

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

GÁZOLAJPÁRLATOK KATALITIKUS KÉNTÉLENÍTÉSÉNEK VIZSGÁLATA

**Készült a Veszprémi Egyetem Vegyészmérnöki Tudományok
Doktori Iskola, Kőolajipari és petrokkémiai eljárások és termékek
alprogram keretében**

**Készítette:
Varga Zoltán
okl. vegyészmérnök
kutató-fejlesztő szakmérnök**

**Témavezető:
Dr. Hancsók Jenő
egyetemi docens, PhD, Eur. Ing.**

**Veszprémi Egyetem
Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszék
Veszprém**

2005

GÁZOLAJPÁRLATOK KATALITIKUS KÉNTELENÍTÉSNEK VIZSGÁLATA

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta:
Varga Zoltán

Készült a Veszprémi Egyetem Vegyészmérnöki Tudományok doktori iskolája keretében

Témavezető: Dr. Hancsók Jenő, PhD, egyetemi docens

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton % -ot ért el,

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem
.....
(aláírás)

Bíráló neve: igen /nem
.....
(aláírás)

Bíráló neve: igen /nem
.....
(aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján.....% - ot ért el

Veszprém,
a Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....
.....

Az EDT elnöke

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton is szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek Dr. Hancsók Jenő docens Úrnak dolgozatom elkészítése során nyújtott folyamatos és lelkiismeretes támogatásáért, akinek szakmai tapasztalata, gyakorlati és elméleti ismeretei nagy segítséget jelentettek.

Külön köszönettel tartozom Dr. Kalló Dénes professzor Úrnak dolgozatom elkészítése során nyújtott hasznos és értékes tanácsaiért, elméleti útmutatásaiért.

Köszönettel tartozom továbbá az Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszék és a MOL Rt. mindazon dolgozójának, akik kísérleti munkám során segítségemre voltak.

Végül, de nem utolsó sorban szeretném megköszönni feleségem, Andrea és fiaim, Ádám és Dávid végtelen türelmét és megértését.

Veszprém, 2005. június 1.

Varga Zoltán

TARTALOM

KIVONAT	I
ABSTARCT	II
AUSZUG	III
JELÖLÉSEK JEGYZÉKE	IV
BEVEZETÉS	1
1. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ	2
1.1. A heteroatom-eltávolítás és aromástartalom-csökkentés jelentősége	2
1.2. A gázolajokban előforduló kénvegyületek	7
1.3. A hidrogénező heteroatom-eltávolítás katalizátorai	12
1.4. A hidrogénező kéntelenítés reakciói	22
1.4.1 A középpárlatokban előforduló kénvegyületekkel végzett kísérletek	23
1.4.2. Egyedi kénvegyületek átalakulásának vizsgálata ipari alapanyagokban	31
1.4.3. Ipari alapanyagok kéntelenítésének bruttó folyamatai	36
1.4.4. A kéntelenítés mellett lejátszódó folyamatok	38
1.4.4.1. Nitrogéneltávolítás	38
1.4.4.2. Oxigéneltávolítás	40
1.4.4.3. Aromás vegyületek hidrogénezése	41
1.5. A mély heteroatom-eltávolítás ipari megvalósítása	42
2. KÍSÉRLETI RÉSZ	48
2.1. Kísérleti berendezés	49
2.2. Felhasznált anyagok	52
2.2.1. Katalizátorok	52
2.2.2. Az alapanyagként alkalmazott gázolajok	52
2.2.3. Gázok	52
2.3. Kísérleti módszer	52
2.4. Vizsgálati és számítási módszerek	53
2.4.1. Alapanyag- és termékvizsgálati módszerek	53
2.4.2. Technológiai számítások	54
2.4.3. Emissziót becslő számítások	55

3. EREDMÉNYEK	57
3.1. Gázolajpárlatok egylépéses mély kéntelenítésének vizsgálata	57
3.1.1. Gázolajpárlatok összetételének hatása a kéntelenítésre	57
3.1.2. Egyedi kénvegyületek átalakulásának vizsgálata a mély kéntelenítés körülményei között	81
3.1.3. A kéntelenítés mellett lejátszódó folyamatok	91
3.1.3.1. Nitrogéneltávolítás vizsgálata	91
3.1.3.2. Aromástartalom csökkenésének vizsgálata	96
3.1.4. Az eredmények ipari alkalmazhatósága	99
3.2. Gázolajpárlatok kétlépéses mély heteroatom-eltávolításának és aromástartalom csökkentésének vizsgálata	105
3.2.1. Gázolajok kétlépéses heteroatom-eltávolításának és aromástartalom csökkentésének vizsgálata PtPd/USY katalizátoron	105
3.2.2. Gázolajok kétlépéses kéntelenítésének és aromástartalom-csökkentésének vizsgálata különböző hordozójú PtPd katalizátorokon	111
4. ÖSSZEFOGLALÁS	118
5. IRODALOMJEGYZÉK	126
6. MELLÉKLETEK	

GÁZOLAJPÁRLATOK KATALITIKUS KÉNTLENÍTÉSÉNEK VIZSGÁLATA

VARGA ZOLTÁN

**VESZPRÉMI EGYETEM, ÁSVÁNYOLAJ- ÉS SZÉNTÉCHNOLÓGIAI TANSZÉK,
VESZPRÉM 8201, Pf. 158.**

KIVONAT

A szerző a dolgozatban ismerteti a gázolajok mély kéntelenítésének szükségességét és jelentőségét. Bemutatja a gázolajok jellemző kénvegyület-összetételét, a kéntelenítés katalizátorait és ipari megvalósítását. Összefoglalja az egyedi kénvegyületek különböző oldószerekben és ipari alapanyagokban végzett kéntelenítésének folyamatait, továbbá a teljes kéntartalomra vonatkozó átalakulás sebességére végzett vizsgálatokat.

Tanulmányozta különböző összetételű nagy kéntartalmú gázolajok egy lépéses kéntelenítését $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron. Meghatározta a vizsgált gázolajok kénvegyület-eloszlását, továbbá vizsgálta az alapanyagok jellemzői és a kéntelenítés folyamata közti összefüggéseket. Vizsgálta célirányosan kiválasztott egyedi kénvegyületek (DBT, 4 M-DBT, 4,6 DM-DBT és 4,6 DE-DBT) átalakulását ipari alapanyagban a mély kéntelenítés körülményei között. A meghatározott elsőrendű sebességi állandók alapján a vegyületek reaktivitása a $\text{DBT} > 4 \text{ M-DBT} > 4,6 \text{ DE-DBT} \approx 4,6 \text{ DM-DBT}$ sorrendben csökkent, amely azt mutatta, hogy a kénatom mellett két alkilcsoportot tartalmazó vegyületek reaktivitása a legkisebb, továbbá az gyakorlatilag független az alkilcsoport hosszától. Bemutatta, hogy a nitrogéntávolítás és a mély kéntelenítés kedvező műveleti paraméter-tartománya egybe esik, míg az aromástelítésé, különösen a többgyűrűsöké nem. A gázolajok nagymértékű aromástartalom-csökkentésére kétlépéses eljárást javasolt.

A részlegesen kéntelenített gázolajokkal eltérő Pt/Pd tartalmú PtPd/USY katalizátorokon végzett kísérletek alapján megállapította, hogy a kéntelenítés, a nitrogéntávolítás és aromástelítés kedvező Pt/Pd aránya nem esik egybe. Bemutatta, hogy az alapanyagok kén-, de különösen nitrogéntartalma jelentősen befolyásolta a katalizátorok aktivitását. A PtPd/USY, PtPd/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ és PtPd/ Al_2O_3 katalizátorokon végzett gázolaj hidrogénezési kísérletek alapján megállapította, hogy a vizsgált katalizátorok közül a PtPd/USY mutatta a legnagyobb kéntelenítő és aromástelítő aktivitást, továbbá ennek a katalizátornak volt a legnagyobb a kéntűrése.

Számításokkal igazolta, hogy a kis kéntartalmú és csökkentett aromástartalmú gázolajok alkalmazásával a szénhidrogén, de különösen a részecske emisszió jelentősen csökkenthető, míg a kibocsátott szénmonoxid és nitrogén-oxidok mennyisége gyakorlatilag változatlan marad.

INVESTIGATION OF CATALYTIC HYDRODESULPHURIZATION OF GAS OILS

ZOLTÁN VARGA

**UNIVERSITY OF VESZPRÉM, DEPARTMENT OF HYDROCARBON AND COAL
PROCESSING, VESZPRÉM, H-8201, P.O. BOX 158, HUNGARY**

ABSTRACT

The desulphurization of gas oils has greater and greater importance because of environmental and health problems and in recent years for keeping the efficiency of the modern exhaust gas treating systems of vehicles.

The dissertation investigates the deep hydrodesulphurization of gas oils both in single stage as well as in two-stage processes. The single stage hydrodesulphurization of gas oils of high sulphur, nitrogen and aromatic content was carried out on a NiMo/Al₂O₃ catalyst. The distribution of sulphur compounds in gas oils was determined. The effects of the properties of gas oils on hydrodesulphurization were investigated. Desulphurization of selected sulphur compounds (e.g. DBT, 4 M-DBT, 4,6 DM-DBT and 4,6 DE-DBT) of gas oils at industrially relevant process conditions was studied, too. On the basis of first order rate constants the reactivities of sulphur compounds decreased in the following order: DBT > 4 M-DBT > 4,6 DE-DBT $\approx$ 4,6 DM-DBT. Denitrogenation and the reduction of aromatic content of gas oils taking place along with desulphurization were also investigated. It was found that the advantageous process parameters of deep desulphurization and denitrogenation coincided, while in case of aromatic content reduction, especially for the polyaromatics, they did not. Estimated exhaust gas emissions confirmed that the exhaust gas emission can be significantly decreased with the application of the hydrotreated products.

Results of hydrotreating experiments of partially desulphurized gas oils carried out on PtPd/USY catalysts having various Pt/Pd ratios showed that the advantageous Pt/Pd ratio of desulphurization, denitrogenation and aromatic saturation did not coincide. Adverse effect of the sulphur and especially of nitrogen contents of the gas oils on the activity of catalysts was observed. It was found that among the investigated PtPd/USY, PtPd/SiO₂-Al₂O₃ and PtPd/Al₂O₃ catalysts the PtPd/USY provided the highest hydrodearomatization and hydrodesulphurization activities and sulphur tolerance.

UNTERSUCHUNG DER KATALYTISCHEN ENTSCHEFELUNG VON GASÖLDESTILLATEN

ZOLTÁN VARGA

**UNIVERSITÄT VESZPRÉM, LEHRSTUHL FÜR MINERALÖL- UND
KOHLEVERARBEITUNG, VESZPRÉM, H-8201, PF.: 158, UNGARN**

AUSZUG

Die Entschwefelung von Gasölen hat immer grössere Bedeutung wegen Umwelt- und Gesundheitsschutz und in den letzten Jahren wegen der Aufrechthaltung der Aktivität der Abgasnachbehandlungskatalysatoren.

In der Dissertation wurde die ein- und zweistufige Entschwefelung der Gasöle untersucht. Im Laufe der einstufigen Entschwefelung, die mit Gasölen mit verschiedener Zusammensetzung und verschiedenen Schwefelgehalt über NiMo/Al₂O₃ Katalysator durchgeführt wurden. Es wurde die Verteilung von Schwefelverbindungen in Gasölen, weiterhin die Zusammenhänge zwischen den Qualitätsmerkmalen (Eigenschaften) und den technologischen Parametern bestimmt. Es wurde weiterhin die Umbildung einiger ausgewählten Schwefelverbindungen (als DBT, 4 M-DBT, 4,6 DM-DBT und 4,6 DE-DBT) in untersuchten Gasölen unter industriellen Bedingungen untersucht. Auf Grund der bestimmten ersten Geschwindigkeitskonstanten wurde die relative Reaktivität der Verbindungen in der DBT > 4 M-DBT > 4,6 DE-DBT $\approx$ 4,6 DM-DBT Reihe abgeleitet. Sowohl die neben der Entschwefelung abspielende Stickstoffentfernung (erniedrigung) als auch die Aromatengesättigung wurden untersucht. Es wurde festgestellt, dass die günstigen technologischen Parameterkombinationen der Stickstoffentfernung und der tiefen Entschwefelung zusammenfallen, während die der Aromatengesättigung, besonders die der mehrzyklischen nicht. Es wurde mit emissionsbewertender Rechnung bestimmt, dass die Abgasemissionen mit der Verwendung der gewonnenen Produkten bedeutend abgenommen werden kann.

Auf Grund der Ergebnissen von Experimenten, die mit teilweise entschwefelten Gasölen über PtPd/USY Katalysatoren mit verschiedenen Pt/Pd Verhältnissen durchgeführt wurde, wurde festgelegt, dass das günstige Pt/Pd Verhältnis der Entschwefelung, der Stickstoffentfernung und der Aromatengesättigung nicht zusammenfällt. Es wurde festgestellt, dass die Aktivität dieses Katalysators von dem Schwefel-, aber besonders dem Stickstoffgehalt der Grundstoffe bedeutend abgehängt war. Auf Grund von Versuchsergebnissen anderer das Gasöl über PtPd/USY, PtPd/SiO₂-Al₂O₃ und PtPd/Al₂O₃ Katalysatoren hydriert wurde, wurde festgestellt, dass der PtPd/USY die größte Entschwefelung- und Aromatengesättigungsaktivität unter den untersuchten Katalysatoren gezeigt hat, weiterhin hatte dieser Katalysator die größte Schwefeltoleranz.

JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

AKGO:	algyői könnyűgázolaj;
ANGO:	algyői nehézgázolaj;
BP:	difenil;
C ₂ -BT:	alkil-benzotiofén oldallánc(ok)ban összesen két szénatommal;
C ₂ -DBT:	alkil-dibenzotiofén oldallánc(ok)ban összesen két szénatommal;
C ₃ -BT:	alkil-benzotiofén oldallánc(ok)ban összesen három szénatommal;
C ₃ -DBT:	alkil-dibenzotiofén oldallánc(ok)ban összesen három szénatommal;
C ₄₊ -DBT:	alkil-dibenzotiofén oldallánc(ok)ban összesen több mint négy szénatommal;
C ₄ -BT:	alkil-benzotiofén oldallánc(ok)ban összesen négy szénatommal;
C ₄ -DBT:	alkil-dibenzotiofén oldallánc(ok)ban összesen négy szénatommal;
C ₅ -BT:	alkil-benzotiofén oldallánc(ok)ban összesen öt szénatommal;
C ₆ -BT:	alkil-benzotiofén oldallánc(ok)ban összesen hat szénatommal;
C ₇ -BT:	alkil-benzotiofén oldallánc(ok)ban összesen hét szénatommal;
CFPP	hidegszűrhetőségi határhőmérséklet, °C;
CHB:	ciklohexil-benzol;
CN:	cetánszám;
CONCAWE:	Conservation of Clean Air and Water in Europe;
C _{PA} :	a dízelgázolaj két- és többgyűrűs aromástartalma, %;
C _{S,0} :	az alapanyag kéntartalma, mg/kg vagy mmol/g;
C _{S,p} :	a termék maradék kéntartalma, mg/kg vagy mmol/g;
C _S :	a dízelgázolaj kéntartalma, mg/kg;
d:	sűrűség 15,6°C-on, kg/m ³ ;
DBT:	dibenzotiofén;
DM-DBT:	dimetil-dibenzotiofén;
E _A :	látszólagos aktiválási energia, kJ/mol;
E _{CO} :	szénmonoxid emisszió, g/km vagy g/kWh;
E _{HC} :	szénhidrogén-emisszió, g/km vagy g/kWh;
E _{NO_x} :	nitrogén-oxidok emissziója, g/km vagy g/kWh;
E _{PM} :	részecske-emisszió, g/km vagy g/kWh;
EU:	Európai Unió;

EUROPIA: European Government Affairs Organisation of the Oil Refining and Marketing Industry in the EU;

F: alapanyag betáplálás, $\text{cm}^3/\text{óra}$;

FCC: fluidkatalitikus krakkolás;

F_{S0} : a kénvegyületekkel a reaktorba bevitt kénmennyiség, mmol S/s ;

GC-AED: gázkromatográfia atomemissziós detektorral;

GC-FPD: gázkromatográfia lángfotometriás detektorral;

GC-PFPD: gázkromatográfia pulzáló lángfotometriás detektorral;

GC-SCD: gázkromatográfia kén kemilumineszcenciás detektorral;

H_2HFSZ : hidrogén-hozzáférsi szám;

HDA: hidrogénező heterogén katalitikus aromástartalom-csökkentés;

HDAH: aromástelítő hatékonyság, %;

HDN: hidrogénező heterogén katalitikus nitrogéneltávolítás;

HDNH: nitrogéneltávolító hatékonyság, %;

HDO: hidrogénező heterogén katalitikus oxigéneltávolítás;

HDS: hidrogénező heterogén katalitikus kéntelenítés;

HDSH: kéntelenítő hatékonyság, %;

HGO: nehézgázolaj;

IFP: Institut Français du Pétrole;

k: látszólagos sebességi állandó, s^{-1} ;

k_{app} : látszólagos sebességi állandó, $\text{mmol S}^{1-n}/\text{g}_{alapa.}^{1-n} \text{ óra cm}^3_{kat.}$;

LCO: könnyűciklusolaj;

LGO: könnyűgázolaj;

LHSV: folyadéktérsebesség, óra^{-1} ;

M-BT: metil-benzotiofén;

M-DBT: metil-dibenzotiofén;

NO_x : nitrogénoxidok;

OKGO: orosz könnyűgázolaj;

ONGO: orosz nehézgázolaj;

P: össznyomás, MPa vagy bar;

r'_s : kéneltávolításra vonatkozó reakciósebesség, $\text{mmol S/s g}_{kat.}$;

SR: közvetlen lepárlású termék;

T_{95} : az Engler desztillációs görbe 95 ftf%-hoz tartozó hőmérséklete, $^{\circ}\text{C}$;

TM-DBT: trimetil-dibenzotiofén;
UOP: Universal Oil Product;
USY: ultrastabil Y-típusú zeolit;
VGO: vákuumgázolaj;
W: katalizátortömeg, g;
WHSW: tömegtérssebesség, óra^{-1} ;

BEVEZETÉS

A Föld összes régiójában folyamatosan szigorodnak a gépjárművek kipufogógáz emisszióira vonatkozó előírások. Ezek kielégítése csak a motorhajtóanyagok minőségének folyamatos javításával, a motorkonstrukciók és a kipufogógáz-kezelő rendszerek fejlesztésével lehetséges. A motorhajtóanyagok, ezen belül a dízelgázolajok minőségjavításának a legfontosabb paramétere azok legfeljebb megengedett kéntartalma. Jelenleg a dízelgázolajok megengedhető legnagyobb kéntartalma 50 mg/kg, továbbá megfelelő területi eloszlásban a legfeljebb 10 mg/kg kéntartalmú terméket is elérhetővé kell tenni, míg 2009-től ez az érték egységesen 10 mg/kg lesz.

A kéntartalom ilyen jelentős mértékű csökkentése intenzív kutató-fejlesztő tevékenységet indított el a kőolajiparban. A kéntartalomra vonatkozó előírások teljesítése azonban csak a katalizátorok aktivitásának növelésével, a jobb gáz/folyadék elosztást biztosító reaktorelemek fejlesztésével, továbbá nem utolsósorban a műveleti paraméterek (hőmérséklet, nyomás, folyadékterhelés stb.) és az alapanyagok minőségi jellemzői (kéntartalom, kénvegyületeloszlás, nitrogéntartalom, aromástartalom stb.) közötti optimalizálással sikerülhet.

A szakirodalomban számos közlemény foglalkozik a kéntelenítés katalizátorainak vizsgálatával, a gázolajokban lévő kénvegyületek - elsősorban a dibenzotiofén és alkil-származékai - átalakulásának vizsgálatával. Viszonylag kevés közlemény foglalkozik azonban ezen kénvegyületek ipari alapanyagokban, a mély kéntelenítés műveleti paraméterei között történő átalakulásával, továbbá, a gázolajok heterociklusos kénvegyület-tartalmának és azok megoszlásának a kéntelenítés folyamatára gyakorolt hatásával.

Jelen kutatómunkám célja volt, különböző kőolajokból származó, így eltérő kénvegyület-összetételű gázolajpárlatok kéntelenítésének vizsgálata. Annak megállapítása, hogy a gázolajok kénvegyület-összetétele hogyan befolyásolja a kéntelenítés folyamatát. Továbbá a célirányosan kiválasztott alapanyagban lévő dibenzotiofén, monoalkil- és dialkil-dibenzotiofének átalakulásának vizsgálata az iparihoz hasonló kéntelenítési körülmények között. Ezen kívül annak a vizsgálat, hogy az alapanyagok összetétele hogyan befolyásolja az egy-, illetve kétlépéses kéntelenítés sikerességét, termékeinek jellemzőit. Továbbá annak meghatározása, hogy a kéntelenítés a nyert termékek mely tulajdonságait befolyásolja kedvező (pl. emisszió csökkenése), illetve kedvezőtlen (pl. kenőképesség romlása) irányban.

1. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ

Doktori értekezésem irodalmi részében összefoglaltam a heteroatom- és aromástartalom-csökkentés jelentőségét, a gázolajok kéntartalmát adó jellemző kénvegyületeket, a kéntelenítés katalizátorait. Továbbá az egyedi kénvegyületekkel végzett kéntelenítési vizsgálatokat, a kéntelenítés bruttó folyamatának vizsgálatát és a kéntelenítés ipari megvalósítását.

1.1. A heteroatom-eltávolítás és aromástartalom-csökkentés jelentősége

A Diesel-motorok legalkalmasabb és leggazdaságosabb hajtóanyaga még napjainkban is a kőolaj alapon gyártott dízelgázolaj. A dízelgépjárművek elterjedése, a humánbiológiai és környezetvédelmi előírások, a hajtóanyagok fejlesztése és a gazdaságosság arra ösztönözte az autógyártókat, hogy fejlesszék a Diesel-motorokat. A korszerű motorokat csak jó minőségű hajtóanyagokkal szabad működtetni, illetve a jó minőségű hajtóanyagokat korszerű motorokban célszerű felhasználni [1-6].

A dízelgázolajokkal szemben támasztott mennyiségi igények és minőségi követelmények a kezdeti felhasználástól kezdve állandóan nőttek. Napjainkban a motorhajtóanyagokra vonatkozó minőségi követelményekben és a fejlesztés irányában jelentős változások tapasztalhatók [1, 7, 8]. Az autóiipar által támasztott igények mellett megjelent a – humánbiológia, illetve a környezetvédelem alapjain nyugvó – társadalmi követelményrendszer, ami sok esetben lényegesen szigorúbb elvárásokat jelent, mint az autóiipari követelmények.

