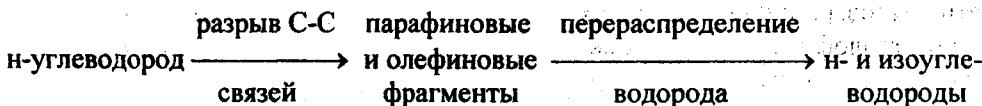


Возможный механизм образования углеводородов изостроения может быть представлен следующей схемой:



По подобной схеме образуются углеводороды и при термическом воздействии на прямогонные бензины в присутствии высококремнеземных цеолитов [6].

Таким образом, экспериментально показано, что при интенсивной механической обработке смеси бензиновой фракции нефти и высококремнеземного цеолитного катализатора при комнатной температуре протекают химические реакции, направленные на образование углеводородов изостроения, тем самым приводящие к повышению О.Ч. бензиновой фракции на 1-2 пункта.

1. Молчанов В.В. Активация минералов при измельчении. М., 1988.
2. Восьмириков А.В., Величкина Л.М., Коробицына Л.Л. Превращение углеводородных фракций газового конденсата на цеолитсодержащих катализаторах. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1997, N 2. С. 16-19.
3. Молчанов В.В. Возможности использования методов механохимии для приготовления нанесенных катализаторов. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 39. N 3. С. 465-471.
4. Бондарев В.В. Гидротермальные реакции при механическом воздействии. // Неорганические материалы. 1997. Т. 33. N 11. С. 1350-1353.
5. Боуден Ф., Иоффе А. Возбуждение и развитие взрыва в твердых и жидких веществах. М., 1955.
6. Степанов В.Г., Ионе К.Г. Цеолитные катализаторы в процессах переработки углеводородного сырья в высокооктановые бензины. // Химическая технология. 1996. N 3. С. 59-70.

MECHANIZMY HYDRORAFINACJI OLEJÓW OPAŁOWYCH (THE MECHANISMS OF FUEL OIL HYDROREFINING)

© Jan SURYGALA, Ewa SLIWKA, 2000

Inst. Chem. Techn. Nafty i Węgla Politechn. Wrocl., Wrocław, Polska

Досліджено вплив вмісту азоту, кисню, ароматичних компонентів вихідної сировини на процес гідродесульфуризації дибензтіофену на катализаторі CoMo, та вмісту сірки, кисню і ароматичних компонентів сировини на процес дегідронітування хіноліну на катализаторі NiMo з огляду на вищу ефективність гідрогенізаційних методів переробки нафтової сировини порівняно з традиційно існуючими.

Looking for more effective methods of fuel oil hydrorefining, the effect of nitrogen, oxygen and aromatic components on dibenzothiophene HDS over CoMo catalyst was investigated in one set runs, and the effect of sulphur, oxygen and aromatics on quinoline HDN over NiMo catalyst

was tested in the other set. The results suggests possibilities of HDS/HDN increasing by raw material composition modification.

1. Wstęp

Zainteresowanie jakością paliw nabrało w ostatnim czasie charakteru działań ustawicznych, co w perspektywie przystąpienia Polski do Unii Europejskiej ma swoje głębokie uzasadnienie. Problemem tym zajmują się zarówno kreatorzy nowych technologii [1, 2], producenci [3, 4] jak i dystrybutorzy paliw [5]. Pod pojęciem paliw rozumiane są jednak zwyczajowo paliwa silnikowe. Ponieważ tematyka olejów opałowych pojawia się w literaturze krajowej raczej rzadko warto nadmienić, że materiały te stosowane są jako opał do kotłów parowych lądowych i okrętowych, do pieców metalurgicznych, energetycznych i przemysłowych oraz jako paliwo do silników wysokoprężnych.

