mírné snížení obsahu aromátů ve středních ropných frakcích může být realizováno na standardních hydrorafinačních jednotkách. Jednotlivé komponenty nástřiku jsou adsorbovány na povrchu katalyzátoru více nebo méně silně a soutěží mezi sebou o přístup k jeho katalyticky aktivním centrům. Tyto inhibiční vlivy do značné míry ovlivňují jednostupňový proces dearomatizace středních ropných frakcí. Proces hydrodearomatizace negativně ovlivňuje přítomnost již velmi nízkých koncentrací sirných a dusíkatých sloučenin. Jednostupňový proces je provozován obvykle za vysokého parciálního tlaku vodíku a za nízké prostorové rychlosti, což umožňuje snížit reakční teplotu a posunout tak rovnováhu ve prospěch hydrogenace aromatických uhlovodíků. Udržet nízký obsah těchto uhlovodíků u jednostupňové hydrogenace je problematické, protože pokles aktivity katalyzátoru je současně kompenzován zvyšováním reakční teploty.

Při hluboké hydrodearomatizaci středních frakcí, kdy je snižován obsah aromátů i o desítky procent, se využívají dvoustupňové rafinační procesy. V prvním reaktoru dojde k hluboké desulfuraci a denitrogenaci, vzniklý sulfan a amoniak se z reakční směsi odvedou spolu s přebytkem vodíku. Ve druhém reaktoru je realizována hluboká dearomatizace za přítomnosti přebytku čerstvého vodíku, velmi nízký obsah síry a dusíku v rafinované surovině umožňuje použití katalyzátoru na bázi ušlechtilých kovů (Pt, Pd), které jsou pro hydrogenaci mnohem účinnější než Co-Mo a Ni-Mo katalyzátory<sup>55</sup>.

## 7. Závěr

Při výrobě motorové nafty se ve stále větší míře uplatňují sekundární frakce, které se oproti primárním frakcím z ropy vyznačují horšími vlastnostmi. Zároveň byly několikrát zpřísněny požadavky na kvalitu motorové nafty a na emise vznikající při jejím spalování v motorech automobilů a jiných strojů. Výše uvedené skutečnosti vytvářejí enormní tlak na hydrorafinační procesy, prostřednictvím kterých je kvalita jednotlivých komponent motorové nafty zvyšována. Výrazný pokrok ve výzkumu, a poté i ve výrobě hydrorafinačních katalyzátorů, spolu s velkými investicemi do výstavby nových a přestavby stávajících procesů hydrorafinace středních destilátů, umožňují výrobu vysoce kvalitní motorové nafty i z méně kvalitních frakcí z procesů termického a katalytického krakování.

*Publikace je výsledkem projektu řešeného v rámci centra UniCRE na infrastruktuře podpořené z prostředků Evropského fondu pro regionální rozvoj a ze státního rozpočtu ČR. Vznik publikace byl podpořen z institucionálních prostředků (Ministerstvo průmyslu a obchodu ČR).*

## LITERATURA

1. Twisse F., Scott P.: EU Fuel Quality Monitoring Summary, Report 2010, DG ENV.070307/572479/SER/C2, dated 15.10.2011.
2. ACEA Pocket Guide 2012, www.acea.be, staženo dne 2. 1. 2013.
3. Phirun S., Lu M., Tim K., Liang F., Jai K. S.: J. Air Waste Manage. Assoc. 55, 993 (2005).
4. Sydbom A., Blomberg A., Parnia S., Stenfors N., Sandstrom T., Dahlen S. E.: Eur. Respir. J. 17, 733 (2001).
5. Corro G.: Catal. Lett. 75, 89 (2002).
6. Choudhary T. V., Parrott S., Johnson B.: Environ. Sci. Technol. 42, 1944 (2008).
7. Stanislaus A., Al-Barood A., Qabazard H.: Prepr. Pap. - Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 48, 655 (2003).
8. Laredo G. C., Leyva S., Alvarez R., Mares M. T., Castillo J., Cano J. L.: Fuel 81, 1341 (2002).
9. Shin S. H., Sakanishi K., Mochilda I., Grudoski D. A., Shinn J. H.: Energy Fuels 14, 539 (2000).
10. Kabe T., Ishihara A., Tajima H.: Ind. Eng. Chem. Res. 31, 1577 (1992).
11. Al-Barood A., Stanislaus A.: Fuel Process. Technol. 88, 309 (2007).
12. Kaufmann T. G., Kaldor A., Stunz C. F., Kerby M. C., Ansell L. L.: Catal. Today 62, 77 (2000).
13. Santellia R. E.: Anal. Bioanal. Chem. 2008, 800.
14. Babich I. V., Moulijn J. A.: Fuel 82, 607 (2003).
15. Ho T. C.: Appl. Catal., A 244, 115 (2003).
16. Rana M. S., Maity S. K., Ancheyta J., Murali Dhar G., Prasada Rao T. S. R.: Appl. Catal., A 258, 215 (2004).
17. Meille V., Shulz E., Lemaire M., Vrinat M.: J. Catal. 170, 26 (1997).
18. Egorova M., Prins R.: J. Catal. 225, 417 (2004).
19. Leglise J., Finot L., van Gestel J. N. M., Duchet J. C.: Stud. Surf. Sci. Catal. 127, 51 (1999).
20. Chen J., Ring Z.: Fuel 83, 305 (2004).
21. Kim S. C., Massoth F. E.: J. Catal. 189, 70 (2000).
22. Furimsky E., Massoth F. E.: Catal. Rev. 47, 297 (2005).
23. Yang H., Chen J. W., Fairbridge C., Briker Y., Zhu Y. J., Ring Z.: Fuel Process. Technol. 85, 1415 (2004).
24. Koltai T., Macaud M., Guevara A., Schulz E., Lemaire M., Bacaud R., Vrinat M.: Appl. Catal., A 231, 253 (2002).
25. Looij van F., Stork W. H. J., DiCamillo D. J., Swain J.: Appl. Catal., A 170, 1 (1998).
26. Kabe T., Ishihara A., Nomura M., Itoh T., Qi P.: Chem. Lett. 20, 2233 (1991).
27. Kabe T., Aoyama Y., Wang D., Ishihara A., Qian W., Hosoya M., Zhang Q.: Appl. Catal., A 209, 237 (2001).
28. Knudsen K. G., Cooper B. H., Topsøe H.: Appl. Catal., A 189, 205 (1999).
29. Leliveld B.: PTQ Catal. 2009, 51.
30. Remans T. J., Stork W. H. J., Gabrielov A., Swain J., DiCamillo D., Parthasarathi R. S.: Catalytic solutions