A dízelgázolajokra vonatkozó számos minőségi követelmény (sűrűség, cetánszám, desztillációs görbe lefutása, kéntartalom, kinematikai viszkozitás, oxidhamu-tartalom, Conradson-szám, víztartalom, korróziós hatás, hidegszűrhetőségi határhőmérséklet, lobbanáspont stb.) közül a legjelentősebb változás a kéntartalom megengedhető mennyiségében történt, illetve a közeljövőben további szigorítások várhatók ezen minőségi jellemző tekintetében, ahogy az az 1.1. táblázat adataiból jól látható [8]. A korábbi 0,5 % illetve 0,2 %, majd 500 mg/kg előírt kéntartalom 2000. január 1-jétől már csak legfeljebb 350 mg/kg volt az Európai Unióban és hazánkban is. 2005-től a maximális kéntartalom értéke 50 mg/kg, illetve 10 mg/kg, 2009-től pedig általánosan már csak 10 mg/kg lesz. Ez utóbbi terméket azonban már 2005-től is regionálisan hozzáférhetővé kell tenni a felhasználók

száma [8-10]. Ezen kívül számos országban (például Németországban 2003-tól) alkalmaznak adókedvezményt a 10 mg/kg kén tartalmú termékek minél szélesebb körű alkalmazásának elősegítésére. Meg kell azonban jegyezni, hogy ezek az értékek a töltőállomáson mért kén tartalmat jelentik, így a finomítóból – az esetleges szennyezéseket figyelembe veendő – a motorhajtóanyagokat ennél kisebb kén tartalommal kell kiszállítani.

1.1. Táblázat
Dízelgázolajok jelenlegi és tervezett minőségi jellemzői

Követelmények	MSZ EN 590 (2000)	MSZ EN 590 (2004. május)	EU (2009)
Cetánszám, legalább	51	51	?
Sűrűség, 15°C-on, kg/m ³ , legfeljebb	820–845	820–845	?
Többgyűrűs aromástartalom, %, legfeljebb	11	11	?
95 ftf%-ig átdeszillált, °C, legfeljebb	360	360	?
Kéntartalom, mg/kg, legfeljebb	350	50/10*	10

*2005-től megfelelő területi eloszlásban biztosítani kell a 10 mg/kg-nál kisebb kén tartalmú motorhajtóanyagok forgalmazását

? - 2005 végén várható végleges döntés a többi minőségi paraméter értékéről

A kén tartalomon kívül a többi minőségi jellemző egyelőre nem változott, ami jelentős könnyebbség a kőolajfinomítók számára, mivel viszonylag a legkevésbé költségigényes a kén tartalom csökkentése a többi minőségi paraméter javításához viszonyítva [11]. A dízelgázolajok aromástartalmának csökkentésére elsősorban azért nem került sor, mert a kipufogórendszerbe épített részecskeszűrők és -leégetők fejlesztése területén elért eredmények és azok felhasználása a dízelgépjárművek kipufogógázainak tisztításakor jó hatékonyságúnak bizonyultak [12-15].

A termékként a fogyasztóhoz kerülő dízelgázolajok kén- és nitrogéntartalma káros jelenségek egész soráért felelős [16-26]. A kénvegyületek mérgezik a gépjárművek utóátalakító katalizátorait, pl. a tároló típusú NO_x-konverterek, részecskeszűrők és leégetők -aktív komponenseinek mérgezését okozzák, aminek következtében nő a károsanyag-kibocsátás, előidézhetik ezen kipufogógáz-tisztító katalizátorok szabályozó egységeinek meghibásodását, továbbá szulfáttartalmú részecskeemissziót okoznak. A motorokban a gázolajokban levő kénvegyületek elégeésekor keletkező savas termékek (kén-dioxid, kén-trioxid) és származékaik savas esőket okoznak, a motorolajba jutva csökkentik annak bázikus tartalmát, továbbá a motor hőmérsékletén fokozott korrozív hatást fejtenek ki. A nitrogén-

oxidok a savas esők létrejöttén kívül jelentős mértékben járulnak hozzá a talajközeli ózonproblémák kialakulásához. Az utóbbi évek világszerte tapasztalt nagyarányú kéntartalom-csökkentésének oka elsősorban a korszerű gépjárművekben felszerelt nagyhatékonyságú, de kénérzékeny kipufogógázkezelő rendszerek hatásosságának fenntartása és élettartamának növelése. De ne feledkezzünk meg arról sem, hogy igen nagyszámban találhatók még olyan régebbi típusú dízelgépjárművek is, amelyekben nincs kipufogógáz-tisztítás, de ezen gépjárművek esetén is lényeges emissziócsökkenést eredményez a kis heteroatomtartalmú dízelgázolajok alkalmazása.

A dízelgázolajok minőségének egyre jelentősebb mértékű javítása a kőolajfinomítók számára mennyiségi problémákat is okoz, hiszen egyre kevesebb lesz a dízelgázolaj forrásponttartományába eső megfelelő minőségű keverőkomponens (l. előbb).

A dízelgázolajokat a kőolajfeldolgozás során célirányos technológiákkal (heteroatom-eltávolítás, aromástelítő hidrogénezés, párlatok hidrokrakkolása stb.) előállított vagy más főcélú eljárások (enyhe hidrokrakkolás, párlatok fluid katalitikus krakkolása, maradék-átalakító eljárások stb.) kísérőtermékeként keletkezett keverőkomponens áramok megfelelő arányú elegyítésével és az ezt követő kellő szintű adalékolással állítják elő. A különböző technológiákkal (desztilláció, termikus és katalitikus krakkolás stb.) előállított kőolajipari termékekben jelenlevő heteroatomok (kén, nitrogén, oxigén) eltávolításának igénye komoly problémák elé állították és állítják a kőolajfinomítókat.

A különböző feldolgozási technológiákból származó lehetséges gázolaj keverőkomponensek jellemző tulajdonságait az 1.2. táblázatban foglaltam össze [11]. Ebből látható, hogy a 2005-ben életbelépett 50 mg/kg kéntartalom értéket egyedül a hidrokrakkolóból származó termékek elégítik ki, a többi komponensáram pedig további feldolgozást igényel. A legkönnyebben a közvetlen lepárlású termékek kéntelenítése oldható meg, míg pl. a FCC-LCO, vagy kokszolói LGO feldolgozása már csak jelentősebb beruházásokkal.

A tüzelőolaj és a nem közúti forgalomban felhasznált dízelgázolajok minőségi előírásai kevésbé szigorúak, így számos finomítóban a nehezen feldolgozható, kevésbé értékes komponenseket ezekbe az áramokba keverik. A várható igények azonban nem növekednek olyan mértékben ezen termékek iránt, mint a közúti dízelgázolajok iránt, ezért így ezen termékek minőségjavítását is - legalább részben - meg kell oldani.

A gázolajpárlatokból a heteroatomok eltávolítása a kén-, nitrogén- és oxigéntartalmú vegyületek kinyerését és/vagy az azokban levő heteroatomoknak olyan vegyületekké való átalakítását jelenti, amelyeket a célterméktől könnyen el lehet választani, illetőleg abból

könnyen ki lehet nyerni. A gázolajpárlatok heteroatomot tartalmazó vegyületeinek eltávolítási lehetőségei a következők:

1.2. Táblázat
Jellemző gázolaj komponensek és főbb tulajdonságaik (minőségjavítás előtt)

Keverő komponens	Forráspont-tartomány T_{10} - T_{90} , °C	Kén-tartalom, mg/kg	Többgyűrűs aromás-tartalom, %	Összes aromás-tartalom, %	Sűrűség, kg/m ³	Cetán index
SR petróleum	180-280	300-3000	0,5-5,0	10-20	780-820	40-48
SR LGO	240-320	2000-15000	10-15	15-25	820-860	42-54
SR HGO	260-360	5000-25000	15-20	20-30	850-890	45-55
SR LVGO	220-330	500-15000	15-25	20-30	840-880	45-55
Kokszolói petróleum	180-250	2000-20000	10-25	20-35	790-830	32-42
Kokszolói LGO	210-340	5000-30000	20-45	30-50	830-870	36-46
FCC nehézbenzin	180-260	1000-20000	20-70	40-75	860-900	10-20
FCC LCO	250-350	5000-30000	40-85	60-90	900-940	15-30
Hidrokrakkolói petróleum	180-280	1-30	0,3-3	1-20	780-820	45-50
Hidrokrakkolói LGO	220-325	5-50	0,5-5	1-30	820-860	50-65
FCC alapanyag hidrogénező könnyűgázolaja	200-340	100-500	10-20	30-40	840-880	35-45

SR– közvetlen lepárlású; LGO - könnyű gázolaj; HGO –nehézgázolaj;

LVGO –vákuumgázolaj; LCO – könnyű ciklusolaj

- Kénsavas vagy oldószeres finomítással, amelyek során nem, vagy alig hasznosítható, inkább problémát, mint előnyöket biztosító melléktermékek (savgyanta, extrakt) keletkeznek [1].
- Hidrogén atmoszférában történő heterogén katalitikus heteroatom-eltávolítás, amely során a keletkező kén-hidrogén viszonylag könnyen elválasztható és a gázáramból kén formájában kinyerhető; az eljárás hátránya, hogy nagy az energia-igénye és a hidrogénfogyasztása [pl.: 27-29].
- A kénvegyületek szelektív adszorpciója [30-34]. Ez lehet fizikai adszorpció vagy kemisorpció. A fizikai adszorpció esetén az adszorbensen megkötött kénvegyületek feldolgozását meg kell oldani, egyrészt az anyagveszteségek csökkentése, másrészt környezetvédelmi okok miatt; erre alkalmas pl. a nagy kéntartalmú áram hidrogénező heteroatom-eltávolítása (pl. a Selective Adsorption for Removing Sulfur - Hydrodesulfurization Process of the Concentrated Sulfur Fraction - SARS-HDSCS eljárás) [33]. A kemisorpció során a kénvegyületek kénatomja adszorbeálódik az adszorbens felületén, és azzal kémiai kölcsönhatásba lép. A kénatom az adszorbens felületén megkötődik, míg a molekula szénhidrogén része rekombinálódik és deszorbeál a felületről, az adszorbensen kötött kén pedig egy külön készülékben kén-oxidok formájában eltávolítják. Az eljárás előnye, hogy gyakorlatilag anyagvesztés nem lép fel, továbbá a hidrogénfogyasztás minimális; ezen az elven működik a Phillips Petroleum Co. által kidolgozott S Zorb Diesel eljárás [32].
- A szelektív oxidáció. Az ezt alkalmazó kéntelenítési eljárások alapja, hogy a heterociklusos kénvegyületeket megfelelően kiválasztott oxidálószerrel (pl. peracetsav, hidrogén-peroxid, tercier-butil-hidroperoxid) homogénfázisban szulfonokká oxidálják, amelyek nagy része a katalizátort tartalmazó vizes fázisba kerül [33-38]. A szénhidrogénfázisban maradó szulfonokat pedig extrakcióval vagy adszorpcióval távolítják el; ilyen pl. az UniPure/ChevronTexaco ASR-2 (Advanced Sulfur Removal) eljárása [37]. A módszer előnye, hogy alacsony hőmérsékleten és légköri nyomáson működik, és nem alkalmaz hidrogént. Hátránya pedig az, hogy az oxidáló katalizátor elbomlik, és azt folyamatosan pótolni kell, továbbá a keletkezett szulfonok feldolgozását meg kell oldani.
- Biokatalitikus kéntelenítés. Ezt a hagyományos heterogén katalitikus kéntelenítés alternatívájaként vagy kiegészítőjeként javasolják [39-43]. A biokatalitikus

kéntelenítést mikrobiológiai eredetű katalizátorok alkalmazásával végzik alacsony hőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson, víz jelenlétében. A kéntelenítési folyamat a szénhidrogén és a víz határfelületén játszódik le, megfelelően kiválasztott baktériumok anyagcsere-folyamatainak eredményeként. Ezek képesek szelektíven eltávolítani a kénatomot a dibenzotiofén molekulából anélkül, hogy a szénhidrogénvázat degradálnák. A dibenzotiofén 2-hidroxi-bifenillé alakul át, amely visszakerül a szénhidrogénfázisba, míg a kén szervetlen szulfát formájában a biokatalizátort tartalmazó vizes fázisba kerül. A biokatalitikus kéntelenítés hátrányai a következők: a lejátszódó anyagcsere-folyamatok nagymennyiségű víz jelenlétét igénylik, amelynek kezelése, forgatása, tisztítása jelentős problémákkal jár; a kénvegyületek átalakítását végző anyagcsere-folyamatok más kéntelenítő eljárásokhoz viszonyítva nagyon lassúak; nagyon hosszú tartózkodási időt kell alkalmazni a jelentősebb mértékű kéntartalom csökkentés elérésére, így irracionálisan nagy reaktortérfogatra van szükség a megfelelő kapacitás eléréséhez; jelenleg nincs általánosan alkalmazható baktériumtörzs, mivel ezek általában csak egy jól meghatározott szerkezetű kénvegyület átalakítására képesek, a különböző finomítói áramokban azonban jelentős számú kénvegyület struktúra van jelen.

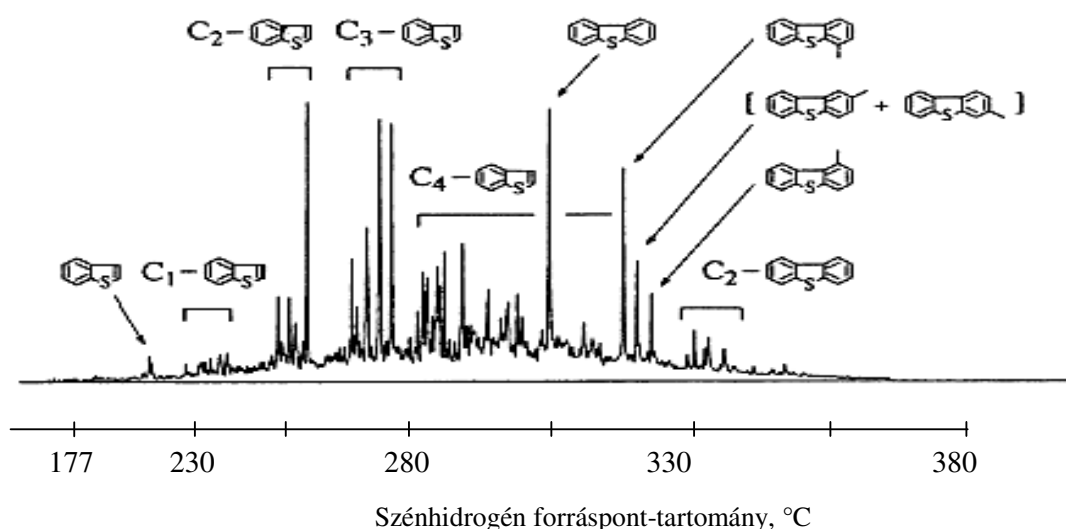
1.2. A gázolajokban előforduló kénvegyületek

A kőolaj kéntartalmának mennyisége és minősége nagymértékben függ a lelőhelytől [44-46]. A kőolajból lepárlással nyert frakciók kéntartalma a forráspont növekedésével nagyobb lesz, és a desztillációs maradékban a legnagyobb. A kőolajban található kénvegyületek spektrumát nagymértékben befolyásolja a kőolaj maturációs ideje. A kőolajképződés során az összes kéntartalom csökken, elsősorban a labilis, nem tiofén jellegű kénvegyületek bomlanak el. Ezen kívül a tiofének/dibenzotiofének aránya is csökken, és gyakran a dibenzotiofének a meghatározó kénvegyület-csoportok. A kőolajban előforduló főbb kénvegyület-csoportok a következők:

- *Merkaptánok (tiolok)*: A kőolajokban és az elsődleges lepárlás termékeiben főleg n-alkil- és izo-alkil-merkaptánok fordulnak elő. Savas jellegű, nagyon korrozív, nagy sóképző hajlamú vegyületek. Termikus stabilitásuk kisebb, mint a tiofén szerkezetű kénvegyületeké.

- *Szulfidok*: A kőolajban található kénvegyületek legjelentősebb részét képezik. Két fő típusuk a nyílt láncú és a telített gyűrűs szulfidok. Hőstabilitásuk kisebb, mint a merkaptánoké.
- *Diszulfidok, poliszulfidok*: Főleg az alacsony és közepes forráspontú desztillátumokban fordulnak elő. Könnyen merkaptánokká alakíthatók. A poliszulfidok hőstabilitása a legkisebb a kőolajban található kénvegyületek közül.
- *Tiofének*: A nagyobb forráspontú frakciókban (pl. gázolajok) nagy mennyiségben fordulnak elő a tioféngyűrűt tartalmazó heterociklusos kénvegyületek. Ezek változó mennyiségben tartalmaznak aromás- és nafténgyűrűt. Termikus stabilitásuk valamennyi kénvegyület közül a legnagyobb.

A gázolajok forrásponttartományában a kéntartalmat csaknem kizárólag a heterociklusos kénvegyületek alkotják. Ezek azonosítása azonban igen nehéz, mert kis koncentrációban vannak jelen, hasonló a kémiai szerkezetük és a forráspontjuk. A különböző gázolajfrakciók korszerű analitikai módszerekkel, pl. kapillárkolonnán kénspecifikus detektálással (GC-AED, GC-SCD, GC-FPD vagy GC-PFPD) végzett gázkromatográfiás vizsgálata azonban azt mutatta, hogy a kismennyiségű kénvegyületek által adott folytonos háttér-tartományból kiemelkedő karakterisztikus csúcsokat elsősorban az alkil-szubsztituált benzotiofének és dibenzotiofének adják, mint az az 1.1. ábrán is látható [47-53].



1.1. Ábra

0,16% kéntartalmú közvetlen lepárlású gázolajpárlat kénspecifikus kromatogramja (GC-FPD) [50]; C₁- metil csoport; C₂-, C₃- és C₄- alkil lánc(ok)ban rendre összesen 2, 3 és 4 szénatomot tartalmazó csoportok

Ma és munkatársai [54] egy közel-keleti kőolajból közvetlen lepárlással nyert gázolaj kénvegyület-összetételét vizsgálták GC-FPD módszerrel. A vizsgált párlat forrásponttartománya 232-350°C, míg összes kéntartalma 7060 mg/kg volt. Az 1.3. táblázatban összefoglaltam az egyes, azonosított vegyületcsoportok mennyiségi hozzájárulását a párlat kéntartalmához, az egyes vegyületcsoportokban azonosított izomerek számát és az egyes vegyületcsoportok százalékos megoszlását az összes azonosított kénvegyületre vonatkoztatva.

1.3. Táblázat
Egy gázolaj jellemző kénvegyületei és azok megoszlása[54]

Vegyület-típus	Izomerek száma	Hozzájárulás az alapanyag kéntartalmához, mg/kg	Részarány az azonosított vegyületeken belül, %
M-BT	1	11	0,2
C ₂ -BT	5	305	5,9
C ₃ -BT	5	539	10,4
C ₄ -BT	11	707	13,6
C ₅ -BT	4	366	7,1
C ₆ -BT	6	374	7,2
C ₇ -BT	2	158	3,0
DBT	-	169	3,3
M-DBT, ezen belül a 4 M-DBT	4	544 209	10,5 4
C ₂ -DBT ezen belül a 4,6 DM-DBT	7	830 146	16 2,8
C ₃ -DBT	7	669	12,9
C ₄ -DBT	6	384	7,4
C ₅ -DBT	2	127	2,4
Összes azonosított	65	5184	100

M-BT: metil-benzotiofén, DBT: dibenzotiofén, M-DBT: metil-dibenzotiofén, DM-DBT: dimetil-dibenzotiofén

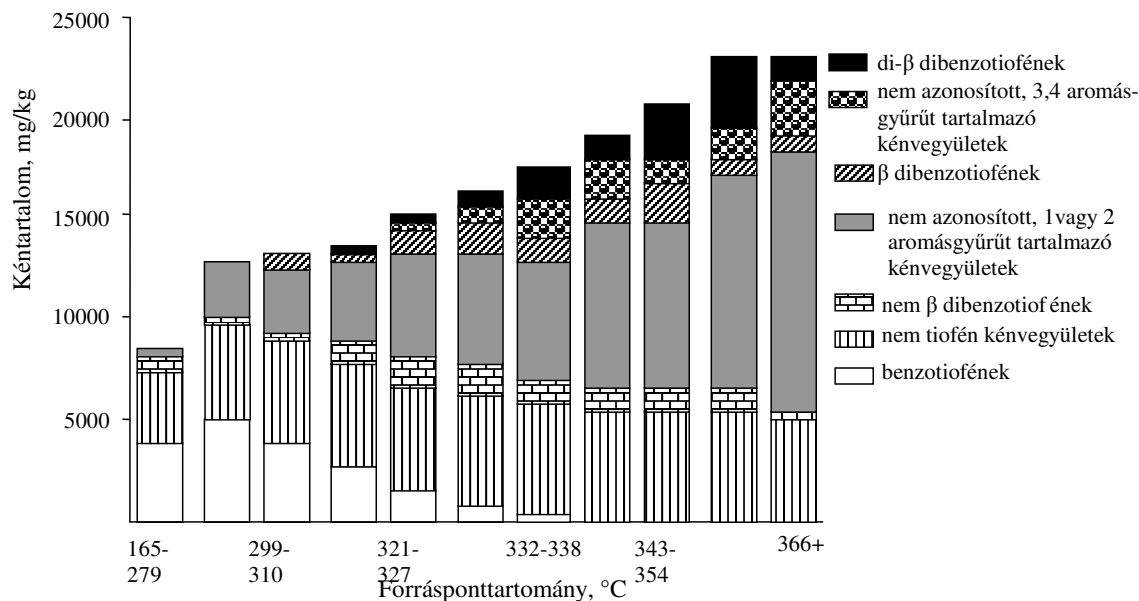
A táblázat adataiból látható, hogy a kénvegyületek több mint 70%-át sikerült azonosítani, amely 65 kénvegyületet jelent. Ezek két nagy csoportba sorolhatók: alkil-benzotiofének és alkil-dibenzotiofének, amelyek részaránya csak 5 abszolút százalékkal tér el a vizsgált

párlatban (47,5%, illetve 52,5%). Az alkil- benzotioféneken belül legnagyobb mennyiségben az oldallánc(ok)ban összesen 3, illetve 4 szénatomot tartalmazó vegyületek voltak jelen, míg az alkil-dibenzotioféneken belül a metil-származékok és az oldallánc(ok)ban 2 szénatomot tartalmazó vegyületek. A táblázatból látható továbbá az is, hogy a legnehezebben átalakítható 4-metil-, illetve 4,6-dimetil-dibenzotiofének jelentős mennyiségben járulnak hozzá az összes kéntartalomhoz, így ezen vegyületek nagymértékű eltávolítását is el kell végezni a nagyon kis kéntartalmú (50 mg/kg, illetve 10 mg/kg) termékek előállításához.