Oleje opałowe stanowią zwykle mieszaniny pozostałości po destylacji ropy naftowej (mazuty, gudrony) z frakcjami olejowymi, ekstraktami furfurołowymi i innymi mniej wartościowymi produktami naftowymi. Materiały te zawierają zwykle 2-3 % mas. siarki, po około 0,2-0,5 % mas. azotu i tlenu oraz metale ciężkie głównie wanad, nikiel i sód [6]. Krajowe zużycie olejów opałowych wyniosło w 1996 r. 2.600 tys. ton, co przy średniej zawartości siarki 2,5 % mas. daje emisję około 130 tys. ton SO_2 . Zużycie w tym czasie 5.200 tys. ton benzyn zawierających poniżej 0,1 % mas. siarki i 5.800 tys. ton olejów napędowych o zawartości siarki poniżej 0,2 % mas. związane jest z emisją około 33 tys. ton SO_2 . Są to zatem ilości 4-krotnie mniejsze niż w przypadku olejów opałowych

Najbliższe lata przyniosą znaczące ograniczenia zawartości siarki w paliwach – do 150 ppm w benzynach; 400 ppm w olejach napędowych i 0,5 % mas. w olejach opałowych [1, 3, 4]. Uruchomienie w 1999 roku w Petrochemii Płock instalacji hydroodsiarczania gudronu [4, 7] umożliwi uzyskiwanie w kraju olejów opałowych o średniej zawartości siarki około 1% mas.

Pozostaje zatem problem pogłębienia stopnia odsiarczenia tego paliwa do produktu zawierającego nie więcej niż 0,5 % mas. siarki. Istnieje szereg tradycyjnych opcji konwersji frakcji pozostałościowych do wysoko-jakościowych olejów opałowych [8, 9], jednakże nowe sposoby podwyższenia stopnia odsiarczenia bazują na wydzielaniu z surowca składników powodujących deaktywację katalizatora lub doborze składu surowca o odpowiednich proporcjach połączeń, siarkowych, tlenowych i aromatycznych [10-13]

W pracy badano efektywność hydroodsiarczania dibenzotiofenu – związku reprezentującego połączenia siarkowe w oleju opałowym oraz oddziaływanie połączeń azotowych, tlenowych i aromatycznych na stopień hydroodsiarczenia.

2. Część doświadczalna

Celem pracy było poznanie mechanizmów reakcji usuwania siarki i azotu z olejów opałowych na stacjonarnym złożu katalizatora $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$.

Zakres pracy obejmował: (a) określenie dwuparametrowej zależności stopnia odsiarczenia dibenzotiofenu (DBT) i hydroodazotowania chinoliny (HDN) od temperatury i czasu reakcji, (b) zbadanie na surowcach dwuskładnikowych wpływu chinoliny (Q), p-krezolu (Cr), naftalenu (N), i dibenzotiofenu (DBT) symulujących odpowiednio: połączenia azotowe, tlenowe, aromatyczne i siarkowe na efektywność

HDS dibenzotiofenu i HDN chinoliny, (c) określenie efektywności HDS dibenzotiofenu i HDN chinoliny w układzie wieloskładniowym; DBT-Q-Cr-N symulującym surowiec rzeczywisty.

Tabela 1

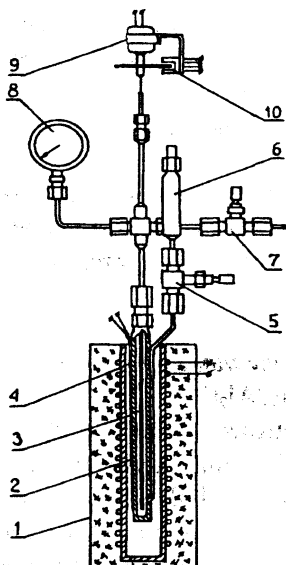
Skład surowców modelowych

Rodzaj surowca	Składniki surowca, % mol				
	Heksadekan	DBT	Chinolina	p-Krezol	Naftalen
Jednoskładnikowe	90,98	9,1	-	-	-
	90,80	-	9,2	-	-
Dwuskładnikowe:					
DBT-Q	90,9	5,4	3,7	-	-
DBT-Cr	90,9	7,0	-	2,1	-
DBT-N	90,9	4,4	-	-	2,7
Q-Cr	76,9	-	12,6	10,5	-
Q-N	76,9	-	5,8	-	17,3
Wieloskładnikowy:					
DBT-Q-Cr-N	90,9	3,5	1,2	1,0	3,4