- for sustainable ULSD production: science and application of Centinel Technology Catalysts. *European Catalyst and Technology Conference, Prague, February, 2003*.
31. Vergov I., Shishkova I.: *Pet. Coal* 51, 136 (2009).
  32. Moulijn J. A., Diepen A. E., Kapteijn F.: *Appl. Catal., A* 212, 3 (2001).
  33. Guichard B., Auberger M. R., Devers E., Schweich D.: *Prepr. - Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* 51, 312 (2006).
  34. Robinson P. R.: *Prepr. - Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* 51, 274 (2006).
  35. Topsoe H., Clausen B. S., Candia R., Wievel C., Mørup S.: *J. Catal.* 68, 783 (1981).
  36. Topsoe H., Candia R., Clausen B. S.: *Bull. Soc. Chim. Belg.* 90, 1331 (1981).
  37. Koshika H., Inamura K., Hirano T., Suzuki Y., Iwamoto R., Iino A.: *Prepr. - Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* 51, 284 (2006).
  38. Blažek J., Rábl V., v knize: *Základy zpracování a využití ropy*. 2. vydání, str. 40. Skriptum VŠCHT Praha 2006).
  39. Topsoe H.: *Appl. Catal., A* 322, 3 (2007).
  40. Topsoe H., Clausen B. S., Topsoe N. Y., Zeuthen P.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 53, 77 (1990).
  41. Walton A. S., Fuchtbauer H. G., Tuxen A., Bessenbacher F., Lauritsen J. V.: Influence of synthesis conditions on the morphology of MoS<sub>2</sub> and CoMoS nanoclusters, *VI<sup>th</sup> International symposium on molecular aspects of catalysis by sulfides, 12-15. May, Saillieu, France, 2003*.
  42. Hinnemann B., Norskov J. K., Topsoe H.: *J. Phys. Chem. B* 109, 2245 (2005).
  43. Rana M. S., Huidobro M. L., Ancheyta J., Gomez M. T.: *Catal. Today* 107, 346 (2005).
  44. Trejo F., Rana M. S., Ancheyta J.: *Catal. Today* 130, 327 (2008).
  45. Zhao Y., Shen B., Zhang W., Tian R., Zhang Z., Gao J.: *Fuel* 87, 2343 (2008).
  46. Duan A. J., Li R. L., Jiang G. Y., Gao J., Zhao Z., Wan G., Zhang D., Keng C.: *Catal. Today* 140, 187 (2009).
  47. Shen B., Li H., Zhang W., Zhao Y., Zhang Z., Wang X., Shen S.: *Catal. Today* 106, 206 (2005).
  48. Vradman L., Landau M. V., Herskowitz M., Ezersky V., Talianker M., Nikitenko S., Koltypin Y., Gedanken A.: *J. Catal.* 213, 163 (2003).
  49. Amezcua J. C., Lizama L., Salcedo C., Puente I., Dominguez J. M., Klimova T.: *Catal. Today* 107/108, 578 (2005).
  50. Bottazzi G. S. B., Martínez M. L., Gómez Costa M. B., Anunziata O. A., Beltramone A. R.: *Appl. Catal., A* 404, 30 (2011).
  51. Vinu A., Devassy B. M., Halligudi S. B., Bohlmann W., Hartmann M.: *Appl. Catal., A* 281, 207 (2005).
  52. Šebor G.: *Hydrogenační rafinace*, Technologie ropy I, str. 4–30. Soubor přednášek VŠCHT Praha 2008.
  53. Boakye A. O.: *Master thesis*, University of Saskatchewan, Saskatoon 2005.
  54. Koshika H., Inamura K., Hirano T., Suzuki Y., Iwamoto R., Lino A.: *Prepr. - Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* 51, 284 (2006).
  55. Song C., Ma X.: *Appl. Catal., B* 41, 207 (2003).

**M. Zbuzek<sup>a</sup>, J. M. H. Herrador<sup>a</sup>, R. Černý<sup>a</sup>, and J. Blažek<sup>b</sup>** (<sup>a</sup> *Department of Efficient Refining Technologies, Research Institute of Inorganic Chemistry, Litvínov*, <sup>b</sup> *Department of Petroleum Technology and Alternative Fuels, University of Chemistry and Technology, Prague*): **New Findings in Dearomatization and Desulfurization of Diesel Fuel**

The review deals with new trends in hydrodesulfurization and dearomatization of petroleum middle distillates used for the production of diesel fuel. The latest development of catalysts with higher activity and stability for these processes is mentioned. The influences of the raw material and its composition and reaction conditions on the processes are shown. The inhibitors of hydrorefining reactions as well as single-stage and two-stage dearomatization technologies are mentioned.