Andari és munkatársai [55] kuvaiti kőolajból közvetlen lepárlással előállított 190-342°C forrásponttartományú gázolaj kénvegyület-összetételét vizsgálták GC-SCD módszerrel. Ennek eredményei hasonlóak voltak az előző esetéhez, azaz a vizsgált gázolaj kéntartalmát főleg az alkil-benzotiofének és alkil-dibenzotiofének adták. A 90 azonosított kénvegyület közül 60 benzotiofén- és 30 dibenzotiofén-származék volt. Az összes kéntartalomhoz a benzotiofének hozzájárulása 9060 mg/kg volt, amely az azonosított kénvegyületek 69%-a, míg a dibenzotioféneké 4020 mg/kg volt, amely 31%-nak felelt meg. A benzotiofének nagyobb mennyisége valószínűleg a kisebb kezdő forráspontnak köszönhető. A legnehezebben átalakítható kénvegyületek közül a 4-metil-dibenzotiofén hozzájárulása a kéntartalomhoz 476 mg/kg, míg a 4,6-dimetil-dibenzotioféné 263 mg/kg volt. Látható, hogy a közel azonos végforráspont ellenére ez utóbbi gázolaj esetén a nehezen kénteleníthető vegyületek mennyisége jóval nagyobb volt. Ezért, mint már az előzőekben említettem, a kőolaj származási helye döntő mértékben befolyásolja a kénvegyületek mennyiségét és összetételét.

Felmerülhet a kérdés, hogy a nehezen kénteleníthető vegyületek a teljes gázolaj forrásponttartományán belül melyik szűkebb forrásponttartományú részben koncentrálnak, és esetleg e frakciók eltávolítása lehetséges-e. Erre vonatkozólag az 1.2. ábrán egy „Arab Medium” kőolajból közvetlen lepárlással előállított 165-380°C forrásponttartományú gázolajpárlat szűkebb forrásponttartományra bontott termékeinek kénvegyület eloszlása látható [56]. Ez jól szemlélteti, hogy a forrásponttartomány növekedésével az egyes frakciók kéntartalma monoton növekszik. A szűk frakciókban a heterociklusos kénvegyületek forráspontjuk szerint oszlanak meg. A nem tiofén jellegű kénvegyületek mennyisége az egyes frakciókban csaknem állandó, míg az alkil-szubsztituált benzotiofének a 300°C-nál kisebb forrásponttartományú frakciókban koncentrálnak, mennyiségük a 280-290°C forrásponttartományban a legnagyobb, majd a forráspont emelkedésével folyamatosan csökken. A kétgyűrűs heterociklusos kénvegyületek mennyisége a 280-290°C forrásponttartománytól kezdődően folyamatosan növekszik. Ezen belül a legnehezebben

kénteleníthető di- β -dibenzotiofének mennyisége a 343-366°C közötti forrásponttartományú frakciókban éri el a maximumát. Más vizsgálatok szerint azonban [57, 58] ez a koncentráció-maximum alacsonyabb hőmérséklettartományban van: 310-330°C-, illetve 320-340°C-nál.



1.2. Ábra
Közvetlen lepárlású középdesztillátum frakcióinak kénvegyület-eloszlása (Összes kéntartalom: 0,62%) [56]

Ha ezen értékeket összevetjük az 1.1. táblázatban feltüntetett, desztillációs jellemzőkre vonatkozó előírással, amely szerint a desztillációs görbe 95 ftf%-hoz tartozó hőmérséklet legfeljebb 360°C lehet, akkor látható, hogy a legnehezebben kénteleníthető vegyületek mennyiségének maximuma ennél alacsonyabb forrásponttartományban található. Ezért a nagyon kis kéntartalmú termékek előállításához e kénvegyület-típus eltávolítását is el kell végezni. Tehát jelentős termékveszteség nélkül, csak a forrásponttartomány változtatásával - végforráspont csökkentés, adott forrásponttartomány elhagyása - a legnehezebben átalakítható kénvegyületek eltávolítása nem oldható meg.

1.3. A hidrogénező heteroatom-eltávolítás katalizátorai

A katalitikus folyamatok sikerességét alapvetően befolyásolja a megfelelő katalizátor kiválasztása. Az átmenetifém-szulfidok egyedülálló katalizátorai a hidrogénező heteroatom-eltávolító reakcióknak. A VIII. csoport fémszulfidjainak igen nagy aktivitása a szerves szulfidok kéntelenítésére jól ismert [45]. A nemesfém-szulfidok (Ru, Os, Ir, Re) nagy ára miatt azonban az iparban főleg a kobalttal vagy nikkellel promoveált, szulfidált molibdén- vagy volframkatalizátorokat alkalmazzák a különböző alapanyagok kéntelenítésére [45, 46]. Ezen fémek kombinációi más-más reakció esetén kedvezőek; a Co-Mo katalizátorok elsősorban kéntelenítésre, a Ni-Mo katalizátorokat nagyobb hidrogénező aktivitásuk miatt nitrogéneltávolításra, aromástelítésre és mély kéntelenítésre, míg a Ni-W kombinációt általában hidrokrakkolás esetén lehet előnyösen alkalmazni [59, 60].

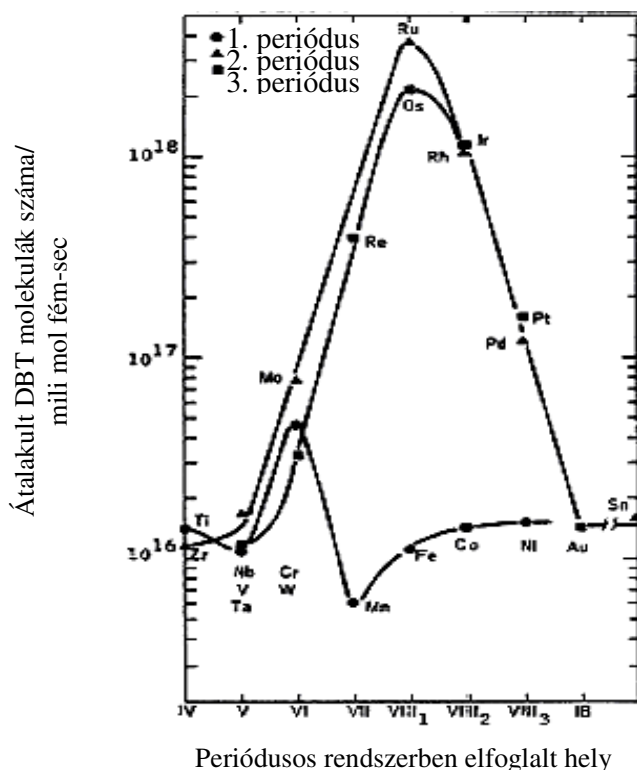
Az elmúlt évtizedekben igen intenzív kutató-fejlesztő tevékenység folyt, illetve napjainkban is folyik annak kiderítésére, hogy milyen kapcsolat van a katalizátorok szerkezete, illetve azok heteroatom-eltávolító aktivitása között. Az összetétel és hatékonyság közti összefüggést vizsgálta többek között Pecorano és Chianelli [61]. Ennek során számos fémszulfid katalitikus aktivitását vizsgálták 350°C-on és 400°C-on dibenzotiofén próbamolekulát alkalmazva. A vizsgált fémszulfidok katalitikus aktivitását a fém periódusos rendszerben elfoglalt helyének függvényében ábrázolva egy jellegzetes „vulkán” görbét kaptak (1.3. ábra). Az ábra jól mutatja, hogy a 2. és 3. periódusban lévő fémek jól közelítik a görbét, míg az 1. periódusban lévők nem. A 400°C-on nyert aktivitási sorrend:

2. periódus: $\text{RuS}_2 > \text{RhS}_3 > \text{PdS} > \text{MoS}_2 > \text{NbS}_2 > \text{ZrS}_2$

3. periódus: $\text{OsS}_x > \text{IrS}_x > \text{ReS}_2 > \text{PtS} > \text{WS}_2 > \text{TaS}_2$

Azon feltételezésből kiindulva [62], hogy a szulfidok képződéshője valószínűleg arányos a kén adszorpcióshőjével a katalizátoron, a fémszulfid képződési entalpiájából a fém-kén kötéserősségre következtettek. Nagy aktivitást abban az esetben tapasztaltak, mikor a szerves szubsztrátum közepes adszorpcióshővel kötődik, azaz a fém-szulfid képződéshője közepes nagyságú. A legnagyobb kéntelenítő aktivitást a 120-230 kJ/mol közti értékek esetén figyelték meg. A vizsgálat eredményei megfeleltek az ún. Sabatier elvnek, azaz a túl nagy adszorpcióshő „mérgezheti” a katalizátor aktív helyeit, míg a túl kicsi adszorpcióshő esetén a szén-kén közti kötés nem gyengül meg olyan mértékben, ami a reakció végbemeneteléhez szükséges. Ez az elmélet megfelel annak az elképzelésnek is, hogy a kéntelenítés során az

aktív helyek a fém-szulfid rácsban keletkező anion vakanciák vagy koordinációsan telítetlen fémes helyek (coordinatively unsaturated sites, CUS) [63].



1.3. Ábra

Az átmeneti fémek kéneltávolító hatékonysága a periódusos rendszerben elfoglalt hely függvényében [61]

Az „optimális képződéshő” alapuló modellt H. Topsoe és munkatársai [64] megkérdőjelezték, mivel például a MnS képződéshője, amely 214 kJ/mol, a kedvező tartományba esik, de kéntelenítő aktivitása ezzel szemben a legkisebb (lásd 1.3. ábra). E kutatócsoport is kidolgozta a saját modelljét a periódusos rendszerben elfoglalt hely szerinti változásra. Eszerint a kéntelenítő aktivitás és a fém-szulfidban számított fém-kén kötési energia között található szoros összefüggés [65, 66], amely azt mutatta, hogy azon rendszerek kéntelenítő aktivitása a legnagyobb, ahol a legkisebb a kötési energia. Így ez a modell is alátámasztja azt az elfogadott nézetet, hogy a teljesen koordinált szulfidkatalizátorok nem képesek a kéntartalmú vegyületeket adszorbeálni, és így nem koordinált helyeket vagy kén-vakanciákat kell létrehozni a katalitikus aktivitás érdekében. A katalitikus aktivitást befolyásoló tényezők közül valószínűleg a kén-vakanciák száma a kulcsparaméter. A kén-vakancia kialakulásának valószínűségét első sorban a fém-kén kötés erőssége határozza meg.

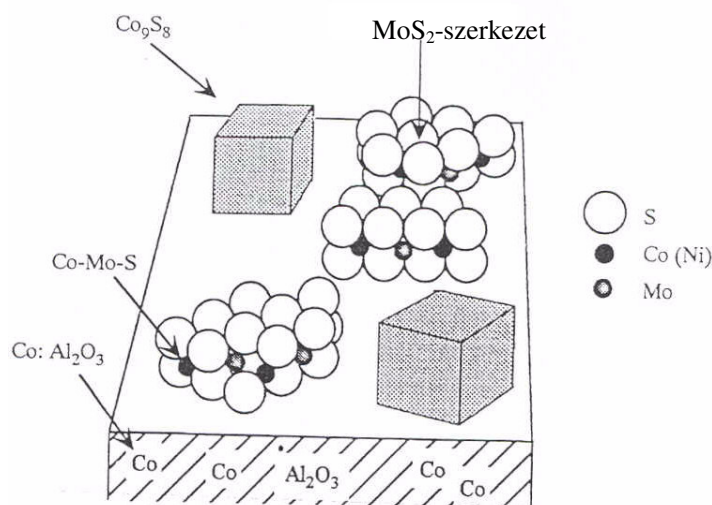
Tehát minél kisebb a kén-fém kötés erőssége, annál könnyebb a kénatomok eltávolítása a rácsból [65].

Az utóbbi években a számítástechnika fejlődése révén a kötési energiák kiszámítása sokkal gyorsabban és pontosabban elvégezhető az ún. „density functional theory” (DFT) alkalmazásával. A DFT elmélet a kohéziós energiát használja, amely a vegyület atomizálásához szükséges energiával arányos. A kohéziós energia alapján meghatározott kötéserősség (130 kJ/mol) a kérdéses vegyületeknél, mint pl. a MnS esetén, jelentősen eltér a termodinamikai alapon számított képződéshőtől (214 kJ/mol). Ezért ennek alapján az MnS már nem a kedvező tartományban van [66]. A DFT vizsgálatok eredményeivel a „vulkán” görbe szerinti változás jól magyarázható; a nem promoteált átmenetifém-szulfidok esetén, az optimális aktivitás eléréséhez „közepes erősségű” kölcsönhatás kialakulása szükséges a reaktánsok és a katalitikusan aktív helyek között.

A nem promoteált átmenetifém-szulfidok közül a molibdén-szulfidot alkalmazták, illetve alkalmazzák a legelterjedtebben. A MoS₂ réteges hexagonális szerkezetben kristályosodik, amelyben a Mo és a S rétegek szorosan egymásra lapoltak, a Mo hatos koordinációjú trigonális prizmában helyezkedik el. Az egyes rétegek van der Waals-erőkkel kötődnek egymáshoz. A nem promoteált MoS₂ esetén a katalizátor szerkezet és kéntelenítő aktivitás közötti összefüggést az ún. rim-edge modellel magyarázzák [68, 69]. E szerint a MoS₂ kristályban a „rim” helyeken játszódik le a kénvegyületek hidrogénezése, illetve hidrogenolízise, míg az „edge” helyeken csak hidrogenolízis megy végbe. Az alaprétegek („basal”) pedig a kéntelenítő reakciók szempontjából inerteek.

A nem promoteált molibdén-szulfid katalizátorok ipari jelentősége azonban csekély. A különböző kőolajpárlatok kéntelenítésére csaknem kizárólag kobalttal vagy nikkellel promoteált molibdén-szulfid katalizátorokat alkalmaznak. A promotor hatására a kéntelenítés reakciósebességi állandója akár 25-szörösére is megnőhet. A promotor atom katalizátorszerkezetben történő elhelyezkedésére számos modellt dolgoztak ki. Például: interkalációs (vagy beépülési) modell [70], pseudo-interkalációs modell [70], kontakt szinergizmus modell [71], Co(Ni)-Mo-S fázis képződése [72].

Ezek közül napjainkban a legelfogadottabb a Co(Ni)-Mo-S fázis kialakulását leíró modell, amelyet H. Topsoe és munkatársai dolgoztak ki [72]. Az „in situ” Mössbauer emissziós spektroszkópiával végzett vizsgálatok azt mutatták, hogy a promotorként alkalmazott Co-atomok az alumínium-oxid hordozós molibdén-szulfid katalizátorokon az 1.4. ábrán bemutatott formákban vannak jelen [73].



1.4. Ábra
A CoMo/Al₂O₃ katalizátor felületi szerkezete [73]

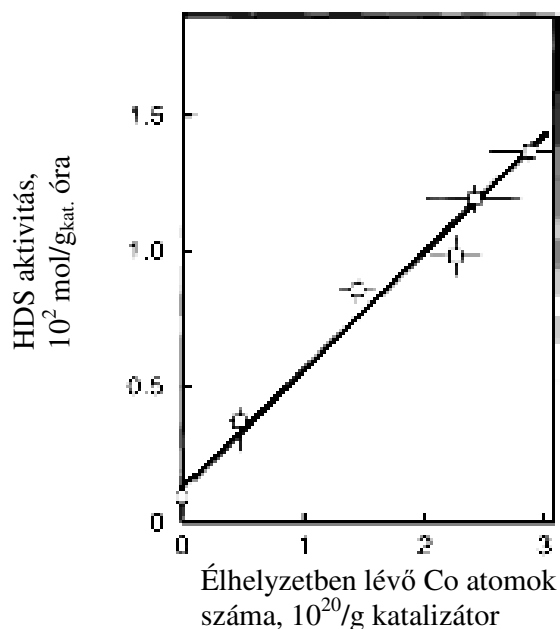
- Az alumínium-oxid hordozó felső rétegében lévő Co atomok aránya viszonylag kicsi. Az alumínium-oxidba beépülő Co mennyisége nagymértékben függ a kalcinálás hőmérsékletétől; annak nagy értéke kedvez a Co-atomok diffúziójának az alumínium-oxid fázisba.
- A Co-atomok másik része a termodinamikailag stabilis Co₉S₈ fázisban van jelen. Ennek mennyisége függ a katalizátor előállítási paramétereitől, úgymint a Co mennyiségétől, az impregnálás sorrendjétől és a szulfidálás körülményeitől.
- A Co-atomok harmadik része a molibdén-szulfid kristályszerkezetéhez kapcsolódva helyezkedik el, úgynevezett Co-Mo-S fázist alkotva.

Mind a Co₉S₈, mind a Co-Mo-S szerkezet kénytelenítő katalitikus aktivitással rendelkezik, az utóbbié azonban lényegesen nagyobb [73].

A Co-Mo-S fázis építőkövei a MoS₂-szerű domének, amelyek a réteges MoS₂ szerkezet élein Co-atomokat tartalmaznak. Számos katalizátor esetén közvetlen összefüggést állapítottak meg a katalitikus aktivitás és az élhelyzetben levő promotoratomok száma között, amely kiindulópontja lehet az új katalizátorok fejlesztésének (1.5. ábra).

A Co-Mo-S fázis két típusát különböztetik meg [74, 75]. Az ún. „Type I” szerkezet akkor jön létre, ha a MoS₂ közelítőleg monoréteget képez az alumínium-oxid felületén, ekkor a Co-Mo-S fázis erős kölcsönhatásba lép a hordozóval Mo-O-Al kötésekén keresztül. A „Type II” szerkezet akkor jön létre, ha a MoS₂ nem monoréteget, hanem vastagabb „háromdimenziós”

réteget alkot. Ekkor a Co-Mo-S fázis és a hordozó között igen gyenge lesz a kölcsönhatás. A katalitikus aktivitás szempontjából a „Type II” szerkezet előnyösebb.



1.5. Ábra

Az élhelyzetben lévő Co atomok száma és a HDS aktivitás közti összefüggés [65]

A promotor mennyiségének növelésével az aktivitás először nő, de egy adott érték felett a növekedés csekély vagy egyáltalán nem érzékelhető. A promotorok mennyisége általában 0,3-1,0 mol promotor/mol molibdén között a legelőnyösebb [76]. A katalitikus ciklus részletei és a promotoratom szerepe azonban még máig sem tisztázott teljes mértékben.

Az aktív katalizátorfázis mellett igen fontos a hordozók vizsgálata is, mivel azok tulajdonságai jelentős mértékben befolyásolhatják a katalitikus aktivitást.

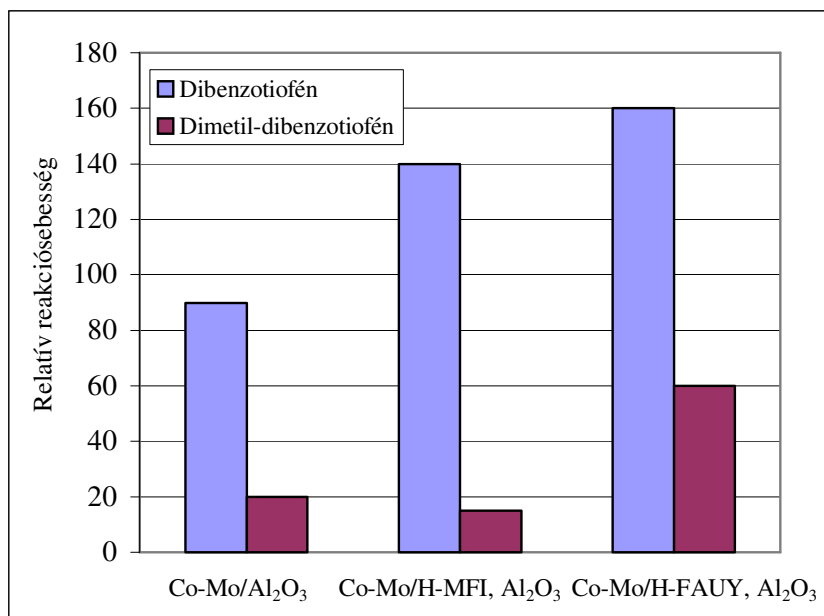
Alumínium-oxid: a leggyakrabban alkalmazott katalizátorhordozó a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Elterjedt alkalmazásának oka, hogy viszonylag nagy a felülete ($150\text{-}250 \text{ m}^2/\text{g}$) és a mechanikai stabilitása; nem mellékes az sem, hogy a többi hordozóhoz viszonyítva olcsó. A katalizátor előállítás szempontjából nagyon előnyös, hogy a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ reakciója ammónium-heptamolibdátal MoO_3 monoréteg kialakulását teszi lehetővé a katalizátor felületén. A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fizikai stabilitása lehetővé teszi, hogy a katalizátor regenerálható oxidálással, majd azt követő szulfidálással.

Aktívszén [77-80]: az aktívszén hordozóra felvitt Co-Mo, Ni-Mo katalizátor rendszerek a kéntelenítés szempontjából általában aktívabbak, mint a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hordozó esetén. Ennek lehetséges magyarázata, hogy az aktívszén hordozó és a szulfidfázis között gyengébb a kölcsönhatás, így az átmeneti fémek szulfidjainak kialakulása könnyebben végbemehet az előszulfidáló lépésben, amely erősebb kölcsönhatást eredményez a Co vagy Ni-promotor és a Mo között. Ennek az erősebb szinergetikus kölcsönhatásnak eredménye a nagyobb kéntelenítő aktivitás. Az aktívszén hordozó hátránya, hogy nagy a mikroporozitása, a nagyobb molekulák ezen pórusokba nem képesek bediffundálni, így az aktív fémek azon része, amely ezekben a mikropórusokban helyezkedik el, az átalakulást nem katalizálja. A mezopórusos aktívszénnek viszont kicsi a szilárdsága, kicsi a halmazsűrűsége és a felülete. Ezen okok miatt az aktívszén hordozó iparilag nem terjedt el.

Egyéb fémoxidok [81-84]: a titán-dioxid más oxidokkal képzett biner és terner elegyeit pl. $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ és $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ széles körben vizsgálták Co-Mo vagy Ni-Mo katalizátorok hordozójaként. Ezek a katalizátorok nagyobb nitrogéneltávolító, hidrogénező és - különösen a nehezebb gázolajpárlatok esetén - nagyobb kéntelenítő aktivitást mutattak. Ennek alapvető oka lehet, hogy pl. a $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ rendszer esetén megnövekedett a felületi Brönsted-savas helyek koncentrációja, amely kedvez az aromásgyűrű hidrogénezésén keresztül történő kéntelenítő reakciók lejárásának. Az Y_2O_3 -dal stabilizált ZrO_2 hordozó alkalmazását is vizsgálták [85, 86], és főleg a nagyobb hidrogénező aktivitást igénylő reakciók esetén találták előnyösebbnek, mint a hagyományos Ni-Mo/ Al_2O_3 katalizátort.