Surowce stosowane w badaniach zawierały 9,1%mol. reagenta lub sumy reagentów oraz 90,9 % mol. rozpuszczalnika jakim był n-heksadekan (tab. 1). W doborze surowców oparto się na własnych badaniach komponentów olejów opałowych [6], danych literaturowych [14, 15] oraz wcześniej prowadzonych pracach [16, 17]. Wszystkie doświadczenia wykonano na szerokoporowatym katalizatorze CoMo/Al₂O₃ firmy Am. Cyanamid Co. o symbolu HDS-1442B wytypowanym na podstawie wcześniej prowadzonych prac [6, 18].

Warunki reakcji obejmowały zakres: temperatura 290-350°C, czas reakcji 15-135 min., ciśnienie wodoru 7 MPa, obciążenie katalizatora reagentem 20 mmoli/g. Próby HDS surowca jednoskładnikowego wykonano mierząc konwersję DBT jako dwuparametrową zależność od temperatury i czasu reakcji [19], pozostałe doświadczenia wykonano w stałym czasie reakcji 75 min, zmieniając krokowo temperaturę reakcji co 15 deg.

Doświadczenia prowadzono w autoklawie z mieszadłem wibracyjnym (rys. 1) na katalizatorach nasiarczanych przed reakcją [13].

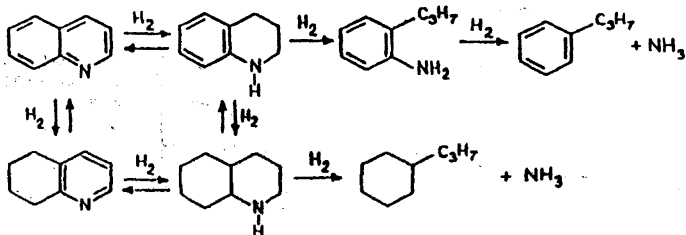


Rys. 1. Mikroautoklaw ciśnieniowy: 1 – piec grzewczy; 2 – reaktor; 3 – mieszadło; 4 – kieżń termopary; 5 – zawór zbiornika dozującego; 6 – zbiornik dozujący; 7 – zawór gazów odlotowych; 8 – manometr; 9 – silnik mieszadła; 10 – układ pomiaru ilości obrotów mieszadła.

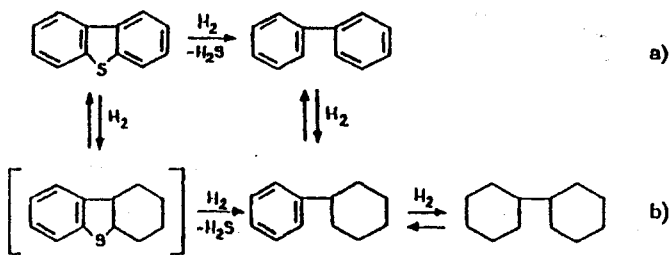
Produkty identyfikowano metodą GC/MS stosując do tego celu aparat Hewlett-Packard 5890 ser. II GC, 5971 MS wyposażony w kolumnę kapilarną HP-5, 25 m z temperaturą pracy zaprogramowaną w zakresie 35-200 °C. Analizę ilościową prowadzono metodą GC FID przy użyciu tego samego aparatu.

Konwersję definiowano jako stopień przemiany związku modelowego zawierającego heteroatom do produktów pozbawionych heteroatomu.

Reakcje podstawowe podano na rys. 2.