Zeolitok [87-91]: a heteroatom-eltávolítás szempontjából a zeolitok potenciális hordozónak tekinthetők, mivel számos előnyös tulajdonságuk van; pl. nagy felület, alakszelektivitás, sav-bázis tulajdonságok, nagy termikus stabilitás. Az átmenetifém-tartalmú zeolitok előállíthatók pl. impregnálással, ioncserével, gőzfázisú adszorpcióval, szilárd-szilárd reakcióval stb. A zeolitok hordozóként történő alkalmazásának kulcskérdése, hogy a savas tulajdonságukból eredő hátrányaikat (gyors felületi kokszképződés, bázikus nitrogénvegyületek okozta mérgezés) hogyan lehet kiküszöbölni. A heteroatom-eltávolítás során legelterjedtebben a FAU Y, az ultrastabil FAU Y (USY) és az MFI zeolitokat alkalmazzák. A zeolitok és a hagyományos kéntelenítő katalizátorhordozók kombinációja nagyon ígéretes eredményeket szolgáltatott (1.6. ábra). Ezek a katalizátorrendszerek mind az összes kéntartalom, de különösen a sztérikusan gátolt dialkil-dibenzotiofének kéntelenítése esetén voltak nagyobb aktivitásúak.

A képződött termékelegy összetétele jelentős mértékben eltér az Al_2O_3 hordozó esetén kapott termékekétől. A zeolit hordozó esetén főleg a dibenzotiofén gyűrű krakkolásából származó termékek dominálnak.



1.6. Ábra

Zeolitok alkalmazásának hatása a dibenzotiofén és dimetil-dibenzotiofén kéntelenítés reakciósebességére [92]

A savas és a hidrogénező helyek arányát a zeolitra vitt fémek mennyiségével lehet szabályozni. A kísérleti eredmények azt mutatták, hogy létezik egy optimális arány a két katalitikusan aktív hely között.

A Mo-bázisú katalizátoroknak a mély kéntelenítésre való alkalmazhatóságának vizsgálatára az utóbbi években intenzív kutató-fejlesztő tevékenységet folytattak. A teljesség igénye nélkül néhány vizsgált lehetőség [56, 93-99]:

- új típusú aluminium-oxid hordozó kifejlesztése,
- speciális promotor impregnálási technológiával a fémoxidok egyenletes eloszlása a hordozón,
- katalizátorok adalékolása, pl. P, F, B_2O_3 ,
- katalizátor előállítása során új eljárások alkalmazása, pl. szől-gél eljárás, szilárd/szilárd nedvesítés, homogén oldatból történő lecsapás.

Az átmenetifém-szulfid katalizátorok kéntelenítő aktivitásának növelésére a legutóbbi évtizedben a foszfor alkalmazása került előtérbe. A foszfor alkalmazását a NiMo katalizátorok

esetén előnyösebbnek találták, mint a CoMo esetén [97]. A foszfor hatását vizsgálták Kwak és munkatársai [94] CoMo/Al₂O₃ katalizátoron a DBT és 4,6 DM-DBT kéntelenítésére, a vizsgálatok eredményeként két katalizátormódosító hatást tapasztaltak. Az egyik hatás a fémdiszperzió növekedése, míg a másik a Brönsted-savasság növekedése volt. Ezek hatása külön-külön is, de főleg együttesen a katalizátor kéntelenítő aktivitásának növekedéséhez vezetett. A foszfor hatását vizsgálta NiMo/Al₂O₃ katalizátor kéntelenítő aktivitására Chadwick és munkatársai [95]; azt tapasztalták, hogy a katalizátor kéntelenítő aktivitása kb. 1% foszfor-tartalomig növekedett, e feletti foszfortartalom esetén pedig csökkent. A foszfor katalitikus aktivitást növelő hatását annak tulajdonították, hogy elősegíti olyan oxid prekursorok kialakulását, amelyek előnyösek a Ni-Mo-S aktív fázis kialakulás számára.

A nemesfémeket mint aktív heteroatom eltávolító katalizátorokat széles körben vizsgálták [104-109]. A legnagyobb jelentőséget a ruténium-szulfidnak tulajdonítják, amelyet hordozó nélkül, illetve hordozón is vizsgáltak [110, 111]. A nagy felületű hordozó – Al₂O₃, Al₂O₃/SiO₂, zeolit – alkalmazása megnöveli a ruténium atomra vonatkoztatott katalitikus aktivitást. A hagyományos katalizátorokhoz hasonlóan kisebb kéntelenítő aktivitásúak. Ennek oka lehet a nem teljes szulfidálás és az, hogy az Al₂O₃ hordozóra felvitt RuS₂ hidrogénatmoszférában nem stabil. A ruténiumon kívül a hordozóra felvitt rénum-, ozmium-, ródium-, irídium-, palládium- és platina-katalizátorok vizsgálata azt mutatta, hogy ezen katalizátorok elsősorban a nitrogéneltávolító reakciók során alkalmazhatók hatékonyan.

A két nemesfémet tartalmazó katalizátorok közül elsősorban a Pt-Pd rendszereket vizsgálták [112-115]. A kénmérgezéssel szembeni nagyobb ellenállás érdekében ezeket a fémeket savas jellegű hordozóra viszik fel, amely lehet valamely zeolit vagy amorf szilícium-dioxid-alumínium-oxid (ASA). A kéntűrés lehetséges okaira számos elmélet született, amelyek a következők:

- a zeolit Lewis- és Brönsted-savas helyei, mint elektronakceptor centrumok csökkentik a zeolitra felvitt fémek elektronsűrűségét, és ezáltal gyengítik az elektronakceptor kénatom és az elektrondonor fém közötti kötéserősséget;
- az előzőleg említett okok mellett nem zárható ki az sem, hogy a zeolithordozó megakadályozza a Pt-Pd részecskék agglomerizálódását, mert a kén hatására kialakuló Pd-PdS és Pt-PtS eutektikumok olvadáspontja lényegesen kisebb, mint a fémeké ezért e rendszerek mobilitása nagyobb, így könnyebben alakulhatnak ki nagyobb agglomerátumok, azonban a zeolitok savas helyei, mint egy „kémiai horgony”, megakadályozzák a részecskék vándorlását és agglomerizációját.

A nemesfém katalizátorok az alapanyag kéntartalmának csökkentését igénylik legalább kb. 200 mg/kg értékre, így elsősorban kétlépéses eljárások második lépésének reaktorában alkalmazhatók előnyösen, ahol a kéntelenítésen túl az aromás szénhidrogének részbeni telítése is lejátszódik. Mivel a gépjárművek kipufogógáz-kezelő rendszerébe épített hatékony részecske-szűrő és -leégető rendszerek egyre jobban elterjedő alkalmazása miatt jelenleg a dízelgázolajok aromástartalmában további szigorítások nem várhatók, így a Pt-Pd/hordozó katalizátorok heteroatom-eltávolításban betöltött szerepe az utóbbi időkben csökkent.

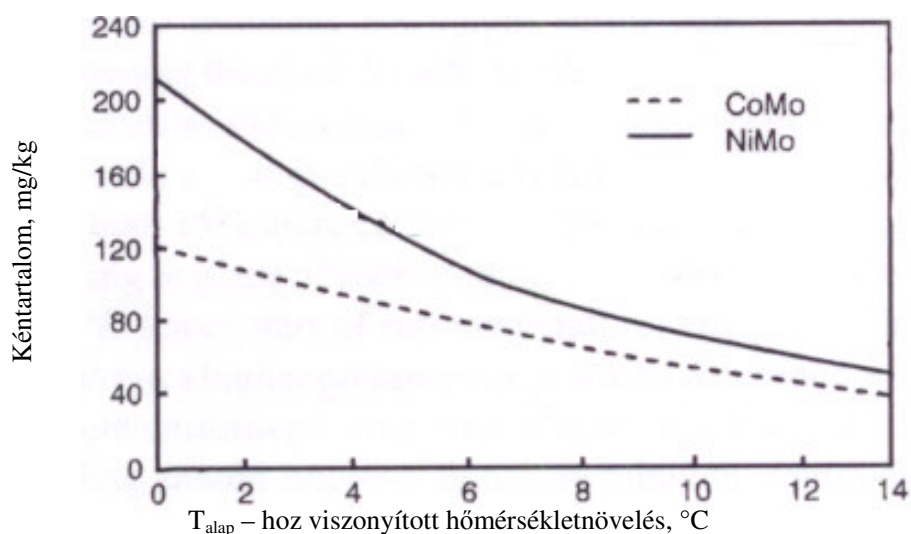
A jelenlegi termék előírások ismeretében úgy tűnik, hogy a Co-Mo, illetve Ni-Mo katalizátorok fogják képviselni hosszabb távon is a vezető helyet a heteroatom eltávolító katalizátorok között. A jelenleg alkalmazott katalizátorok aktivitása kb. 3,5-szer nagyobb az 1980-as évek közepén alkalmazott katalizátorok aktivitásánál (lásd melléklet M1. ábra) [56, 65]. Néhány ezek közül:

- Akzo Nobel Catalyst KF 757 Co-Mo bázisú katalizátor és KF 848 Ni-Mo bázisú katalizátor, amelyek az ún. Super Type II Active Reaction Site (STARS) technológiával készültek. Ezen katalizátoroknál megnövelték a katalizátor aktív helyenkénti aktivitását, amit egyrészt a speciális promotor-impregnálási technológiával értek el, amellyel nagy és egyenletes lett a fém diszperzitása, másrészt újfajta alumíniumoxid-hordozó alkalmazása biztosított [56, 75, 116].
- Haldor Topsoe TK 573 új fejlesztésű, nagy aktivitású Ni-Mo alapú katalizátor és TK 574 új fejlesztésű nagy aktivitású Co-Mo alapú katalizátor [117, 118].

A Ni-Mo és Co-Mo katalizátorok közötti választást befolyásoló tényezők:

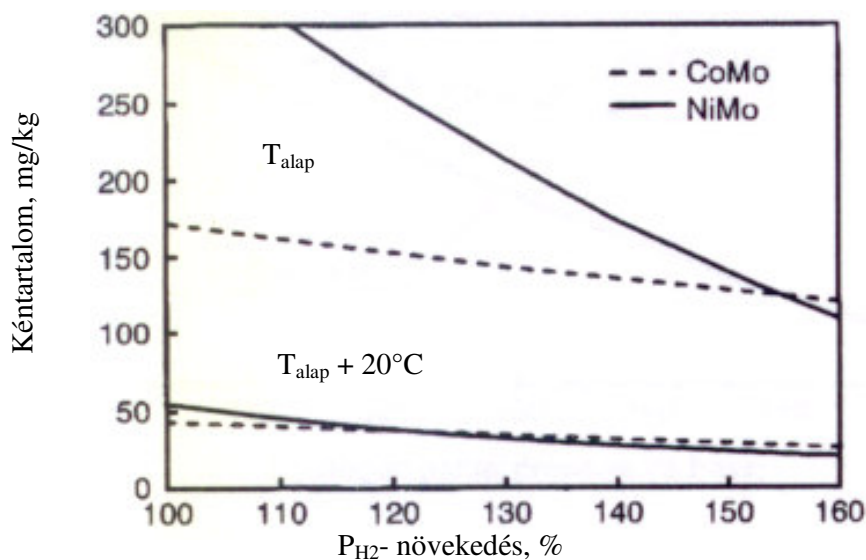
- Alapanyag-összetétel: a Ni-Mo katalizátorokon a kéntelenítés elsősorban az aromás rendszer részleges hidrogénezésén keresztül történik, amelyet bizonyos vegyületek, pl. a bázikus nitrogénvegyületek, többgyűrűs aromások gátolnak. Ezért olyan alapanyagok esetén, amelyek nagyobb mennyiségben tartalmaznak ilyen vegyületeket, elsősorban a Co-Mo típusú katalizátorok alkalmazása ajánlott. Egy 25% LCO és 75% SRGO elegyével 30 bar hidrogénnyomáson végzett kéntelenítési kísérlet eredményét szemlélteti az 1.7. ábra [56]. Jól látható, hogy a Co-Mo katalizátor kéntelenítési aktivitása nagyobb, mint a Ni-Mo katalizátoré, még megnövelt hőmérséklet esetén is. Ennek oka, hogy a LCO-ban nagy mennyiségben jelenlévő heterociklusos és többgyűrűs aromás vegyületek csökkentik a Ni-Mo katalizátor aktivitását.

- Műveleti paraméterek: a Co-Mo katalizátorok elsősorban kisebb hidrogén parciális nyomás (<40 bar) és kisebb hőmérséklet alkalmazása esetén nagyobb aktivitásúak, mint a Ni-Mo katalizátorok. A hidrogén parciális nyomásának növelésével a két katalizátortípus közötti aktivitáskülönbség eltűnik, és nagyobb hidrogénnyomás esetén a Ni-Mo katalizátor aktivitása a nagyobb. Ezt szemlélteti az 1.8. ábra is.



1.7. Ábra

A kéntelenítés hatékonyságának változása a hőmérséklet függvényében
(alapanyag: 25% LCO és 75 % SRGO, kéntartalom 1,52 %)



1.8. Ábra

A hidrogén parciális nyomásának hatása a termék kéntartalmára
(alapanyag: 25% LCO és 75 % SRGO, kéntartalom 1,52 %)

A CoMo/Al₂O₃ katalizátorok kéntelenítő aktivitásának növelésére egy további lehetőség a Ni-lel történő promoteálás. Az így előállított háromfémű katalizátorok CoMo(Ni) kéntelenítő aktivitása nagyobb, mint a CoMo típusé, főleg a sztérikusan gátolt dibenzotiofének átalakítására. A CoMo(Ni) katalizátorok esetén kb. 5°C-kal kisebb reaktorhőmérséklet volt szükséges ugyanazon termékminőség előállítására [pl. 166-171], mint CoMo esetén, továbbá ezt a megnövelt aktivitást kis hidrogénfogyás-növekedéssel (kb. 5%) tudták elérni. Ezért a háromfémű katalizátor alkalmazása ott előnyös, ahol a cél a mély kéntávoltítás megvalósítása kis hidrogénfogyás mellett.

A mély kéntelenítés megvalósításának egy további lehetséges útja az osztott katalizátorágy alkalmazása, az egyes rétegekben eltérő jellegű katalizátorokkal. Ennek során a következő rétegeket alakítják ki [pl. 166-178]: a felső katalizátorréteg, amely az ún. szűrőréteg, az alapanyagban lévő szilárd szennyezések, illetve fémionok megkötésére, továbbá az alapanyag olefintartalmának hidrogénezésére szolgál. A következő szegmensben CoMo katalizátort helyeznek el, amelyen az alapanyagban lévő könnyen kénteleníthető kénvegyületek átalakulása játszódik le minimális hidrogénfogyás mellett. A CoMo katalizátoron nehezen átalakítható, sztérikusan gátolt heterociklusos kénvegyületek átalakítása a következő szegmensben elhelyezett NiMo katalizátoron játszódik le, főleg a hidrogénező reakcióúton. Ezen kialakítással csökkenteni lehet a hidrogénfogyást és növelni lehet a kéntelenítő hatékonyságot, továbbá az egyes katalizátorágyak közötti hideg hidrogéndús gáz bevezetésével jobb hőmérséklet-profil érhető el.

Természetesen a katalizátor végleges kiválasztása minden kétséget kizáróan csak a feldolgozandó alapanyaggal végzett nagylaboratóriumi és félüzemi katalitikus előkísérletek után lehetséges.

1.4. A hidrogénező kéntelenítés reakciói

A hidrogénező kéntelenítés elve a kéntartalmú vegyületek szén – kén kötésének hidrogén atmoszférában, katalizátoron végbemenő felhasítása a megfelelő szénhidrogén és kén-hidrogén keletkezése közben. Ezen fejezetben a kénvegyületek átalakításának vizsgálatát három alfejezetre osztottam. Az első alfejezetben az egyedi kénvegyületek modell reakciókban végzett átalakítását foglaltam össze. A második alfejezetben az ipari alapanyagok kéntelenítése során végbemenő kénvegyületátalakulás vizsgálatát tárgyalom, míg a harmadik

alfejezetben az ipari alapanyagok kéntelenítésének bruttó folyamatának jellemzésére végzett vizsgálatokat foglaltam össze.

1.4.1. A középpárlatokban előforduló kénvegyületekkel végzett kísérletek

A középpárlatokban előforduló legfontosabb kéntartalmú vegyületek, mint az már az 1.2. fejezetben látható volt, a tiolok, szulfidok, diszulfidok, benztiofének és dibenzotiofének. A mély kéntelenítés szempontjából a tiolok, szulfidok és diszulfidok eltávolítása nem okoz nehézséget. Az iparban alkalmazott kéntelenítési reakciókörülmények között a nem heterociklusos kénvegyületek reaktivitása egy nagyságrenddel nagyobb, mint a heterociklusos kénvegyületeké. Az előbbi vegyületek már enyhe műveleti paraméterek (250-300°C, 30-40 bar) mellett is könnyen eltávolíthatók [44-46, 119].

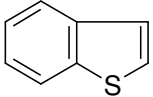
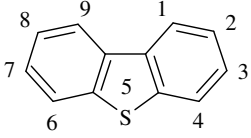
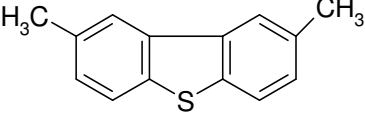
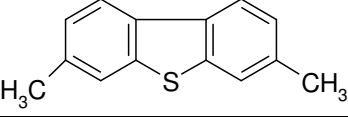
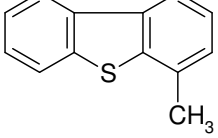
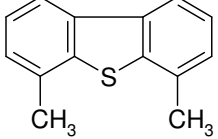
Az egyes kénvegyületek kéntelenítése során lejátszódó folyamatokat, főleg egyedi kénvegyületek különböző oldószerekben végzett heterogén katalitikus kéntelenítése során nyert eredmények alapján határozták meg [120, 121]. Mivel a benztiofén és dibenzotiofén alkil-származékainak előállítása viszonylag nehéz, ezért a vizsgálatok során elsősorban a metil-, illetve etil-származékokat alkalmazták.

A heterociklusos kénvegyületek reaktivitása függ a kénatom molekulán belüli környezetétől és a kénvegyület teljes szerkezetétől. A különböző tiofénhomológok tiofénre mint alapmolekulára vonatkoztatott relatív reaktivitását az 1.4. táblázatban foglaltam össze Nag és munkatársai, illetve Houalla és munkatársai kísérleti eredményei alapján [122, 123]. Az alapvegyületek reaktivitása a tiofén > benztiofén > dibenzotiofén sorrendben csökken, azaz a gyűrűszám növekedésével csökken a vegyület reaktivitása. Továbbá egy vegyületcsoporton belül a reaktivitás nagymértékben függ a szubsztituensek számától és elhelyezkedésétől. Például, míg a 2,8-dimetil-dibenzotiofén reaktivitása hasonló, mint a dibenzotioféné, addig a 3,7-dimetil-dibenzotioféné, de különösen a 4-metil-, illetve a 4,6-dimetil-dibenzotioféné lényegesen kisebb.

A következőkben részletesebben csak a dibenzotiofénekkel végzett vizsgálatokat tárgyalom. Ennek oka az, hogy a középpárlatokban tiofének eleve nincsenek jelen, míg a benztiofének átalakulása a mély kéntelenítés technológiai körülményei között könnyen végbemegy. A benztiofének kéntelenítésének vizsgálatára pl. van Parijs [124] és Kilanowski [125] végzett részletes kutató tevékenységet. Így a dibenzotiofének kénvegyületcsoportja az, amely alapvetően befolyásolja a középpárlatok kéntelenítésének eredményességét.

1.4. Táblázat

Az egyes jellemző kénvegyületek relatív reaktivitása CoMo/Al₂O₃ katalizátoron [122, 123]

Kénvegyület	Képlet	Relatív reaktivitás
Tiofén		1
Benzotiofén		0,6
Dibenzotiofén		0,05
2,8-dimetil-dibenzotiofén		0,05
3,7-dimetil-dibenzotiofén		0,025
4-metil-dibenzotiofén		0,0048
4,6-dimetil-dibenzotiofén		0,003

Az átmenetifém-szulfid katalizátorokon végzett dibenzotiofén kéntelenítési kísérletek során azt tapasztalták, hogy difenil és kisebb mennyiségben ciklohexil-benzol keletkezik [122, 123]. A ciklohexil-benzol elsősorban nem a difenil részleges hidrogéneződésével, hanem egy reaktív közbenső terméken keresztül képződik [126-128]. Houalla és munkatársai [129] által javasolt reakciósémát mutatja az 1.9. ábra. Ezen az egyes részfolyamatok CoMo/Al₂O₃ katalizátoron 300°C-on nyert sebességi állandóit is feltüntettem (mértékegység: dm³/g_{kat.} s). Az ábráról látható, hogy a dibenzotiofén átalakulása két párhuzamos reakcióúton megy végbe. Az egyik szerint a dibenzotiofénből a kénatom eltávolítása közvetlenül játszódik le (hidrogenolízis), míg a másik reakcióúton a dibenzotiofén először egy hidrogénezett

közttermékké (tetrahydro-dibenzotiofén) alakul, és e közttermékből történik meg a kénatom kihasadása.

A javasolt mechanizmus szerint a dibenzotiofén átalakulása a legkevesebb hidrogént felhasználó úton megy végbe, és a ciklohexil-benzol és a difenil hidrogéneződése kismértékű. A két reakcióút egymáshoz viszonyított arányát a keletkező termékekben lévő difenil és ciklohexil-benzol mennyiségének arányából lehet megítélni. E két komponens egymáshoz viszonyította arányát a reakciókörülmények (pl. nyomás, hőmérséklet, oldószer, kén-hidrogén parciális nyomása) és az alkalmazott katalizátor típusa nagymértékben befolyásolják. Ezért a szakirodalomban egymástól jelentősen eltérő adatok jelentek meg erre vonatkozólag, ezek közül a teljesség igénye nélkül néhányat az 1.5. táblázatban foglaltam össze [76, 130-133].

1.5. Táblázat

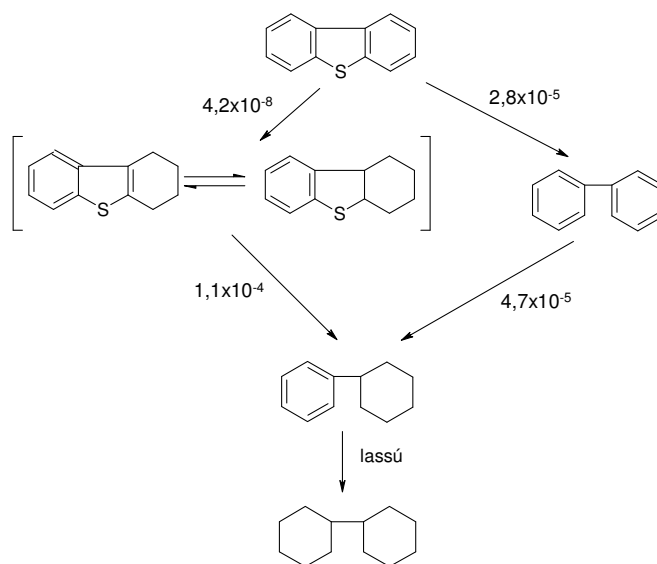
A közvetlen kéntelenítés és a hidrogénező úton végbemenő kéntelenítés aránya

CHB/BP	Hőmérséklet, °C	Nyomás, MPa	Oldószer	Katalizátor	H ₂ S tartalom	Irodalom
0,12	360	5,4	30% n-C ₁₀ , 70% n-C ₁₈	Co(4,3%) Mo(17,5%) /Al ₂ O ₃	-	[130]
0,27	360	5,4	30% n-C ₁₀ , 70% n-C ₁₈	Co(6,3%) Mo(18,4%) /Al ₂ O ₃	-	
0,06	300	5	dekalin	CoMo/Al ₂ O ₃	-	[131]
0,22	300	5	dekalin	NiMo/Al ₂ O ₃	-	
0,1	320	4	n-C ₁₅	CoMo/Al ₂ O ₃	-	[132]
0,15	300	5	n-C ₁₂	NiMo/Al ₂ O ₃	-	[133]
0,42	300	5	n-C ₁₂	NiMo/Al ₂ O ₃	5% (V/V) H ₂ S/H ₂	
0,31	260	5	dekalin	NiMo/Al ₂ O ₃	n.a.	[76]
0,07	260	5	dekalin	CoMo/Al ₂ O ₃	n.a.	

CHB: ciklohexil-benzol, BP: difenil, n.a.: nincs adat

Az adatokból azonban egyértelműen látszik, hogy CoMo/Al₂O₃ katalizátor esetén elsősorban a közvetlen úton játszódik le a kéntelenítés, mivel kicsi a ciklohexil-benzol/difenil arány, míg a NiMo/Al₂O₃ katalizátor esetén a hidrogénező reakcióút jelentősége növekszik, amely ezen katalizátor típus nagyobb hidrogénező aktivitásának tulajdonítható. A kén-hidrogén jelenlétében NiMo katalizátoron végzett kísérletek esetén a dibenzotiofén konverzió csökkent, miközben a ciklohexil-benzol/difenil arány növekedett. Ebből az a következtetés

vonható le, hogy a kén-hidrogén gátló hatása a közvetlen kéntelenítési útra nagyobb, mint a hidrogénezőre.



1.9. Ábra

A dibenzotiofén kéntelenítés reakciójának [129]
(Számok: sebességi állandók, $\text{dm}^3/\text{g}_{\text{kat. s}}$)

A dibenzotiofén kéntelenítésére Langmuir-Hinshelwood-típusú sebességi egyenletet dolgozott ki Broderick és Gates [128]. E szerint a sebesség-meghatározó lépés a katalizátor különböző aktív helyein adszorbeálódott dibenzotiofén és hidrogén közötti felületi reakció, továbbá a reaktánsok és a kén-hidrogén gátolják a reakciót. A javasolt sebességi egyenletek a következők [128]:

1. A dibenzotiofén hidrogenolízise

$$r = \frac{k^* K_{DBT} K_{H_2} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2S} C_{H_2S})^2 (1 + K_{H_2} C_{H_2})}, \text{ kmol/kg}_{\text{kat. s}} \quad 1.1$$

2. A dibenzotiofén hidrogénezése

$$r = \frac{k^* K_{DBT} K_{H_2} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT})}, \text{ kmol/kg}_{\text{kat. s}} \quad 1.2$$

ahol C_i : az i-edik komponens koncentrációja, kmol/m^3 ;

k : sebességi állandó, $\text{m}^6/\text{kmol kg}_{\text{kat. s}}$;

k^* : $k/(K_{DBT} K_{H_2})$, $\text{kmol/kg}_{\text{kat. s}}$;

K_i : az i-edik komponens adszorpciós állandója, m^3/kmol .

Az egyedi vegyületek kéntelenítésének vizsgálata során számos oldószert alkalmaztak, amelyek kémiai szerkezete jelentősen eltér egymástól. Így felvetődik az a kérdés, hogy ezek milyen hatással vannak a lejátszódó reakciókra. Az oldószerek hatását a kénvegyületek átalakítására többen tanulmányozták [130, 134, 135]. Például Kabe és munkatársai [134] dibenzotiofén átalakulását vizsgálták CoMo/Al₂O₃ katalizátoron, 140-310°C hőmérséklettartományban, 50 MPa össznyomás mellett különböző jellegű oldószerekben, pl. n-heptán, xilol, dekalin, tetralin. Ennek során megállapították, hogy adott műveleti paraméterek esetén a dibenzotiofén konverziója a n-heptán > xilol > dekalin > tetralin sorrendben csökkent. A vizsgálatok azt mutatták, hogy kompetitív adszorpció lép fel az aktív helyekért az oldószer és a kénvegyületek között; a gátló hatás nagysága pedig az oldószer molekulatömegével és aromás jellegének erősödésével növekszik.

A modellvegyületekkel végzett vizsgálatok alapján egyértelműen megállapítható, hogy a heterociklusos kénvegyületek kéntelenítésének vizsgálata az alkalmazott oldószer ismerete nélkül közvetlenül nem hasonlítható össze, csak az oldószerhatás figyelembevételével.

A nagyon kis kéntartalmú gázolajpárlatok előállítása szempontjából (50 mg/kg, de főleg a 10 mg/kg kéntartalom) döntő, hogy a nehezen átalakítható alkilszubsztituált dibenzotiofének kéntelenítése is végbemenjen. Nem véletlen tehát, hogy számos tudományos közlemény foglalkozik ezen vegyületek kéntelenítésének vizsgálatával [pl. 136-141].

A metilszubsztituensek hatása alapvetően függ a molekulában elfoglalt helyzetüktől. A legtöbb közleményben a 2,8-dimetil-dibenzotiofén (2,8-DMDBT), a dibenzotiofén (DBT), a 4-metil-dibenzotiofén (4 M-DBT) és a 4,6-dimetil-dibenzotiofén (4,6 DM-DBT) kéntelenítését vizsgálták. Az alkalmazott katalizátortól és reakciókörülményektől függően a konverzió a következő sorrendben változott. NiMo katalizátor esetén 2,8-DMDBT > DBT > 4 M-DBT > 4,6 DM-DBT [133], míg CoMo katalizátor esetén DBT ≥ 2,8-DMDBT > 4 M-DBT > 4,6 DM-DBT [123]. A NiMo katalizátor alkalmazása esetén tapasztalt, a DBT-hez viszonyított nagyobb 2,8-DMDBT reaktivitást a katalizátor nagyobb hidrogénező aktivitásával és a molekula elektronszerkezetével magyarázzák, amely elősegíti a részlegesen hidrogénezett köztitermékek gyors képződését. A többi metil-származék kisebb reaktivitását pedig szterikus okokkal magyarázták, azaz a metilcsoportok gátolják a molekulában lévő kénatom kapcsolódását a katalizátor S-C kötést hidrogenolizáló centrumához.

A metil- és dimetil-dibenzotiofének kéntelenítésére a dibenzotiofének esetén vázolt reakciómechanizmushoz hasonlókat javasoltak Froment és munkatársai [142], azzal a különbséggel, hogy az egyszerűen szubsztituált termékek esetén a molekula aszimmetriájából

adódóan két hidrogénezett termék keletkezhet; pl. 1-ciklohexil-3-metil-benzol, illetve 1-fenil-3-metil-ciklohexán. Míg Meille és munkatársai [133, 137] szerint - ettől eltérően - a reakció első lépése egy igen instabilis közti termék képződése (alkil-dihidro-dibenzotiofén), amely vagy a megfelelő alkil-difenil származékká, vagy további hidrogéneződés révén a megfelelő alkil-ciklohexil-benzol származékká alakul; a feltételezett dihidro-dibenzotiofén származékot azonban eddig még nem sikerült kimutatni.

A 4 M-DBT kéntelenítése során a ciklohexil-benzol/difenil arány, amely a hidrogénező és a közvetlen kéntelenítő reakcióút egymáshoz viszonyított arányára utal, függ az alkalmazott katalizátortól. CoMo katalizátor esetén a difenilképződés [132, 141] nagyobb mértékű, azaz a közvetlen kéntelenítés a meghatározó, ezzel szemben NiMo katalizátoron fordított arány figyelhető meg, azaz a hidrogénező út a jellemző [133, 140]. A 4,6 DM-DBT kéntelenítése esetén pedig mindkét katalizátortípuson a hidrogénezett termékek részaránya volt nagyobb, azaz a hidrogénező reakcióút a meghatározó.

Összefoglalva az előzőket, a 4- illetve 4,6- helyen lévő alkil-szubsztituensek hatása a dibenzotiofének konverziójára a következő:

- csökkentik a kéntelenítés hatásfokát,
- növelik az aromásgyűrű hidrogénezésének valószínűségét,
- megváltoztatják a preferált (előnyös) reakciómechanizmust, direkt kéntelenítés helyett a hidrogénezés válik kifejezettebbé.

Ezek a jelenségek azzal magyarázhatók, hogy a Co(Ni)-Mo/Al₂O₃ katalizátorok aktív fázisában két különböző, katalitikusan aktív hely található. Az ún. σ -helyen megy végbe a heteroatom hidrogenolízise, míg az ún. τ -helyen az aromásgyűrű hidrogénezése [143]. A hidrogénező kéntelenítés körülményei között ez a két aktív hely átalakulhat egymásba. A közvetlen kéntelenítés során a molekula adszorpciója élhelyzetben (a katalizátor felületével nem párhuzamosan) történik a kénatomon keresztül a σ -helyekre, míg az aromásgyűrű részleges hidrogénezésével lejátszódó folyamatban a molekula az aromásgyűrű π -elektron rendszerén keresztül laphelyzetben adszorbeálódik a τ -helyeken [129, 144, 145].

A kén-, nitrogén- és oxigéntartalmú aromás molekulák vizsgálata azt mutatta, hogy az erősen elektrondonor szubsztituensek kedveznek a hidrogénezésnek, míg a gyenge elektrondonor vagy elektronszívó szubsztituensek a hidrogenolízisnek kedveznek. Mivel a metil-csoport erős elektrondonor szubsztituens, így elősegíti a DBT molekula laphelyzetű adszorpcióját a τ -helyekre, ezáltal növelve a katalizátor hidrogénező és csökkentve annak közvetlen kéntelenítő aktivitását.

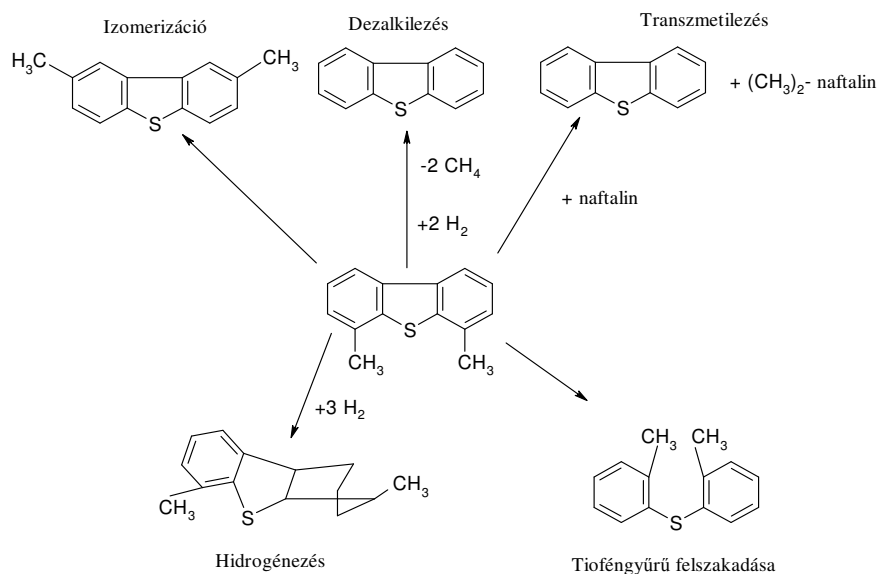
A CoMo/Al₂O₃ illetve NiMo/Al₂O₃ katalizátoron mért adszorpciós hő a DBT esetén rendre 42 kJ/mol, illetve 46 kJ/mol, míg a 4-M-DBT esetén 64 kJ/mol, illetve 60 kJ/mol, és a 4,6-DM-DBT esetén 67 kJ/mol, illetve 63 kJ/mol értékek voltak [138]. A nagyobb adszorpcióshő arra utal, hogy az alkil-szubsztituensek elektronszerkezeti hatása miatt a dibenzotioféngyűrű adszorpciójának helyzete megváltozik élhelyzetről laphelyzetre, ennek következtében pedig megváltozik az előnyös reakcióút is közvetlen kéntelenítésről hidrogénezővé.

A közvetlen kéntelenítés csökkenésének egy másik lehetséges oka a molekula térbeli szerkezetéből adódhat. A 4- illetve 4,6-helyen szubsztituált dibenzotiofén molekula esetén a szubsztituensek sztérikusan gátolják a kénatomon keresztüli kapcsolódást a katalizátor σ -helyeihez. A molekulaszerkezet modellezése azt mutatta, hogy a 4- és 6-helyen lévő metilcsoportok leárnyékolják a kénatomot. Ha azonban az egyik aromásgyűrű hidrogéneződik, akkor a keletkező ciklohexilgyűrű nagyobb rugalmassága miatt a metilcsoport a molekula síkjából kihajolhat, és a C-S kötés felhasítására ható sztérikus gátlása csökken [146]. Az hogy az alkilezett dibenzotiofének esetén a hidrogénező út előtérbe kerülésért a sztérikus vagy elektronszerkezeti okok játszanak-e jelentősebb szerepet, még napjainkban is vitatott.

A mély kéntelenítés során fontos megvizsgálni, hogy a „hagyományos” - közvetlen kéntelenítő - út mellett milyen más katalitikus út jöhet számításba a kéntelenítés hatékonyságának növelésére [87, 147, 148]. Az úgynevezett „alternatív” katalitikus utak során a kénatom eltávolítása előtt a nehezen reagáló kénvegyületeket olyan molekulává alakítják át, amelyekből a kénatom kihasadása már könnyebben végbemegy. Az alternatív katalitikus utak, mint az 1.10. ábráról is látható, magukban foglalják a molekula valamilyen átalakítását egy intermedier terméké.

Ez lehet például valamelyik benzolgyűrű hidrogénezése, dezalkilezés, a tioféngyűrű C-C kötésének felszakítása, transzalkilezés, az alkilszubsztituensek molekulán belüli izomerizációja kedvezőbb térbeli pozícióba. Ezek az alternatív reakcióutak a 4-, illetve 4,6-helyen szubsztituált dibenzotiofének esetén hatékonyabbak lehetnek, mint a közvetlen kéntelenítés. A hidrogénezés előnye, hogy a 4- és 6-helyen lévő alkilcsoportok nem gátolják a megfelelő ciklohexil-benzol származékok képződését, amelyek a hexahidro-DBT-ekből keletkeznek, és amelyek nagyobb reaktivitásúak, mint a megfelelő DBT. A tioféngyűrű C-C kötésének felhasítása során pedig a megfelelő dialkil-difenil-szulfid keletkezik, amely már könnyen kénteleníthető. A dezalkilezés, transzalkilezés vagy a molekulán belüli izomerizáció

során, a 4- és 6- helyen levő alkilcsoportok a könnyebb kéntelenítést elősegítő pozícióba kerülnek.



1.10. Ábra

Alternatív reakcióutak a szterikusan gátolt dibenzotiofének kéntelenítésére

Az előbb említett alternatív utak nagyrészt a katalizátor savasságának növelését igénylik, amelyet például különböző típusú zeolit hordozók alkalmazásával lehet elérni. Az alternatív utak közül pl. a hidrogénezés vagy izomerizálás során figyelembe kell venni a termodinamikai gátlásból származó hatásokat is. Jól ismert, hogy az izomerizáció vagy az aromásgyűrű telítése exoterm egyensúlyi folyamat, így magasabb hőmérsékleten termodinamikai gátlás alakulhat ki. A termodinamikai gátlásból adódó hatás mértéke azonban még nem tisztázott. Egyes szerzők szerint számolni kell ezzel [149], míg mások szerint nem [147].

A hagyományos átmenetifém-szulfidokon lejátszódó kéntelenítési folyamatok termodinamikájának vizsgálatáról kevés információ található a szakirodalomban. A merkaptánok, szulfidok, diszulfidok és tiofén-származékok közvetett kéntelenítése exoterm folyamat, és nem lép fel termodinamikai korlát az iparban alkalmazott műveleti paraméterek esetén (330-380°C, 35-80 bar) annak ellenére, hogy az egyensúlyi állandó a hőmérséklet növekedésével csökken, értéke azonban még 430°C is 1-nél nagyobb (lásd Melléklet M1. táblázat) [134]. Ezzel szemben az aromások hidrogénezése termodinamikailag korlátozott, különösen nagyobb hőmérsékleteken és kis hidrogén parciális nyomás esetén.

A DBT közvetlen kéntelenítése difenillé termodinamikailag kedvező az iparban alkalmazott műveleti paraméterek között. Az aromás vegyületek hidrogénezéséhez hasonlóan azonban a dibenzotiofének gyűrűhidrogénezésén keresztül lejátszódó kéntelenítése termodinamikailag gátolt nagyobb hőmérsékleten. Például Daage és Chianelli [68] vizsgálata szerint az iparban alkalmazott körülmények között a részlegesen hidrogénezett köztitermékek egyensúlyi koncentrációja kb. 20%-ra korlátozódik. Farag [149] és munkatársai 2,9 MPa hidrogén parciális nyomás mellett vizsgálták a dibenzotiofén - tetrahidrodibenzotiofén és a 4,6-dimetil-dibenzotiofén - 4,6-tetrahidrodibenzotiofén egyensúlyi folyamatok változását a hőmérséklet függvényében. Megállapították, hogy a részlegesen hidrogénezett termékek keletkezése dibenzotiofén esetén 330°C, míg a 4,6-dimetil-dibenzotiofén esetén 260°C alatt kedvező, továbbá a hidrogénezett köztitermékek képződése 425°C, illetve 380°C felett elhanyagolható. Az előzőekben ismertetett eredmények alapján egyértelműen látszik, hogy a dibenzotiofének hidrogénező úton végbemenő kéntelenítésénél a termodinamikai gátlás hatását mindenképpen figyelembe kell venni a mély kéntelenítés műveleti paramétereinek kiválasztásánál.

1.4.2. Egyedi kénvegyületek átalakulásának vizsgálata ipari alapanyagokban

A kéntelenítés sikeres ipari megvalósításának szempontjából nagyon fontos, hogy megfelelő ismeretek álljanak rendelkezésre a középdesztillátumokban lévő kénvegyületeknek a kéntelenítő üzemekben alkalmazott technológiai körülmények közötti átalakulásáról, különböző minőségű ipari alapanyagokban.

Az ipari alapanyagokban levő egyedi kénvegyületek átalakulásának vizsgálatára a modell vegyületekhez viszonyítva kevés szakirodalmi közlemény jelent meg. Ennek főbb okai: a középpárlatokban lévő kénvegyületek - főleg a kéntelenítés után - igen kis koncentrációban vannak jelen, ezért az ilyen vizsgálatok jelentős műszeres analitikai háttérrel igényelnek; továbbá e vizsgálatok eredményeit a katalizátorgyártó és technológiafejlesztő cégek a technológiatervezést elősegítő sebességi egyenletek meghatározásánál alkalmazzák, pl. az ExxonMobil cég a Diesel Oil Deep Desulfurization technológiájánál. Ezért ezek az eredmények - érthetően - nem publikusak [56]. A következőkben néhány általam fontosnak tartott közlemény eredményeit foglaltam össze.

Ma és munkatársai [54] közvetlen lepárlású gázolajpárlat (kéntartalom: 706 mg/kg, forrásponttartomány: 232-350°C) kéntelenítését vizsgálták CoMo/Al₂O₃, illetve NiMo/Al₂O₃

katalizátoron szakaszos üstreaktorban, a következő reakciókörülmények mellett: össznyomás 2,9 MPa, hőmérséklet 280-420°C, katalizátor/alapanyag arány 0,1 g/g. A hőmérséklet hatását vizsgálva az egyes kénvegyületek átalakulására - 20 perc reakcióidő után - megállapították, hogy a benztiofének átalakulása már 340°C-ig, míg az alkil-dibenzotioféneké 380°C-ig gyakorlatilag végbemegy. Ez alól kivételt képezett a 4 M-DBT és a 4,6 DM-DBT, amelyek még 420°C-on is jelentős mértékben jelen voltak a termékekben. A vizsgálat során nem tapasztaltak lényeges eltérést a két vizsgált katalizátor aktivitása között.

Az egyes kénvegyületek reaktivitásának összehasonlítását a 360°C-on meghatározott látszólagos elsőrendű sebességi állandó (k , perc^{-1}) segítségével végezték el. Ennek értéke alapján a gázolajban azonosított több mint 50 kénvegyületet 4 csoportba osztották:

1. csoport, $k > 0,1 \text{ perc}^{-1}$: legtöbb alkil-benzotiofén, kivéve azokat a többszörösen szubsztituált származékokat, amelyekben az alkilcsoport a 2,7-helyen helyezkedik el;
2. csoport, $0,034 \text{ perc}^{-1} < k \leq 0,1 \text{ perc}^{-1}$: 2,7-alkil-benzotiofének és nem 4- és 4,6-helyen szubsztituált alkil-dibenzotiofének;
3. csoport, $0,013 \text{ perc}^{-1} < k \leq 0,034 \text{ perc}^{-1}$: 4-helyen szubsztituált alkil-dibenzotiofének.
4. csoport, $0,005 \text{ perc}^{-1} < k \leq 0,013 \text{ perc}^{-1}$: 4- és 6-helyen szubsztituált dialkil-dibenzotiofének.

A vegyületek reaktivitásán kívül vizsgálták a kén-hidrogén hatását is a kéntelenítésre. Ennek során megállapították, hogy a kén-hidrogén mindkét katalizátor és minden vizsgált vegyület esetén csökkenti az elérhető konverzió értékét.