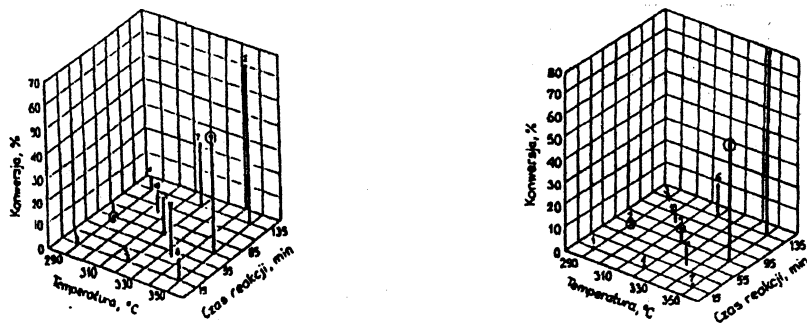
Mechanizm usuwania azotu z chinoliny, wg Shiba



Rys. 2. Podstawowe reakcje.

3. Wyniki badań

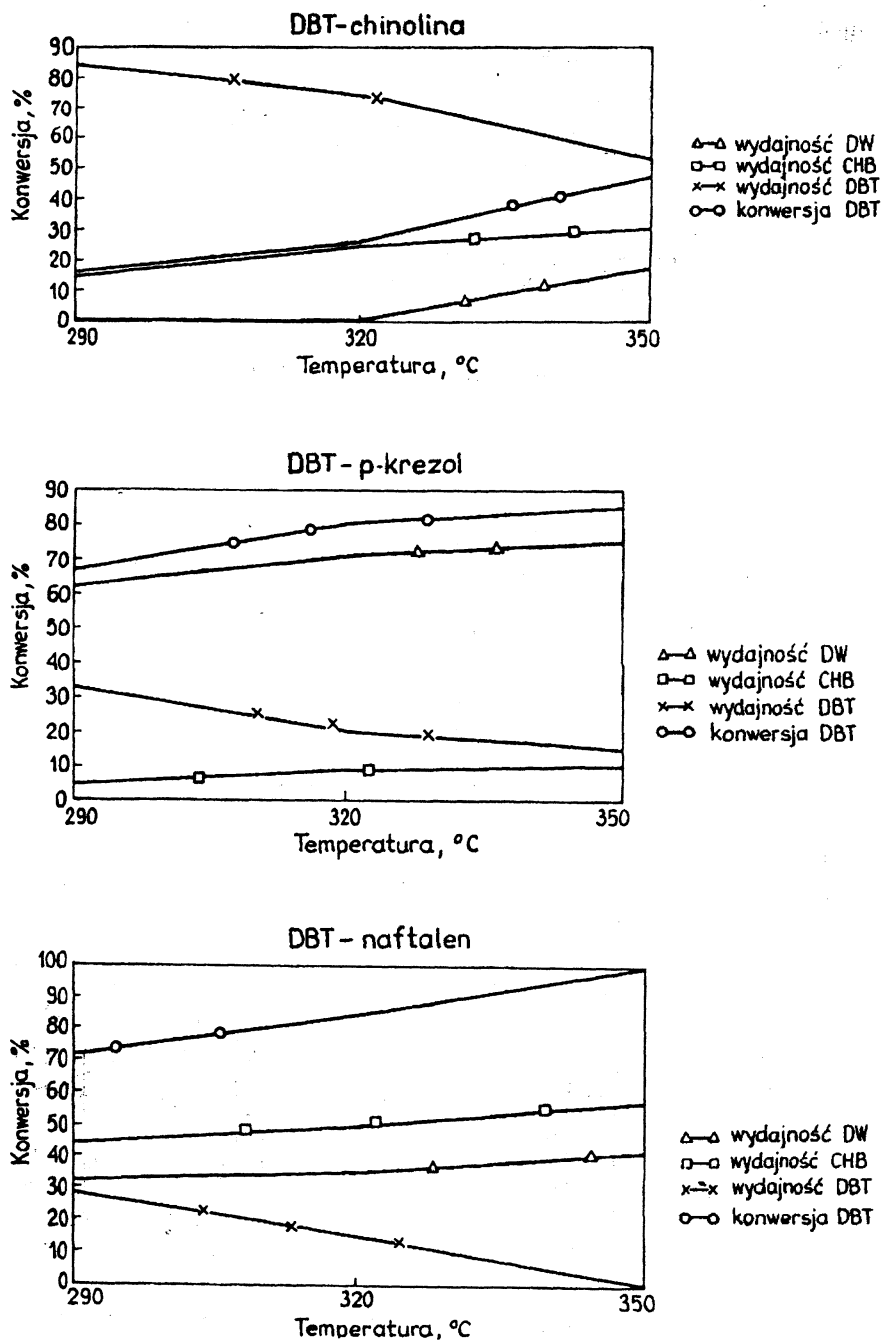
Na rysunku 3 podano dwuparametrowe zależności stopni odsiarczenia dibenzotiofenu i odzotowania chinoliny od temperatury i czasu reakcji.



HDS dwubenzotiofenu w funkcji temperatury i czasu reakcji HDN chinoliny w funkcji temperatury i czasu reakcji

Rys. 3. Dwuparametrowa zależność (T, τ) HDS dwubenzotiofenu i HDN – chinoliny.

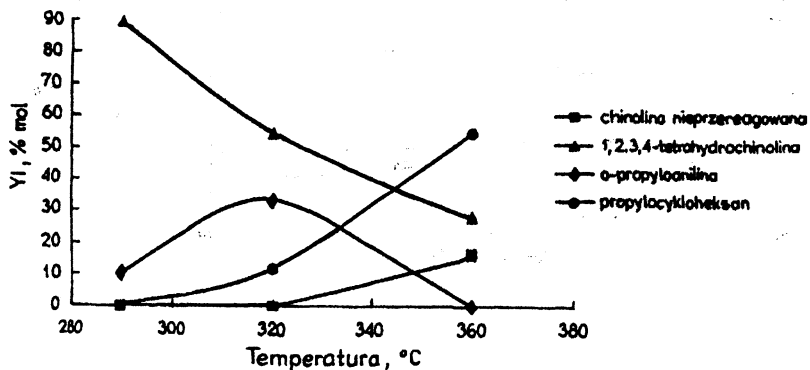
Rysunek 4 obrazuje stopnie odsiarczenia dibenzotiofenu w układach dwuskładnikowych z chinoliną, p-krezolem i naftalenem. Oprócz konwersji DBT podano również wydajności produktów: dwufenylu (DW) i cykloheksylobenzenu (CHB).



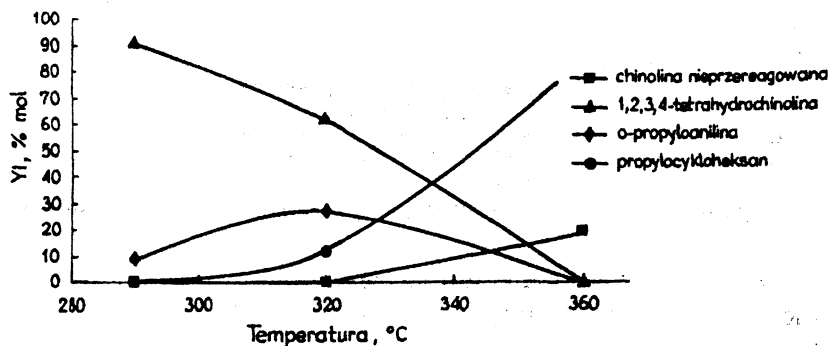
Rys. 4. HDS dwubenzotiofenu w układach dwuskładnikowych.

Podobne zależności stopni odazotowania chinoliny w układach dwuskładnikowych z dibenzotiofenem, p-krezolem, i naftalenem podano na rys. 5. Produktami reakcji bilansowanymi w tym przypadku były: 1,2,3,4-tetrahydrochinolina, o-propyloanilina, propylocykloheksan, 2-etyloanilina.