Kabe és munkatársai [150] két különböző összetételű gázolajpárlat (LGO-1: kéntartalom 7200 mg/kg, nitrogéntartalom 106 mg/kg, forráspont-tartomány 228-375°C; LGO-2: kéntartalom 15 000 mg/kg, nitrogéntartalom 140 mg/kg, forrásponttartomány 165-390°C) DBT, 4 M-DBT és 4,6 DM-DBT kénvegyületeinek átalakulását vizsgálták csőreaktorban $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron, a következő műveleti paraméterek mellett: össznyomás 3 MPa, hőmérséklet 280-400°C, folyadékterhelés $2-10 \text{ h}^{-1}$, gáz/folyadék térfogatarány $1000 \text{ Ndm}^3/\text{dm}^3$ és $125 \text{ Ndm}^3/\text{dm}^3$. A kiválasztott vegyületek reaktivitásának összehasonlítását a látszólagos elsőrendű sebességi egyenlet állandójának meghatározásával végezték. Ezen kívül kiszámították különböző technológiai körülmények esetén a látszólagos aktiválási energiákat is. Ezekeket az 1.6. táblázatban foglaltam össze.

A táblázat adataiból látható, hogy minden vizsgált műveleti paraméter esetén a DBT reaktivitása volt a legnagyobb, ezt követte a 4 M-DBT-é és a 4,6 DM-DBT-é. Ezek aránya azonban nagymértékben függ a reakciókörülményektől. Míg nagy gáz/folyadék arány esetén

ennek értéke 8:3:1, addig kisebb gáz/folyadék arány esetén 6,5:2,3:1 volt, azaz a DBT és a 4 M-DBT reakciósebessége csökkent a 4,6 DM-DBT-hez viszonyítva. Ennek az lehet az oka, hogy a kisebb gáz/folyadék arány esetén nagyobb a szénhidrogének, és főleg a kén-hidrogén parciális nyomása, amely elsősorban a közvetlen kéntelenítésre gyakorol gátló hatást. A kisebb gáz/folyadék arány esetén a látszólagos aktiválási energiák különbsége gyakorlatilag megszűnik. Ez arra utal, hogy a három vegyület átalakulása hasonló mechanizmus szerint játszódik le, amely feltehetőleg a hidrogénező út.

1.6. Táblázat

Ipari alapanyagok egyedi kénvegyületeinek átalakítási vizsgálatainak eredményei (katalizátor: CoMo/Al₂O₃) [150]

	DBT	4 M-DBT	4,6 DM-DBT
k, órá ⁻¹ (LGO-2, 350°C, gáz/folyadék 1000 Ndm ³ /dm ³)	12	4,5	1,5
k, órá ⁻¹ (LGO-2, 350°C, gáz/folyadék 125 Ndm ³ /dm ³)	8,5	3,0	1,3
k, órá ⁻¹ (LGO-2, 350°C, gáz/folyadék 1000 Ndm ³ /dm ³ , 3 %(V/V) H ₂ S)	8,4	3,2	1,5
E _A , kJ/mol (LGO-2, 310-370°C, gáz/folyadék 1000 Ndm ³ /dm ³)	109	121	130
E _A , kJ/mol (LGO-2, 310-370°C, gáz/folyadék 125 Ndm ³ /dm ³)	113	117	113

A szerzők vizsgálták még a többgyűrűs aromás vegyületek hatását is 280-400°C hőmérséklettartományban, 4,0 h⁻¹ folyadékterhelés és 125 Ndm³/dm³ gáz/folyadék arány mellett. Ennek során 5,0% 1-metil-naftalint, illetve fenantrént adtak a két gázolajhoz. Az LGO-1 esetén azt tapasztalták, hogy az 1-metil-naftalin nem befolyásolja a vizsgált kénvegyületek konverzióját, míg a fenantrén 20-50%-al csökkenti annak értékét. A gátló hatás a 4,6 DM-DBT<4 M-DBT<DBT irányban növekedett, amit a vegyületek adszorpció hőjének különbözőségével magyaráztak. Az LGO-2 esetén az aromás vegyületek jelenléte nem okozott konverziócsökkenést, amelyet ezen gázolaj előzőétől eltérő összetételének tulajdonítottak.

A nitrogénvegyületek kéntelenítésre gyakorolt hatását akridin (bázikus heterociklusos nitrogénvegyület) hozzáadásával vizsgálták az LGO-2 gázolajat felhasználva. Ennek során megállapították, hogy már 0,1% akridinkoncentráció esetén is jelentősen csökkent a vizsgált kénvegyületek konverziója; az akridinkoncentráció további növelése már nem csökkentette tovább jelentősebb mértékben az elérhető konverziót. Az akridin gátló hatása a DBT<4 M-DBT<4,6 DM-DBT irányban növekedett, amely ellentétes mind a kén-hidrogén, mind a

fenantrén esetén tapasztalttal. Ez arra utal, hogy a nitrogénvegyületek más mechanizmus szerint gátolják a kéntelenítést, mint a kén-hidrogén, illetve a többgyűrűs aromások.

Ugyancsak CoMo/Al₂O₃ katalizátoron vizsgálták egyedi komponensek átalakulását gázolajpárlatban Bacaud és munkatársai [151]. A 13150 mg/kg kéntartalmú gázolajpárlat 3,0 MPa össznyomáson, 360°C-on, 150 Ndm³/dm³ H₂/szénhidrogén arány és 1,2-50,0 óra⁻¹ folyadékterhelés mellett, csőreaktorban végzett kéntelenítésekor meghatározták a DBT, a 4 M-DBT és a 4,6 DM-DBT kénvegyületre nézve a reakció látszólagos elsőrendű sebességi állandóját, k (mmol g_{kat}⁻¹óra⁻¹), amelynek értékei $k_{\text{DBT}} = 6,04$, $k_{4 \text{ M-DBT}} = 2,71$, $k_{4,6 \text{ DM-DBT}} = 0,66$ voltak. A sebességi állandók abszolút értékben ugyan eltérnek az előzőekben bemutatott eredményektől, de a relatív reaktivitási sorrend hasonló volt. A szerzők megállapították továbbá, hogy a különböző vegyületcsoportok, pl. C₃-BT-ek, C₄-BT-ek, C₁-DBT-ek, C₂-DBT-ek és C₃₊-DBT-ek, bruttó kéntelenítési folyamata, a csoportokon belül levő egyedi vegyületekkel ellentétben, nem írható le látszólagos elsőrendű sebességi összefüggéssel, hanem a látszólagos reakciórendűség (n) 1-nél nagyobb; pl. $n_{\text{C}_1\text{-DBT}} = 1,19$ és $n_{\text{C}_2\text{-DBT}} = 1,20$. Ezen kívül azt tapasztalták, hogy a teljes kéntelenítésre megállapított látszólagos reakciórendűséghez ($n = 1,61$) a C₃₊-DBT-nek esetén nyert reakciórendűség ($n_{\text{C}_3+\text{-DBT}} = 1,57$) állt a legközelebb.

Schulz és munkatársai [50, 152] különböző kőolajokból származó nehézgázolajpárlatok kéntelenítését vizsgálták gázfázisban, CoMo/Al₂O₃ katalizátoron, 5,0 MPa össznyomás és 0,1 óra⁻¹ tömegterhelés mellett 250-320°C hőmérséklet-tartományban. A kéntelenítés kvalitatív vizsgálatára a gázolajokban lévő egyedi kénvegyületek közül a 4 M-DBT-t választották. Ennek során meghatározták azon hőmérsékleteket, amely e vegyület 50%-os konverziójának eléréséhez szükséges; azt tapasztalták, hogy az alapanyag kéntartalmának növekedésével ennek a hőmérsékletnek az értéke nő, viszont a nitrogén- és aromástartalom növekedésével nem mutatható ki egyértelmű korreláció. Így azt a következtetést vonták le, hogy az alapanyagban levő kénvegyületek önmagukban is gátolják a kéntelenítési reakciókat.

Andari és munkatársai [153] atmoszférikus gázolaj (kéntartalom 13200 mg/kg, nitrogéntartalom 30 mg/kg, forrásponttartomány 180-345°C) kéntelenítését vizsgálták csőreaktorban, CoMo/Al₂O₃ katalizátoron, 340°C hőmérsékleten, 3,0 MPa össznyomáson, 200 dm³/dm³ H₂/szénhidrogén térfogatarány és 2,0-6,0 h⁻¹ folyadékterhelés mellett. Elsőrendű sebességi összefüggést feltételezve, számos egyedi kénvegyület esetén az 1.3 összefüggést grafikusan ábrázolták.

$$\ln \frac{c_i}{c_{i0}} = \frac{k}{LHSV} \quad 1.3$$

ahol c_i : az i-edik kénvegyület koncentrációja, mg/kg
 c_{i0} : az i-edik kénvegyület kiindulási koncentrációja, mg/kg
 k : sebességi állandó, órá⁻¹
 $LHSV$: térsebesség, órá⁻¹.

A sebességi állandó értékeit azonban nem közölték. A grafikus ábrázolás alapján a vizsgált kénvegyületek reaktivitása a DBT > 3 M-DBT > 2,7 DM-DBT > 4 M-DBT > 2,8 DM-DBT > 4,8 DM-DBT > 4,6 DM-DBT $\approx$ 1,4,6 TM-DBT $\approx$ 2,4,6 TM-DBT sorrendben csökkent. A 2,8 DM-DBT viszonylagos reaktivitása azonban ellentmond a legtöbb eddig közölt vizsgálati eredménynek. A tetrametil-dibenzotiofén átalakulása pedig nem követte az elsőrendű sebességi egyenletet.

Steiner és munkatársai [154] könnyűgázolaj (kéntartalom 1318 mg/kg) kéntelenítését vizsgálták csőreaktorban NiMo/Al₂O₃ katalizátoron, 4,0 MPa össznyomáson, 200 Nm³/m³ H₂/szénhidrogén térfogatarány alkalmazásával, 250-400°C hőmérséklettartományban és 0,5-4,0 h⁻¹ folyadékterhelés mellett. Az azonosított egyedi kénvegyületek reaktivitása a 2,8 DM-DBT > DBT > 4 M-DBT > 2,4 DM-DBT > 4,6 DM-DBT sorrendben csökkent. A kinetikai vizsgálatok során meghatározták a DBT, 4 M-DBT és a 4,6 DM-DBT átalakulás látszólagos elsőrendű sebességi egyenlet állandóját, amelyeket az 1.7. táblázatban foglaltam össze.

1.7. Táblázat

Egyedi kénvegyületek ipari alapanyagokban történt vizsgálatának eredményei [154]

Kénvegyület	Hőmérséklet 250°C		Hőmérséklet 275°C		Hőmérséklet 300°C	
	k, s ⁻¹	relatív reaktivitás	k, s ⁻¹	relatív reaktivitás	k, s ⁻¹	relatív reaktivitás
DBT	1,5×10 ⁻⁴	57,7	4,8×10 ⁻⁴	14,5	1,6×10 ⁻³	7,3
4 M-DBT	2,7×10 ⁻⁵	10,4	1,1×10 ⁻⁴	3,3	5,6×10 ⁻⁴	2,5
4,6 DM-DBT	2,6×10 ⁻⁶	1,0	3,3×10 ⁻⁵	1,0	2,2×10 ⁻⁴	1,0

A táblázat adataiból jól látható, hogy a hőmérséklet növelésével a sebességi állandók növekedtek, míg az egyes vegyületek közti reaktivitási különbségek csökkentek annak megfelelően, hogy a kéntelenítés aktiválási energiája rendre nagyobb a DBT < 4 M-DBT < 4,6 DM-DBT sorrendben. Az alkilszármazékok reakciósebessége gyorsabban növekedett a hőmérséklettel, mint a dibenzotioféné. Ennek oka lehet - többek között - a vizsgált

kénvegyületek eltérő adszorpciós kötésének erőssége a katalizátor felületén, továbbá a hőmérséklet növekedésével nő a teljes kéntartalom átalakulása is, így nő a keletkező kén-hidrogén parciális nyomása is, amely elsősorban a közvetlen kéntelenítést gátolja. A megváltozott fázis vagy egyensúlyi viszonyok is hozzájárulhatnak a reaktivitási különbségek változásához. Ezen kívül a NiMo katalizátor nagyobb hidrogénező aktivitása szintén kedvez a hidrogénező úton végbemenő kéntelenítésnek.

1.4.3. Ipari alapanyagok kéntelenítésének bruttó folyamatai

A kéntelenítés technológiai megvalósításának egyik fontos eleme egy olyan reakciósebességi összefüggés megadása, amely leírja az alapanyag kéntartalmát, a hőmérséklet, a folyadékterhelés (térsebesség) és a parciális nyomások közötti összefüggéseket.

Egy gázolajpárlat kéntelenítése során majdnem minden komponens befolyásolja a másik katalitikus viselkedését, így általános összefüggés felírása gyakorlatilag lehetetlen. A mély kéntelenítés során, ha csak az alkilszubsztituált heterociklusos kénvegyületeket vennénk figyelembe, amelyekből több mint 70 található a gázolajpárlatokban, a kinetikai egyenlet felállítása során egyes becslések szerint több mint 1100 kinetikai paramétert kellene meghatározni és a kinetikai modellbe integrálni [155]. Ez nagyon nehezen megvalósítható.

A gázolajpárlatok kéntelenítési bruttó folyamatának jellemzésére leggyakrabban hatványkitevős sebességi egyenleteket alkalmaznak, amelyek paramétereit kísérleti adatok alapján határozzák meg. Ezek az egyenletek a tartózkodási idő és a kéntartalom változása, illetve néhány esetben a rendszer össznyomása között írnak le összefüggéseket [130, 151, 156-158]. Ezek a következő formákban adhatók meg:

$$k_{app.} = \frac{LHSV}{n-1} \left[\left(\frac{1}{C_{S,p}} \right)^{n-1} - \left(\frac{1}{C_{S,0}} \right)^{n-1} \right], \text{ illetve} \quad 1.4$$

$$k_{app.} = \frac{LHSV}{n-1} \frac{1}{P^m} \left[\left(\frac{1}{C_{S,p}} \right)^{n-1} - \left(\frac{1}{C_{S,0}} \right)^{n-1} \right] \quad 1.5$$

ahol $k_{app.}$: látszólagos sebességi állandó, $\text{mmol S}^{1-n}/\text{g}_{alapa.}^{1-n} \cdot \text{óra cm}^3_{kat.}$

LHSV: térsebesség, óra⁻¹

n: látszólagos reakciórendűség

m: a nyomást figyelembevevő tag hatványkitevője

P: össznyomás, MPa

C_{S,0}: az alapanyag kéntartalma, mg/kg

C_{S,p}: a termék kéntartalma, mg/kg.

Középdesztillátumok esetén kb. 0,05% kéntartalomig történő kéntelenítés esetén n értéke 1,5-2,0 közötti tartományban van. Ennek értéke függ a középdesztillátum eredetétől és így minőségi jellemzőitől (kéntartalom, forráspont-tartomány, aromástartalom stb.). A teljesség igénye nélkül néhány szakirodalmi közleményben megadott reakciórendűségi adatot az 1.8. táblázatban foglaltam össze, amelyeket CoMo/Al₂O₃ katalizátoron mért eredmények alapján határoztak meg.

1.8. Táblázat

Gázolajpárlatok kéntelenítési bruttó folyamata során nyert látszólagos reakciórendűség adatok

Kéntartalom, mg/kg	Aromástartalom, %	Forráspont-tartomány, °C	„n” látszólagos reakciórendűség	Irodalmi hivatkozás
13150	17	n.a.	1,61	151
8600	28,6	206-353	1,65	156
13100	33,3	213-368	1,57	157
17800	42,1	209-369	1,63	
24000	54,7	199-370	1,78	
13300	29	142-390	1,65	130
16500	n.a.	205-360	1,4	158
7700	n.a.	169-350	1,76	159
8100	n.a.	154-353	1,96	
7600	n.a.	176-376	1,98	

A táblázat adataiból látható, hogy a látszólagos reakciórendűség, illetve a gázolaj megadott minőségi paraméterei között egyértelmű összefüggés nem állapítható meg. Például a 13 000 mg/kg kéntartalmú, 390°C végforráspontú gázolaj esetén a látszólagos reakciórendűség értéke 1,65 volt [130] és a 17 800 mg/kg kéntartalmú 369°C végforráspontú gázolajpárlat esetén ez az érték gyakorlatilag nem változott (1,63). Természetesen, az alapanyagok minősége mellett az alkalmazott katalizátorok jellemzői, a kísérleti körülmények és a mérési módszerek nagymértékben befolyásolják a számított látszólagos reakciórendűség értékét. Még az ugyanazon CoMo/Al₂O₃ katalizátoron és mérési körülmények mellett

meghatározott látszólagos rendűségek között sincs egyértelmű korreláció [159]. A szakirodalmi közlemények fő hiányossága, hogy azokban az egyes gázolajok kénvegyület-összetételét, illetve a legnehezebben kénteleníthető vegyületek mennyiségét nem közölték. Ennek ismerete azért lenne fontos, mert a mély kéntelenítés tartományában a kéntelenítési reakciók rendűségét feltételezhetően ezen vegyületek átalakulása határozza meg. Ezért fontos lenne vizsgálni a rendűség függését az egyes gázolajokban lévő nehezen átalakítható vegyületek koncentrációjától. Továbbá ezek a vizsgálatok $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron történtek, a modern gázolaj-kéntelenítő technológiák azonban ezzel szemben elsősorban $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ típusú katalizátorokat alkalmaznak, és így ez utóbbi katalizátortípuson meghatározott látszólagos reakciórendűség meghatározása is fontos feladat.

A látszólagos reakciórendűség mellett a látszólagos aktiválási energia értékét is meghatározták [pl. 151, 156-162]. A közölt látszólagos aktiválási energiaértékek széles tartományban változtak 64 kJ/mol-tól 172 kJ/mol-ig. Hasonlóan a reakciórendűséghez, a vizsgált alapanyagok minőségi jellemzői és az aktiválási energia között nem sikerült egyértelmű összefüggést felállítani.

A sebességi egyenletek minden esetben számos olyan paramétert tartalmaznak, amelynek meghatározása kísérleti úton történik, és így egy adott alapanyag és katalizátor esetén mindenképpen elkerülhetetlen a katalitikus kísérletek célirányos lefolytatása.

1.4.4. A kéntelenítés mellett lejátszódó folyamatok

A hidrogénező katalitikus kéntelenítés során nemcsak a kénvegyületek átalakulása játszódik le, hanem végbemegy a nitrogén- és oxigéntartalmú heterovegyületek konverziója is, továbbá az egy-, két- és többgyűrűs aromás vegyületek hidrogénezése. Ezek a folyamatok egymással szoros kölcsönhatásban, párhuzamosan játszódnak le a katalizátorok felületén. Ezért fontosnak tartottam, hogy röviden ismertessem ezen folyamatokat és azok kéntelenítésre gyakorolt hatását.

1.4.4.1. Nitrogéneltávolítás

A gázolajok nitrogéntartalmának vizsgálata azért fontos, mert a hidrogénező katalitikus kéntelenítés során az alapanyagokban lévő nitrogénvegyületek gátolják a kéntelenítési reakciók lejátszódását [163-166]. A nitrogéntartalmú heterociklusos vegyületek csökkentik a

termékek tárolási stabilitását, ami elsősorban szilárd kiválások kialakulásában és a termék színének romlásában jelentkezik [163]. A kőolajfeldolgozás során alkalmazott katalizátorok nagy része savas jellegű, ezért a bázikus nitrogéntartalmú vegyületek katalizátormérgek. A nitrogéntartalmú dízelgázolajok elégeésekor erősen környezetszennyező nitrogén-oxidok keletkeznek. Ezen kívül, a magas forráspontú frakciókban olyan nagy molekulatömegű kondenzált gyűrűs nitrogéntartalmú heterociklusos vegyületek is vannak, amelyek rákkeltő hatásúak.

A dízelgázolajok forráspont-tartományába eső kőolajfrakciók - a származási helytől függően - általában 40-300 mg/kg nitrogént tartalmaznak, de a nehezebb termékek krakkolása során nyert termékáramokban ez az érték az 1000 mg/kg-ot is meghaladhatja.

A kőolajfrakciókban lévő nitrogénvegyületeket alapvetően négy vegyületcsoportra lehet osztani [44-46, 167]. Alifásaminok, amelyek igen csekély mennyiségben találhatók a magasabb forráspontú frakciókban. Anilinszármazékok, amelyek a legfontosabb nem heterociklusos nitrogénvegyületek, mivel a heterociklusos nitrogénvegyületek hidrogénező nitrogén-eltávolítása során, mint közti termékek keletkeznek, továbbá átalakításuk nehezebben megy végbe, mint az alifásaminoké. Heterociklusos nitrogénvegyületek, amelyek további két csoportra oszthatók. Nem bázikus pirrol-származékok (lásd melléklet M2. táblázat), amelyek öttagú heterociklusos gyűrűt tartalmaznak, és bázikus piridin-származékok (lásd melléklet M2. táblázat), amelyek hattagú nitrogéntartalmú gyűrűt tartalmaznak.

A nitrogénvegyületek a gázolajokban viszonylag nagyon kis koncentrációban vannak jelen, ezért az egyedi komponensek vizsgálata előtt azokat különböző előszeparációs módszerekkel „dúsítani” kell [164, 167-170]. Ezek a vizsgálatok azt mutatták, hogy a gázolajok forrásponttartományában a nitrogéntartalmat legnagyobb részarányban a karbazolok adják, ezen kívül kisebb mennyiségben még indolok, kinolinok és anilin-származékok is kimutathatók.