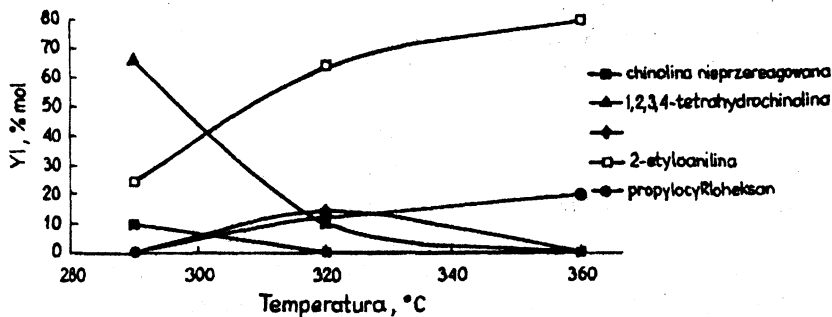
Chinolina-DBT



Chinolina-p-krezol

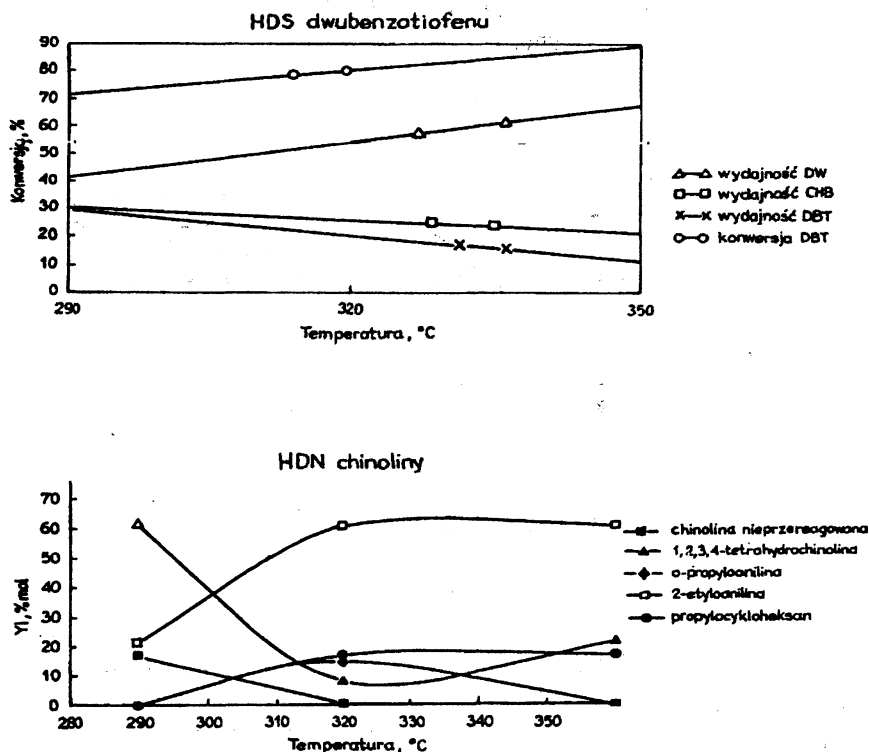


Chinolina-naftalen



Rys. 5. HDN chinoliny w układach dwuskładnikowych.

Na rys. 6 zamieszczono zależności temperaturowe stopni hydroodsiarczenia dibenzotiofenu i hydroodazotowania chinoliny w układzie wieloskładnikowym; DBT-Q-Cr-N.



Rys. 6. HDS dwubenzotiofenu i HDN chinoliny w układach wieloskładnikowych.

Rysunek 7 stanowi analizę porównawczą zależności stopni eliminacji siarki z dibenzotiofenu i azotu z chinoliny od temperatury dla układów jedno, dwu i wieloskładnikowych.

4. Analiza wyników badań

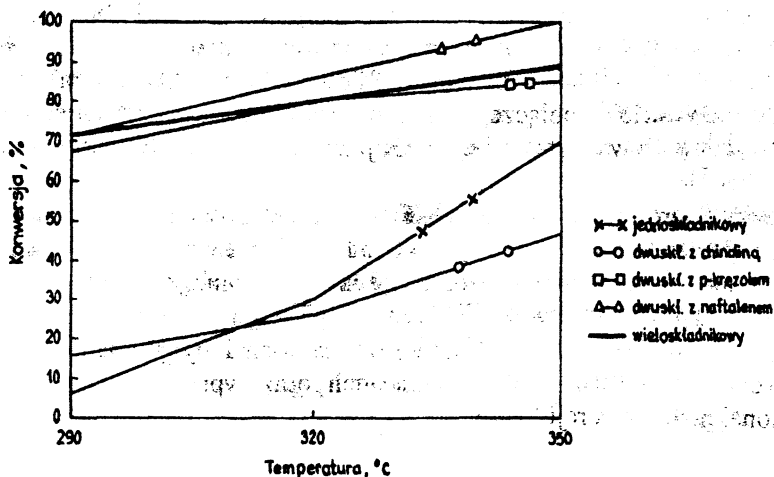
Mając na uwadze wysoki stopień eliminacji siarki z dibenzotiofenu i wysoki stopień uwodornienia produktów najkorzystniej jest prowadzić reakcję w obecności dodatku zdolnego do wytworzenia donora wodoru, jakim był w tym przypadku naftalen (rys. 4).

W przypadku oszczędnego gospodarowania wodorem można prowadzić reakcję HDS dibenzotiofenu w obecności krezolu. Uzyskuje się wówczas wysokie stopnie odsiarczenia, ale produktem głównym jest bifenyl, którego wydajność jest kilkakrotnie większa od wydajności cykloheksylo-benzenu.

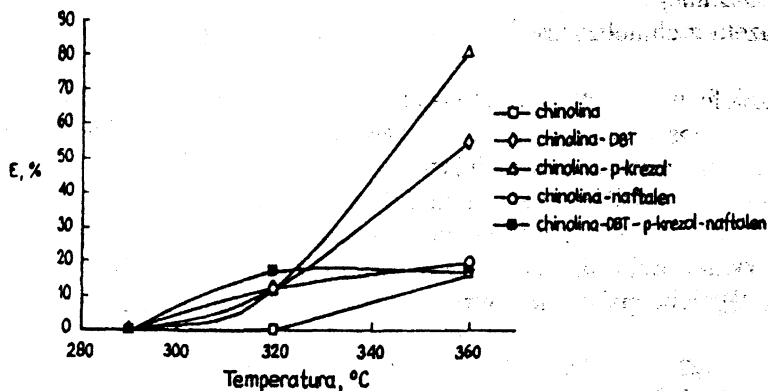
Obecność chinoliny w środowisku reakcji wywiera niekorzystny wpływ na stopień eliminacji siarki z dibenzotiofenu, przy czym produktem głównym jest cykloheksylobenzen powstający prawdopodobnie w reakcji 1,2,3,4-tetrahydrochinoliny z bifenylem.

Przeprowadzone badania wskazują na możliwość zwiększenia stopnia hydroodsiarczenia oleju opałowego poprzez wydzielanie połączeń azotowych z

surowca lub wprowadzanie do surowca poddawanego hydroodsiarczeniu fenoli albo też związków zdolnych do wytworzenia w trakcie procesu donorów wodoru.



Konwersja dwubenzotiofenu w układach jedno-, dwu- i wielokładnikowych



Porównanie zależności stopnia eliminacji azotu od temperatury dla poszczególnych surowców

Rys. 7. Analiza porównawcza reakcji HDS i HDN w układach jedno-, dwu- i wielokładnikowych.

Badania mechanizmów eliminacji azotu z olejów opałowych wykonane w oparciu o reakcje hydrokonwersji chinoliny na katalizatorze $NiMo/Al_2O_3$ w zakresie temperatur 290-360 °C i czasów reakcji 15-135 minut oraz pod ciśnieniem wodoru 7 MPa doprowadziły do następujących konkluzji.

Stopień konwersji (zaniku) chinoliny jest wysoki i waha się w granicach 93-100% natomiast stopień eliminacji azotu w ekstremalnych warunkach (360 °C, 135 min.) osiąga 80 % (rys. 3).

Wprowadzony do środowiska reakcji, w miejscu części chinoliny, DBT reprezentujący połączenia siarkowe w oleju opałowym nie wywiera większego wpływu na konwersję chinoliny i stopień eliminacji azotu. Krezol będący przedstawicielem połączeń tlenowych w surowcu wywiera zdecydowanie dodatni wpływ na stopień eliminacji azotu (wzrost z 50 do 81 %) przy 20 % spadku stopnia konwersji chinoliny. Przedstawiciel połączeń aromatycznych – naftalen wywiera zdecydowanie niekorzystny wpływ na stopień eliminacji azotu z chinoliny (spadek z 50 do 20 %) (rys. 5).