Például egy 33 ftf% közvetlen lepárlású gázolaj és 67 ftf% könnyű ciklusolaj elegyének (kéntartalom: 0,627% és nitrogéntartalom: 302 µg/ml) speciális előszeparáció után nyert mintáinak GC-AED módszerrel meghatározott nitrogénvegyület megoszlását a melléklet M3. táblázatában foglaltam össze [164, 168]. A táblázatban megtalálható ezen elegy 350°C hőmérsékleten, 30 bar nyomásoson 1 h⁻¹ folyadékterhelés mellett CoMo/Al₂O₃ katalizátoron végzett hidrogénezése után kapott termék nitrogénvegyület-eloszlása is. Az alkalmazott módszerrel az alapanyag nitrogéntartalmát alkotó vegyületek több, mint 60%-át sikerült azonosítani. Az azonosított vegyületek négy vegyületcsoportba oszthatók: anilinek, kinolinok,

indolok és karbazolok, ezek megoszlása az anilinekre vonatkoztatva 1/0,023/2,4/10,9 volt. A hidrogénezés után az alapanyag kéntartalma 10 mg/kg-ra, ezzel szemben a nitrogéntartalom csak 70 mg/kg-ra csökkent. A táblázat adatai alapján megállapítható, hogy az alapanyagban lévő indol-, kinolin- és anilin-származékok közel 100%-ban átalakultak, míg a karbazol-származékok esetén ez a szubsztituens számától és helyétől függően 17% és 97% között változott. A többszörösen alkilezett karbazol-származékok viszonylag kis reaktivitása a 4,6-dialkil-dibenzotiofénekhez hasonlóan magyarázható, azaz az 1- és 8-helyen történő szubsztitúció esetén alakulhat ki a legjelentősebb szterikus gátlás. A szterikus gátlás csökken, ha a molekula aromagyűrűje telítődik. Mivel az alkalmazott CoMo katalizátor hidrogénező aktivitása viszonylag kicsi, így ez a kedvező hatás nem érvényesül, és így a vizsgált katalizátoron a karbazolok átalakulása, főleg ezen szterikus gátlás miatt kicsi. A hidrogénező heterogén katalitikus heteroatom-eltávolítás iparban alkalmazott nagy aktivitású NiMo/Al₂O₃ katalizátorain és a mély kéntelenítés műveleti paraméterei mellett (nagy nyomás, magas hőmérséklet, kis folyadékterhelés) a nitrogénvegyületek eltávolítása nem okoz problémát.

A nitrogéntartalmú vegyületek nagymértékben gátolják a heterociklusos kénvegyületeknek hidrogénező úton történő kéneltávolítását. A modellvegyületekkel és ipari alapanyagokkal végzett kísérletek alapján azt a következtetést lehet levonni, hogy a legnagyobb gátló hatást a bázikus nitrogén vegyületek (pl. akridin) okozzák, míg az aniliszármazékok és a nem bázikus heterociklusos nitrogénvegyületek gátló hatása egy nagyságrenddel kisebb [164-166].

1.4.4.2. Oxigéneltávolítás

Az oxigéntartalmú vegyületek a kéntartalmú vegyületekhez viszonyítva kis mennyiségben vannak jelen a kőolajban (kb. 0,5%), és a kőolaj-feldolgozás során az aszfalténekekben és gyantákban dúsulnak fel [44-46, 171]. Ezért a középpárlatok kéntelenítése során nem játszanak fontos szerepet, inkább a maradékfeldolgozás során okoznak problémát. A gázolajokban az oxigéntartalmú vegyületek azonosítása azok kis mennyisége miatt nehéz. A legnagyobb mennyiségben szerves savakat mutattak ki, de fenol- és furán-származékok is jelen vannak [171, 172]. A szerves savak a kéntelenítésre alkalmazott katalizátorokon és műveleti paramétereken könnyen átalakulnak. A hidrogénező katalitikus oxigéneltávolítás (HDO) szempontjából a fenolok és a furánok átalakítása a legnehezebb.

A gázolajpárlatok kéntelenítésére végzett kísérletek során a párhuzamosan lejátszódó oxigéneltávolítást ritkán vizsgálták. Ezek azonban azt mutatták [173, 174], hogy az oxigéntartalmú vegyületek hatása a kéntelenítésre elhanyagolható. Továbbá azt is tapasztalták, hogy a heteroatomok eltávolításának sorrendje a következő volt: HDS>HDN>HDO.

1.4.4.3. Aromásvegyületek hidrogénezése

A gázolajok aromásvegyületeinek vizsgálata azt mutatta, hogy a gázolajok csaknem kizárólag egygyűrűs, kétgyűrűs és háromgyűrűs aromásokat tartalmaznak [175]. Ezek aránya a különböző gázolajokban eltérő. A kéneltávolítás során végbemenő aromástelítési folyamatokat alapvetően az alkalmazott katalizátorok és a műveleti paraméterek befolyásolják. Az iparban leggyakrabban alkalmazott átmenetifém-szulfid katalizátorokon végzett kísérletek eredményei azt mutatták, hogy a CoMo típusú katalizátorok hidrogénező aktivitása kicsi, ezért az alapanyagok összes aromástartalma csak kis mértékben csökkent, alapvetően csak az aromás szénhidrogéncsoportok aránya változott meg amiatt, hogy a többgyűrűs aromások konszekutív gyűrűtelítés révén egygyűrűs aromásokká alakultak át [156-159]. A nagyobb hidrogénező aktivitású NiMo katalizátorral végzett vizsgálatok [10, 176, 177] azt mutatták, hogy a többgyűrűs aromások telítése mellett az egygyűrűs aromások hidrogénezése is lejátszódik, így az alapanyag összes aromástartalma is nagyobb mértékben csökkent (a műveleti paraméterektől függően ennek mértéke 30-50 abszolút % volt). Nagyobb mértékű aromástelítés érhető el nemesfémtartalmú katalizátorok alkalmazásával, pl. PtPd/USY, PtPd/SiO₂-Al₂O₃, ezek alkalmazása azonban az alapanyag kb. 200 mg/kg-ig történő előzetes kéntelenítését igényli [115, 178-180].

A gázolajok aromástartalma a hőmérséklet függvényében - eltérő típusú katalizátorok alkalmazása esetén is - minimum görbe szerinti változott [156, 176]; ennek oka, hogy az aromások hidrogénezése exoterm egyensúlyi folyamat. Ezért a hőmérséklet növekedésével az egyensúlyi konverzió mértéke csökken. Alacsonyabb hőmérsékleten azonban a kisebb reakciósebesség miatt az egyensúlyi konverzió megközelítésének mértéke kicsi, így a hőmérséklet növelése mindaddig előnyös az aromástelítés szempontjából, míg a reakciósebességre gyakorolt kedvező hatása a termodinamikai egyensúly változásából adódó kedvezőtlen hatásokat kompenzálni tudja.

A különböző aromástartalmú gázolajokkal végzett kéntelenítési kísérletek eredményei azt mutatták, hogy az aromástartalom, főleg a két- és többgyűrűs aromástartalom növekedése

kedvezőtlenül befolyásolta az elérhető kéntelenítés mértékét [10, 115, 150, 156, 176]. Ez a kedvezőtlen hatás elsősorban a NiMo katalizátorok esetén volt jelentősebb. Ennek oka, hogy a többgyűrűs aromások kompetitív adszorpció révén gátolják azon kéntelenítési folyamatok lejátszódását, amelyek a hidrogénező reakcióúton játszódnak le.

1.5. A mély heteroatom-eltávolítás ipari megvalósítása

A dízelgázolajok minőségi előírásainak folyamatos szigorodása a kéntelenítő eljárások területén jelentős kutató-fejlesztő tevékenységet indított el. Ez egyrészt a katalizátorok aktivitásának növelésében, a reaktorok belső szerkezetének jobb kialakításában, másrészt a technológiai feltételek optimalizálásában nyilvánul meg. A gázolajok hidrogénező heterogén katalitikus heteroatom eltávolító eljárásai viszonylag azonos felépítésűek (1.11. ábra). Az alapanyagot a recirkuláltatott hidrogéngázzal keverve, csökemencében 330-380°C-ra előmelegítik, majd a reaktorba vezetik, ahol 40-80 bar nyomáson kén-hidrogén és ammónia képződése közben lejátszódnak a heteroatom-eltávolító reakciók. A reaktorból kilépő elegyet nagynyomású szeparátorokban folyadékra és gázra választják szét. Az ammónia és a kén-hidrogén aminos mosással történő eltávolítása után a hidrogéndús gázt recirkuláltatják. A kén-hidrogénből pedig a Claus-üzemben ként állítanak elő. A cseppfolyós terméket nyomáscsökkentés után stabilizáló oszlopban kéntelenített gázolajra, benzinre és fűtőgázra választják szét.

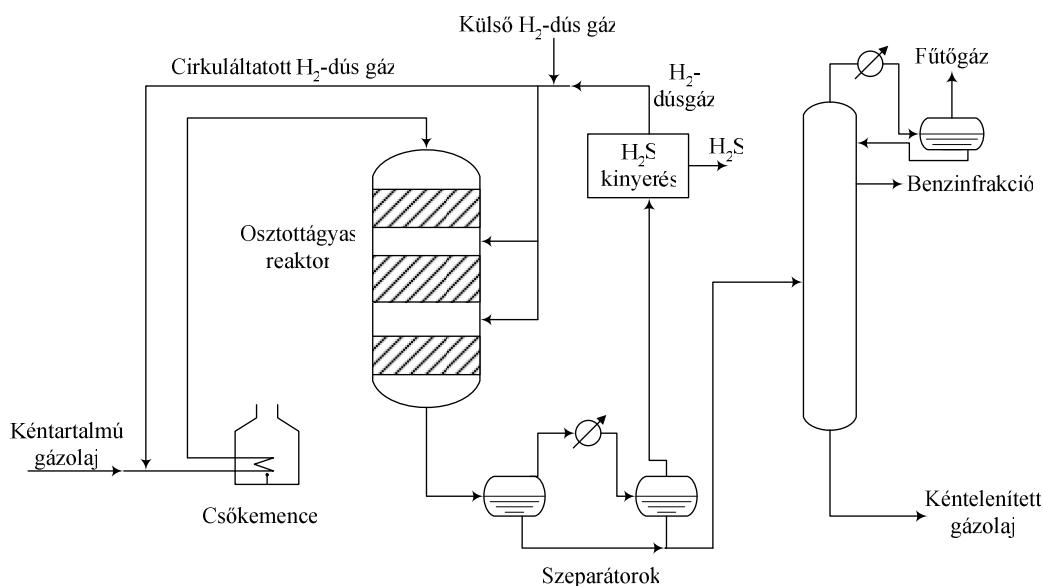
A különböző cégek pl. Haldor-Topsoe, Albemarle (Akzo), Axens (IFP), UOP, Shell/Criterion Catalyst Technology, ExxonMobil Research Engineering stb., hidrogénező kéntelenítő eljárásai alig térnek el egymástól. A főbb különbségek általában a következők [pl. 1, 183-196]:

- reaktorok száma;
- több reaktor esetén azok elrendezése (soros vagy párhuzamos kapcsolás); reaktor(ok) belső kialakítása (egy ágy vagy osztott ágy);
- alapanyag-elosztatás;
- az alapanyag és a hidrogéndús gáz bevezetési helyei és egymáshoz viszonyított irányai;
- az előzőek megvalósítási módjai;
- az alkalmazott katalizátorok száma és összetétele;
- betöltési mód (laza, sűrű);

- az alkalmazott műveleti paraméterek (hőmérséklet, nyomás, folyadékterhelés, hidrogén/szénhidrogén térfogatarány), amelyeket alapvetően az alapanyag minőségi jellemzői, az elérendő termékminőség és a katalizátor határoz meg.

Ha csak a mély heteroatom-eltávolítás megvalósítása a cél, akkor általában egy osztott ágyas reaktor alkalmazása elegendő az előírt kéntartalmú termék előállításához; ekkor egy lépéses eljárásról beszélhetünk. A fontosabb egy lépéses technológiákat az 1.9. táblázatban foglaltam össze.

A mély heteroatom-eltávolítás mellett gyakran az alapanyag más minőségi jellemzőjének javítása is fontos cél, pl. aromástartalom-csökkentése - cetánszám növelés, sűrűségcsökkentés, vagy a hidegfolyási tulajdonságok javítása - paraffinmentesítés. Ezek a folyamatok általában egy második reaktor beépítését, és a két reaktor közti kén-hidrogén és ammónia-mentesítés megvalósítását igénylik, a második reaktorban elhelyezett katalizátor (amely általában nemesfém/zeolit) védelmében. Ekkor kétlépéses eljárásról beszélhetünk.



1.11. Ábra

Gázolajok katalitikus hidrogénező heteroatom-eltávolításának elvi vázlata

A táblázatból látható, hogy az egyes eljárásokhoz mind CoMo, mind NiMo katalizátorokat is kifejlesztettek. Az egyes katalizátorok kiválasztásának szempontjait az alapanyag összetétele, az elérendő termékhozamok, továbbá minőségek, és a műveleti paraméterek függvényében az 1.3. fejezetben már összefoglaltam.

1.9. Táblázat

A korszerű és legelterjedtebb hidrogénező kéntelenítő technológiák [pl. 1, 9, 11, 44-46, 183-196]

Eljárás neve	Licenszadó	Katalizátor neve, típusa	Reaktor belsőszerkezet típusa
Prime-D	Axens (IFP)	HR 526 CoMo/Al ₂ O ₃ HR 568 Co(Ni)Mo/Al ₂ O ₃ HR 548 NiMo/Al ₂ O ₃	EquiFlow Internals, Catapac sűrűbetöltés
SYNHDS	Criterion Catalyst & Technologies, Shell Global Solutions, ABB Lummus	DC 2318 CoMo/Al ₂ O ₃ DC 3110 NiMo/Al ₂ O ₃	High Dispersion Tray Ultra Flat Quench
MAKFinining ULSD	ExxonMobil Research & Engineering, Albemarle Catalysts (Akzo-Nobel), Kellog Brown & Root, Total-Fina Research	KF 757/767 CoMo/Al ₂ O ₃ KF 848/857 NiMo/Al ₂ O ₃	Duplex Distributor Tray Spider Vortex Quench Zone
Haldor Topsoe Diesel Desulfurization	Haldor Topsoe	TK 576 BRIM TM CoMo/Al ₂ O ₃ TK 573/574 NiMo/Al ₂ O ₃	Vapour Lift Distribution Tray Dense Pattern Flexible Distribution Tray
MQD-Unionfining	UOP LLC	N-200 CoMo/Al ₂ O ₃ HC-H NiMo/Al ₂ O ₃	UltraMix Hydroprocessing Reactor Internals

Hangsúlyozni kell azonban azt, hogy a végleges technológiai elrendezést és katalizátor kiválasztását az alapanyaggal végzett katalitikus kísérletek eredményének alapján kell megtenni.

A kéntelenítés sikerességét a katalizátor célirányos kiválasztásán kívül a technológiai folyamat műveleti paramétereinek (hőmérséklet, nyomás, folyadékterhelés, cirkulációs gáz kén-hidrogéntartalma, gázolaj/hidrogén arány) megfelelő kombinációja is döntő mértékben befolyásolja. A következőkben röviden ismertetem az egyes műveleti paraméterek hatását a kéntelenítésre.

Az **alapanyag** kiválasztása során a megfelelő végforráspont megválasztásával elkerülhető, hogy a nehezen kénteleníthető vegyületek nagy koncentrációban legyenek jelen. Mint már előzőleg ismertettem (1.2 fejezet) a legnehezebben kénteleníthető dialkildibenzotiofén származékok koncentrációja a 320°C feletti forráspont-tartományban jelentősen megnő. Ezért az alapanyag kiválasztásánál a végforráspont csökkentése hatékonyabb kéntelenítést tesz lehetővé. Felmerül azonban az a kérdés, hogy az ennél nagyobb forráspontú párlatrész feldolgozását is meg kell oldani. Így önmagában a végforráspont szabályozásával a kis kéntartalmú termékek előállítása nem oldható meg.

A **hőmérséklet** növelésével a kéntelenítési reakciók sebessége nő, így a hőmérséklet-növelésével nagyobb kéntelenítési hatásfokot lehet elérni. Ez azonban csak korlátozott mértékben valósítható meg. Egyrészt a katalizátor aktivitása és a reaktorhőmérséklet között nem lineáris az összefüggés, így egy adott hőmérsékleten túl (katalizátortól függően 350-360°C) a további hőmérséklet-növelés katalitikus aktivitásra gyakorolt hatása nagyon kicsi [pl. 176, 184, 197]. Ezen kívül a legnehezebben kénteleníthető kénvegyületek eltávolításának a hidrogénező reakcióút kedvez, amely exoterm egyensúlyi folyamat és a hőmérséklet növekedésével, mint azt már előzőleg ismertettem, termodinamikai gátlás léphet fel. A hőmérséklet növelésével előtérbe kerülnek továbbá a nem kívánt krakkolási reakciók is, nő a katalizátor dezaktiválódása, rövidebb lesz a ciklus idő, és nagyobb az energiafelhasználás is [1, 189-194]

Ugyanazon katalizátor alkalmazása esetén a **katalizátortérfogat** növelésével, vagy a **folyadékterhelés** csökkentésével csökkenthető a termékáram kéntartalma. A katalizátor betöltése során, ha sűrű betöltést (dense loading) alkalmaznak a laza (sock loading) helyett, akkor kb. 15%-os katalizátortérfogat növelés érhető el [65, 117, 118, 193, 198]. A katalizátortérfogat-növeléssel azonos hatása van a reakcióidő növelésének, azaz a folyadékterhelés csökkentésének [10, 176, 183-190]. A túlzott térsebesség-csökkentés azonban részben

kapacitáscsökkenést, részben pedig a katalizátor felületén kokszképződést okoz [11, 199]. Ez utóbbi a hidrogén parciális nyomásának növelésével bizonyos mértékig visszaszorítható.

A **hidrogén parciális nyomásának** növelése és a **kén-hidrogén parciális nyomásának** csökkentése szintén növeli a kéntelenítés hatékonyságát. A kén-hidrogén gátolja a kéntelenítési reakciók lejárásodását főleg nagyobb nyomáson és elsősorban CoMo katalizátor alkalmazása esetén [65, 118, 131, 138, 162]. Ennek oka valószínűleg az, hogy magasabb nyomáson növekszik a folyadékba beoldódó kén-hidrogén mennyisége. Mint azt már tárgyaltam a CoMo katalizátoron a kéntelenítés első sorban hidrogenolízissel történik, amely reakcióútra a kén-hidrogénnek jelentős gátló hatása van, így a növekvő kén-hidrogénkoncentráció csökkenti a bruttó reakciósebességet, amelyet a reaktor hőmérséklet-növelésével lehet kompenzálni [118, 162]. A hidrogén parciális nyomásával a kéneltávolítás mértéke egyenesen, a termék megmaradó kéntartalma pedig fordítottan arányos. Azonos össznyomás, de nagyobb hidrogénkoncentráció esetén jobb kéntelenítési hatásfokot lehet elérni. A cirkulációs gáz hidrogénkoncentrációját az alapanyag minőségének és a kéntelenítés kívánt mértékének megfelelően kell megválasztani. Ha sok szénhidrogént tartalmaz a hidrogéndús gáz, csökken a hidrogén parciális nyomása, amit viszont az össznyomás növelésével vagy a folyadék térsebesség (folyadékterhelés) csökkentésével lehet kompenzálni. Ezért a cirkulációs gáz egy részét mindig lefúvatják, és annak mennyiségét külső hidrogénnel pótolják.

A reaktorba belépő kén-hidrogén kompetitív adszorpcióval elfoglalja a katalizátor aktív helyeit, és így csökkenti a rendelkezésre álló aktív helyek számát. Ennek következménye, hogy ugyanazon termékjellemzők eléréséhez növelni kell a katalizátor hőmérsékletét, ami pedig lerövidíti annak élettartamát. Általános érvényű tapasztalati szabály, hogy a recirkulációs gáz kén-hidrogéntartalmát 2 tf% alatt kell tartani [pl. 190].

A **hidrogéndús gáz/alapanyag arány** növelésével csökken a kén-hidrogén átlagos parciális nyomása és nő a katalizátor látszólagos aktivitása [65, 118, 193-199]. A hidrogén/alapanyag térfogatától döntően függ a kéntelenítés hatásfoka, mivel befolyásolja a kéntelenítési reakciók egyensúlyát, sebességét és a kontaktidőt. Az elméletileg szükséges hidrogénmennyiség (kémiai hidrogénigény) esetén a reakciósebesség viszonylag kicsi. Ezért egy bizonyos mértékű hidrogénfelesleget kell alkalmazni. (A H_2 /alapanyag térfogatarány középpárlatok esetén általában $150-500 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$.) Ennek oka, hogy a heteroatomok vagy más reakcióképes molekulák a katalizátor aktív helyein igen aktív alakulatokat hoznak létre, amelyek ideális esetben a hidrogénnel reagálnak [116, 196, 197]. Ha lokális hidrogénhiány

alakul ki, akkor ezek a reaktív alakulatok más molekulákkal polimerizálódva vagy kondenzálódva kokszképződést idéznek elő a katalizátoron, ami csökkenti az aktív helyek számát. Ez rövidebb katalizátor-élettartamhoz, és a katalizátorágy alján - ahol a legkisebb a hidrogénnyomás - a nyomás növekedéséhez vezethet. E probléma kezelésére az AKZO cég az úgynevezett „hidrogén-hozzáférési szám” (H_2HFSZ) alkalmazását javasolja [116]:

$$H_2HFSZ = \frac{H_2/\text{alapanyag térfogatarány a reaktor belépési pontján (m}^3/\text{m}^3)}{\text{kémiai hidrogénfogyasztás (m}^3/\text{m}^3\text{alapanyag)}} \quad (1.6)$$

Az ajánlott érték atmoszférikus desztillátumok esetén 3, de legalább 2, nehézpárlatok és krakkolt alapanyagok esetén 4, de legalább 3. Természetesen a gázcirkuláció nagyságát gazdaságossági megfontolások is befolyásolják. Bár a nagy cirkulációs sebesség a katalizátort tisztán tartja, és megnöveli aktív élettartamát, de csökken a kontaktidő, egy kicsit a hatásfok is, és a többszöri komprimálás és hűtés is többletköltséggel jár.

Az előzőekben részletezett irodalmi összefoglaló alapján megállapítható, hogy napjainkban és a közeljövőben is a dízelgázolaj előállítás egyik kulcskérdése a gázolajpárlatok mély kéntelenítésének megvalósítása. A jelenlegi ismeretek szerint hosszabb távon is a mély kéntelenítés legfontosabb ipari megvalósításai a hidrogénező heterogén katalitikus eljárások lesznek, annak ellenére, hogy intenzív kutató-fejlesztő tevékenység folyik más, alternatív kéntelenítő eljárások kidolgozására is.

Nagyon sok közlemény foglalkozik a kéntelenítés katalizátoraival, az egyedi kénvegyületeknek modellelegyekben történő átalakulásának vizsgálatával. Irodalmi összefoglalómban azonban igyekeztem rámutatni arra, hogy számos, nagyon fontos tudományos terület még felderítetlen és hiányos, például:

- gázolajok kénvegyületének összetétele és a kéntelenítés folyamata közötti összefüggések vizsgálata;
- a dibenzotiofén és alkil-dibenzotiofén származékok kéntelenítésének vizsgálata ipari alapanyagban, a mély kéntelenítés műveleti körülményei között;
- az alapanyagok összetételének hatása a mély kéntelenítés megvalósítására, egy lépéses, illetve kétlépéses hidrogénező heterogén katalitikus kéntelenítés esetén.

Összefoglalva, még számos, a gázolajok kéntelenítésével kapcsolatos eddigi tudományos ismeret egyértelmű megerősítésére és újabb felismerések igazolására van szükség.