Hydrodazotowanie surowca wieloskładnikowego zawierającego połączenia azotowe, siarkowe, tlenowe i aromatyczne w odpowiednich do surowca rzeczywistego proporcjach zachodzi w badanych warunkach z mniejszą o około 30% efektywnością niż w przypadku HDN czystej chinoliny (rys. 6).

Efektywność hydrodazotowania olejów opałowych można by powiększyć poprzez wstępne uwodornienie połączeń aromatycznych oraz wprowadzenie do surowca ściśle określonej porcji fenoli.

5. Wnioski

- * HDS dwubenzotiofenu zachodzi w badanym zakresie warunków ze średnią efektywnością (max 70%) i zależy w większym stopniu od temperatury niż czasu reakcji.
- * Wprowadzenie do środowiska reakcji połączeń aromatycznych (naftalen) oraz fenoli (p-krezol) wydatnie zwiększa stopień konwersji dwubenzotiofenu a chinoliny znacząco zmniejsza.
- * Stopień eliminacji azotu z chinolizy zależy w znaczący sposób od temperatury i czasu reakcji.
- * Obecność dwubenzotiofenu w środowisku reakcji nie zakłóca przebiegu reakcji HDN-chinoliny, obecność p-krezolu znacząco zwiększa eliminację azotu a obecność naftalenu wyraźnie zmniejsza.
- * HDN chinoliny w układzie wieloskładnikowym zachodzi z niższą efektywnością niż w przypadku surowca jednoskładnikowego.
- * Uzyskane wyniki wskazują na możliwość zwiększenia stopnia hydrrafinacji (HDS/HDN) oleju opałowego poprzez modyfikację składu surowca.

1. L. Kossowicz, *Nafta-Gaz* 1999, 55, 32. 2. S. Grzechowski, K. Frączek, S. Byczuk, *Nafta-Gaz* 1996, 52, 228. 3. W. Dyrka, *Nafta-Gaz* 1997, 53, 553. 4. E. Korsak: *Nafta-Gaz* 1998, 54, 126. 5. S. Boś, L.J. Kieźel, *Nowator* 1994, 12, 11. 6. J. Surygala, *Int. Conf. on Catalysis & Adsorption in Environ. Protection, Szklarska Poręba, Poland 13-15.10.1994, Proceed. pp. 129-138.* 7. J. Kamiński, *Nafta-Gaz* 1998, 54, 89. 8. L. Wisdom, E. Peer, P. Bonnifay, *Oil Gas J.* 1998, 96,(7), 53. 9. R.L. Dickenson, F.E. Biasca, *Hydrocarbon Process.* 1997, 76,(2), 57. 10. L. Wisdom, E. Peer, P. Bonnifay, *Oil Gas J.* 1998, 96,(6), 58. 11. H. Ng, *Siauw, Energy & Fuels* 1997, 11, 1127. 12. I. Merdrignac, F. Behar, *Energy & Fuels* 1998, 12, 1342. 13. J. Surygala, R. Wandas, E. Śliwka, *Raporty IChTNiW PWR. s. SPR nr 839, Wrocław 1994.* 14. L.D. Rollmann, *J. Catal.* 1977, 46, 243. 15. V. Vanrysselberghe, G.F. Fromet, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35, 3311. 16. J. Surygala, R. Wandas, E. Śliwka, *React. Kinet. Catal. Lett.* 1994, 53, 217. 17. J. Surygala, R. Wandas, E. Śliwka, *Polish J. Appl. Chem.* 1998, 38, 589. 18. J. Surygala, R. Wandas, E. Śliwka, *Int. Conf. on Catalysis & Adsorption in Environ. Protection, Szklarska Poręba, Poland, 13-15.10.1994, Proceed. pp. 153-158.*