2. KÍSÉRLETI RÉSZ

Kísérleti munkám során különböző összetételű - kén-, nitrogén- és aromástartalmú - gázolajpárlatok mély heteroatom-eltávolítását és aromástartalom-csökkentését vizsgáltam. Ennek során vizsgáltam egyrészt nagy kén- és nitrogéntartalmú alapanyagok egy lépéses heteroatom-eltávolítását NiMo/Al₂O₃/promotor katalizátoron. Továbbá, már részlegesen kéntelenített gázolajpárlatok további mély heteroatom-eltávolítását és aromástartalom-csökkentését PtPd/USY, PtPd/SiO₂-Al₂O₃ és PtPd/Al₂O₃ katalizátorokon. Célom volt:

- annak megállapítása, hogy az alapanyag összetétele /kén-, nitrogén- és aromástartalma, kénvegyület-megoszlása, forrásponttartománya/ hogyan befolyásolja azok kéntelenítési folyamatát;
- a gázolajpárlatokban lévő egyedi kénvegyületek közül azon vegyülettípusok kiválasztása, amelyek legnagyobb mértékben befolyásolják a mély kéntelenítés sikerességét, továbbá e vegyületek átalakulásának vizsgálata;
- annak megállapítása, hogy a műveleti paraméterek és az alapanyagok összetétele /kén-, nitrogén- és aromástartalma, keverőkomponensei, forráspont-tartománya stb./ hogyan befolyásolják az elérhető kéntelenítés mértékét;
- a heteroatom-eltávolítás és aromástartalom-csökkentés alkalmazástechnikai előnyeinek és hátrányainak, illetve a hátrányok kiküszöbölésének vizsgálata;
- annak megállapítása, hogy a nyert termékek motorikus alkalmazása során milyen mértékű kipufogógáz-emissziócsökkenés érhető el.

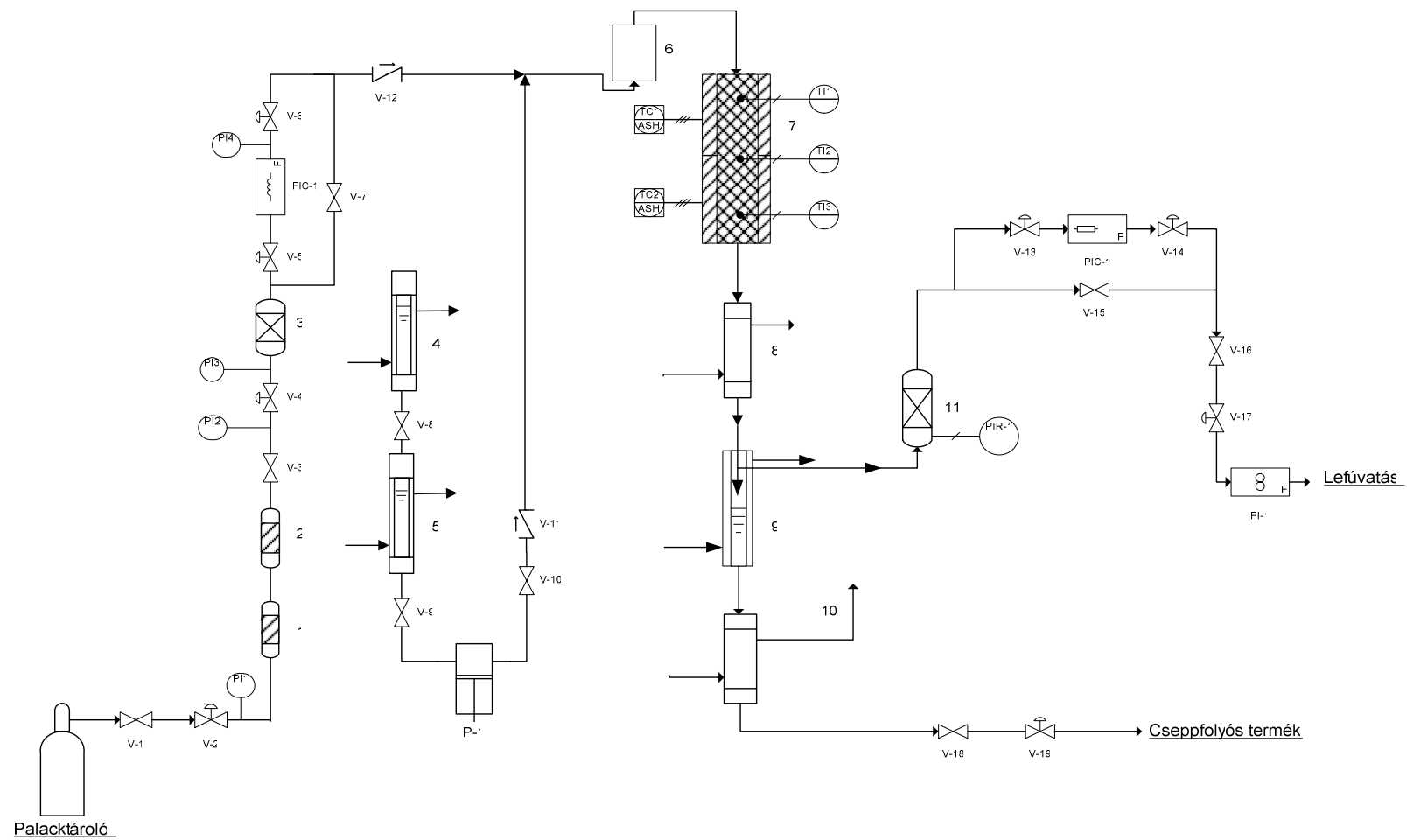
2.1. Kísérleti berendezés

A hidrogénező heterogénkatalitikus kéntelenítő kísérleteket a Finommechanikai- és Elektronikus Műszergyártó Szövetkezet által gyártott, és a Tanszéken módosított OL-105/1 típusú ikerreaktoron végeztem. Ez a berendezés tartalmazza azokat a legfontosabb készülékeket és gépegységeket, amelyek az iparban egy kéntelenítő üzem reaktorkörében is megtalálhatók. A berendezés egyszerűsített folyamatábráját a 2.1. ábra szemlélteti.

A kísérletek lefolytatásához szükséges hidrogént (egyéb gázt), palacktárolóban elhelyezett megfelelő nyomásszintű hidrogénpalackok vagy egyéb gázpalackok biztosították, amelyeket fajtánként külön-külön egy-egy gyűjtőcsőre csatlakoztak. Az innen érkező hidrogén (egyéb gáz) vezetéken jut el a kísérleti berendezésig, majd elzárószelepen(V-1), illetőleg szabályozószelepen(V-2) keresztül jut be a rendszerbe. A palackok nyomását egy 250 bar méréshatárú Bourdon-csöves manométer(PI1) mérte. A hidrogéngáz esetleges oxigéntartalmának vízzé történő átalakítására saválló acélból készült edényben(1) levő palládium/alumínium-oxid katalizátor szolgált. A hidrogén (egyéb gáz) víztartalmának és/vagy az oxigénátalakításkor képződött víznek a megkötése a LINDE-4A molekulaszitával töltött edényben(2) történt. Az előkészített gáz nyomását egy elzárószelep(V-3) után elhelyezett 100 bar méréshatárú manométer(PI2) mérte.

A hidrogén (egyéb gáz) egy szabályozószelepen(V-4), egy újabb 100 bar méréshatárú nyomásmérőn(PI3), egy gázszűrőn(3) áramlik át, ahol az üzemmódtól függően keveredik az esetlegesen cirkuláltatott gázzal.

A gázszűrőből kilépő gáz a V-5 szelepen át az FIC-1 jelű Brooks-típusú áramlásmennyiség-mérő/-szabályozó készüléken halad keresztül; ez az üzemmódtól függően alkalmas a reaktorba belépő gáz mennyiségének szabályozására, illetve a készüléken áthaladó gáz mennyiségének kijelzésére. A szabályozóból kilépő gáz nyomását a PI4 jelű manométer mérte. Ezután a gáz a V-6 jelű szelepen és a V-12 jelű visszacsapó-szelepen keresztül jut a keveredési ponthoz. A szabályozó kiiktatása a megkerülő vezetékbe épített V-7 jelű szeleppel lehetséges.



2.1. Ábra
A kísérleti berendezés folyamatábrája

Az 2.1. ábra jelölésmagyarázata:

V-1, V-3, V-7, V-8, V-9, V-10, V-15, V-16, V-18	elzárószelep	5	adagoló büretta
V-2, V-4, V-5, V-6, V-13, V-14, V-17, V-19	szabályozószelep	P-1	szivattyú
PI1, PI2, PI3, PI4	manométer	6	előmelegítő
1	oxigéneltávolítás	7	reaktor
2	gázsűrítő	8, 10	hűtő
3, 11	gázsűrítő	9	szeparátor
FIC-1	gázáramlás mérő/ szabályozó	PIR-1	nyomásregisztráló
V-11, V-12	visszacsapószelep	FI-1	vizes gázóra
4	tárolóbüretta	PIC-1	nyomásmérő/szabályozó

A folyadék halmazállapotú alapanyag a köpennyel ellátott, és állandó hőmérsékleten tartott tároló(4) bürettából elzárószelepen(V-8) keresztül jutott a szintén termosztált adagoló bürettába (5). Innen a folyadék egy elzárószelepen(V-9) át a dugattyús szivattyú(P-1) szívóoldalához került. A szivattyú(P-1) a folyadékot egy elzárószelepen(V-10) és egy visszacsapószelepen(V-11) keresztül juttatta a keveredési ponthoz. Az alapanyag és a hidrogén ezután az előmelegítőbe(6) került, majd továbbhaladva a reaktorba(7) jutott, ahol a kémiai reakció végbement. Az előmelegítő fűtése toroid transzformátorral szabályozható, míg a reaktor hőmérséklete pedig ellenállásfűtéssel, illetőleg ASH-típusú elektronikus szabályozók (TC1, TC2) segítségével. A katalizátorágy hossza mentén a hőmérséklet (TI1, TI2, TI3) 3 helyen mérhető. A reaktorból távozó termékelegy egy hűtőn(8) keresztül a szeparátorba(9) került. Ezekben a reaktor gőzállapotú termékei kondenzálódtak és megtörtént a cseppfolyós termék és a kis forráspontú gázok/gőzök (hidrogén, könnyű krakktermékek) elválasztása. A cseppfolyós terméket további hűtőn(10), elzáró(V-18)- és szabályozó(V-19) szelepen keresztül vettem el. A hűtők és a szeparátor hűtése csapvízzel történt.

A szeparátorból kilépő gáz egy szűrőn(11) áramlott keresztül, amelyhez egy nyomásmérő/regisztráló (PIR-1) csatlakozik. A szűrőből kilépő gáz a V-13 szelepen át a Brooks-típusú nyomásmérő/szabályozó (PIC-1) műszeren haladt át, amely üzemmódtól függően alkalmas a reaktorrendszer nyomásának szabályozására, illetve a szeparátor/gázsűrítő

utáni rendszernyomás mérésére. A szabályozó kiiktatása a megkerülő vezetékbe épített V-15 jelű szeleppel lehetséges. A készülékből kilépő gáz a V-14 szabályozószelepen és V-16 elzárószelepen átvezetve a V-17 szabályozó szelepen keresztül expandáltat, majd a gáz vizes gázórán (FI-1) haladt át, amely a lefúvatott gáz mennyiségét mérte.

2.2. Felhasznált anyagok

2.2.1. Katalizátorok

Kísérleti munkám során különböző típusú katalizátorokat alkalmaztam, így ezek tulajdonságait és előkészítését a megfelelő fejezetekben ismertetem.

2.2.2. Az alapanyagként alkalmazott gázolajok

A heterogénkatalitikus kísérletek alapanyagaként felhasznált különböző összetételű gázolajokat a MOL Rt. bocsátotta rendelkezésemre. Az alapanyagok összetételét az adott fejezetben közölöm.

2.2.3. Gázok

A heterogén katalitikus kísérletek során a Messer Griesheim Hungaria Kft. által forgalmazott hidrogént alkalmaztam.

2.3. Kísérleti módszer

Az alapanyagot mindegyik kísérletsorozatnál 15 ± 1 °C-ra termosztáltam a tároló-, illetőleg adagoló bürettában. Az egyes kísérleteknél előírányzott folyadékterhelés beállítása a 15°C-ra érvényes térfogatra vonatkoztatva történt, a szivattyú szállítóteljesítményének szabályozásával. A hidrogén/szénhidrogén térfogatarány beállítása nyomás alatt üzemelő gázáramlás-mérő segítségével történt.

A szeparátorból kilépő hidrogéndús gáz kén-hidrogénmentesítése nem állt módomban, illetőleg azt nem is találtam célszerűnek, ezért a kísérletek során teljes gázlefúvatást alkalmaztam.

A reaktorból távozó termékelegy hőmérsékletének csökkentésére szolgáló hűtőt, a szeparátort és a termékgyűjtő edényt kriosztátban lehűtött víz cirkuláltatásával 15 ± 1 °C

hőmérsékleten tartottam. Az egy-egy kísérlet során nyert cseppfolyós termék térfogatát és tömegét ezen a hőmérsékleten olvastam le a kísérlet befejezésekor.

A kísérletek végrehajtása során a mérendő adatokat 1/4 óránként jegyeztem fel. A műveleti paramétereket a következő pontossággal tudtam tartani:

hőmérséklet:	$\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$
nyomás:	$\pm 0,5\text{ bar}$
foliadékbetáplálás sebessége:	$\pm 1\text{ cm}^3/\text{óra}$
lefúvatott gáz mennyisége:	$\pm 0,5\text{ dm}^3/\text{óra}$.

Egy-egy kísérletet csak azután kezdtem meg, ha a rendszer állapota állandósult. A laboratóriumi kísérleti berendezésben uralkodó állapotot akkor tekintettem állandósultnak, ha az egyes mérési paraméterek értékei 3-5 órán át már csak az előbb felsorolt határokon belül változtak.

Az egy-egy adott hőmérsékleten lefolytatott kísérletsorozat esetén először mindig a legnagyobb folyadékterhelés mellett végeztem kísérleteket. Ezután ennek értékét lépcsőzetesen csökkentettem, az egyéb paraméterek állandó értéke mellett. A katalizátor esetleges aktivitásváltozásának nyomon követésére a vizsgált hőmérsékleteken megismétltem az első pontok egyikét.

A cseppfolyós termékekben oldódott kén-hidrogén gázt a folyadékon átbuborékolgatott nitrogénnel távolítottam el. A nitrogén átvezetést mindaddig végeztem, míg a kilépő gázáramba tartott, telített ólom-acetát oldattal átitatott szűrőpapír színváltozást mutatott (ólom-szulfid keletkezése miatt megfeketedett).

2.4. Vizsgálati és számítási módszerek

2.4.1. Alapanyag- és termékvizsgálati módszerek

Az alapanyag és a heterogén katalitikus kéntelenítési kísérletek során nyert cseppfolyós termékek főbb jellemzőit a 2.1 táblázatban megadott szabványok, illetőleg módszerek, és az azokban közölt precizitási előírások betartásával határoztam meg.

2.1. Táblázat

Az alapanyagok és termékek minőségi jellemzőinek vizsgálati módszerei

Jellemzők	Szabvány (módszer)
Sűrűség, g/cm ³	MSZ EN ISO 12185
Kinematikai viszkozitás 40 °C-on, mm ² /s	MSZ EN ISO 3104
Lobbanáspont (Pensky-Martens), °C	MSZ EN 22719
Cetánindex	ASTM D 4737
Cetánszám (Ignition Quality Tester)	ASTM D 6890
Kéntartalom, mg/kg	EN ISO 20846
Nitrogéntartalom, mg/kg	ASTM D 6366
Szerkezetcsoporthatározás, %	
IR	MSZ 09-60134
Szuperkritikus folyadékkromatográfia, SFC	ASTM D 5186
Nagynyomású folyadékkromatográfia, HPLC	MSZ 10907
Engler desztilláció	MSZ 15966
Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet, CFPP, °C	MSZ EN ISO 116

Az alapanyagok és a termékek kénvegyületeinek megoszlását atomemissziós detektorral kapcsolt gázkromatográfiás módszerrel (GC-AED) határoztam meg. A mérés során alkalmazott paraméterek:

kromatográf: Agilent 6890N

detektor: HP 5921-A, a kén 181 nm-es hullámhosszán

oszlop: HP-5 (30m x 0,32mm x 0,25µm)

hőfokprogram: induló hőmérséklet: 80°C, majd 4°C/perc 300°C-ig, majd ott 25 perc hőtartás.

2.4.2. Technológiai számítások

A vizsgált katalizátorok kén- és nitrogéneltávolító, valamint aromástelítő hatékonyságát az 2.1.-2.3. egyenlet alapján határoztam meg.

Kéntelenítő hatékonyság:

$$\text{HDSH, \%} = 100 (S_{\text{alapanyag}} - S_{\text{termék}}) / S_{\text{alapanyag}} \quad (2.1)$$

ahol $S_{\text{alapanyag}}$: az alapanyag kéntartalma, mg/kg

$S_{\text{termék}}$: a termék kén tartalma, mg/kg.

Nitrogén eltávolító hatékonyság:

$$\text{HDNH, \%} = 100 (N_{\text{alapanyag}} - N_{\text{termék}}) / N_{\text{alapanyag}} \quad (2.2)$$

ahol $N_{\text{alapanyag}}$: az alapanyag nitrogéntartalma, mg/kg

$N_{\text{termék}}$: a termék nitrogéntartalma, mg/kg.

Aromástelítő hatékonyság:

$$\text{HDAH, \%} = 100 (A_{\text{alapanyag}} - A_{\text{termék}}) / A_{\text{alapanyag}} \quad (2.3)$$

ahol $A_{\text{alapanyag}}$: az alapanyag összes aromástartalma, %

$A_{\text{termék}}$: a termék összes aromástartalma, %

2.4.3. Emissziót becslő számítások

Ez elmúlt években nagyszabású kutatási projektek zajlottak Nyugat-Európában annak megállapítására, hogy a motorhajtóanyagok összetétele, illetve egyes tulajdonságai hogyan befolyásolják a káros anyagok kibocsátást. Az Európai Autógyártók Szövetsége (ACEA - European Automobile Manufacturers Association) és az Európai Kőolajfeldolgozók és Forgalmazók Szervezete (EUROPIA - European Government Affairs Organisation of the Oil Refining and Marketing Industry in the EU) több mint 10 millió EUR-t fordított az „AUTO/OLAJ” Programra, mely során több mint 500 000 adatot dolgoztak fel [200]. Hasonló vizsgálatokat végzett a kőolajipari vállalatok által alapított CONCAWE (Conservation of Clean Air and Water in Europe) is [200]. Mindkét program keretében nagyszámú kísérleti adaton alapuló tapasztalati képleteket állítottak föl a káros anyagok emissziójának becslésére. A dízelgázolajok emissziós értékeinek kiszámítását a következő képletekkel végeztem [200, 201].

Könnyű dízelmotorok esetén:

$$E_{\text{CO}} (\text{g/km}) = -1,3250726 + 0,003037 \cdot d - 0,025643 \cdot C_{\text{PA}} - 0,015856 \cdot \text{CN} + 0,0001706 \cdot T_{95} \quad (2.4)$$

$$E_{\text{HC}} (\text{g/km}) = -0,293192 + 0,0006759 \cdot d - 0,0007306 \cdot C_{\text{PA}} - 0,0032733 \cdot \text{CN} - 0,000038 \cdot T_{95} \quad (2.5)$$

$$E_{\text{NOx}} (\text{g/km}) = 1,0039726 - 0,0003113 \cdot d + 0,027263 \cdot C_{\text{PA}} - 0,0000883 \cdot \text{CN} - 0,0005805 \cdot T_{95} \quad (2.6)$$

$$E_{\text{PM}} (\text{g/km}) = [-0,3879873 + 0,0004677 \cdot d + 0,0004488 \cdot C_{\text{PA}} +$$

$$+ 0,0004098 \cdot \text{CN} + 0,0000788 \cdot T_{95}] \cdot [1 - 0,00016 (450 - C_S)] \quad (2.7)$$

Nehéz dízelmotorok esetén:

$$E_{\text{CO}} (\text{g/kW h}) = 224407 - 0,0011 \cdot d + 0,00007 \cdot C_{\text{PA}} - 0,00768 \cdot \text{CN} - 0,00087 \cdot T_{95} \quad (2.8)$$

$$E_{\text{HC}} (\text{g/kW h}) = 1,61466 - 0,00123 \cdot d + 0,00133 \cdot C_{\text{PA}} - 0,00181 \cdot \text{CN} - 0,00068 \cdot T_{95} \quad (2.9)$$

$$E_{\text{NO}_x} (\text{g/kW h}) = -1,75444 + 0,00906 \cdot d + 0,0163 \cdot C_{\text{PA}} - 0,00493 \cdot \text{CN} + 0,00266 \cdot T_{95} \quad (2.10)$$

$$E_{\text{PM}} (\text{g/kW h}) = [0,06959 + 0,00006 \cdot d + 0,00065 \cdot C_{\text{PA}} + 0,00001 \cdot \text{CN}] \cdot [1 - 0,000086 (450 - C_S)] \quad (2.11)$$

amely egyenletekben

E_{CO} a szénmonoxid emissziója,

E_{HC} a szénhidrogén-emisszió,

E_{NO_x} a nitrogén-oxidok emissziója,

E_{PM} részecske-emisszió,

d sűrűség 15,6°C-on, kg/m^3 ,

C_{PA} a dízelgázolaj két- és többgyűrűs aromástartalma, %,

C_S a dízelgázolaj kéntartalma, mg/kg ,

CN a dízelgázolaj cetánszáma,

T_{95} az Engler desztillációs görbe 95 ftf%-hoz tartozó hőmérséklete, °C.

3. EREDMÉNYEK

3.1. Gázolajpárlatok egylépéses mély kéntelenítésének vizsgálata

3.1.1. Gázolajpárlatok összetételének hatása a kéntelenítésre

A gázolajpárlatok kéntelenítésének vizsgálata során kísérleti munkám egyik lépése volt a gázolajok kéntelenítésének és azok kénvegyület-összetétele és más kémiai jellemzői - aromástartalom, nitrogéntartalom - közti összefüggések vizsgálata.

Kísérleteimhez négy különböző összetételű gázolajpárlatot választottam ki, amelyek a hazai kőolaj-feldolgozás jellemző termékei. Ezek a gázolajok két alapanyagbázisból származtak, nevezetesen hazai kőolajból nyert algyői könnyű- és nehézgázolaj, illetve orosz eredetű kőolajból előállított könnyű- és nehézgázolaj, amelyek fontosabb tulajdonságait a 3.1. táblázatban foglaltam össze.

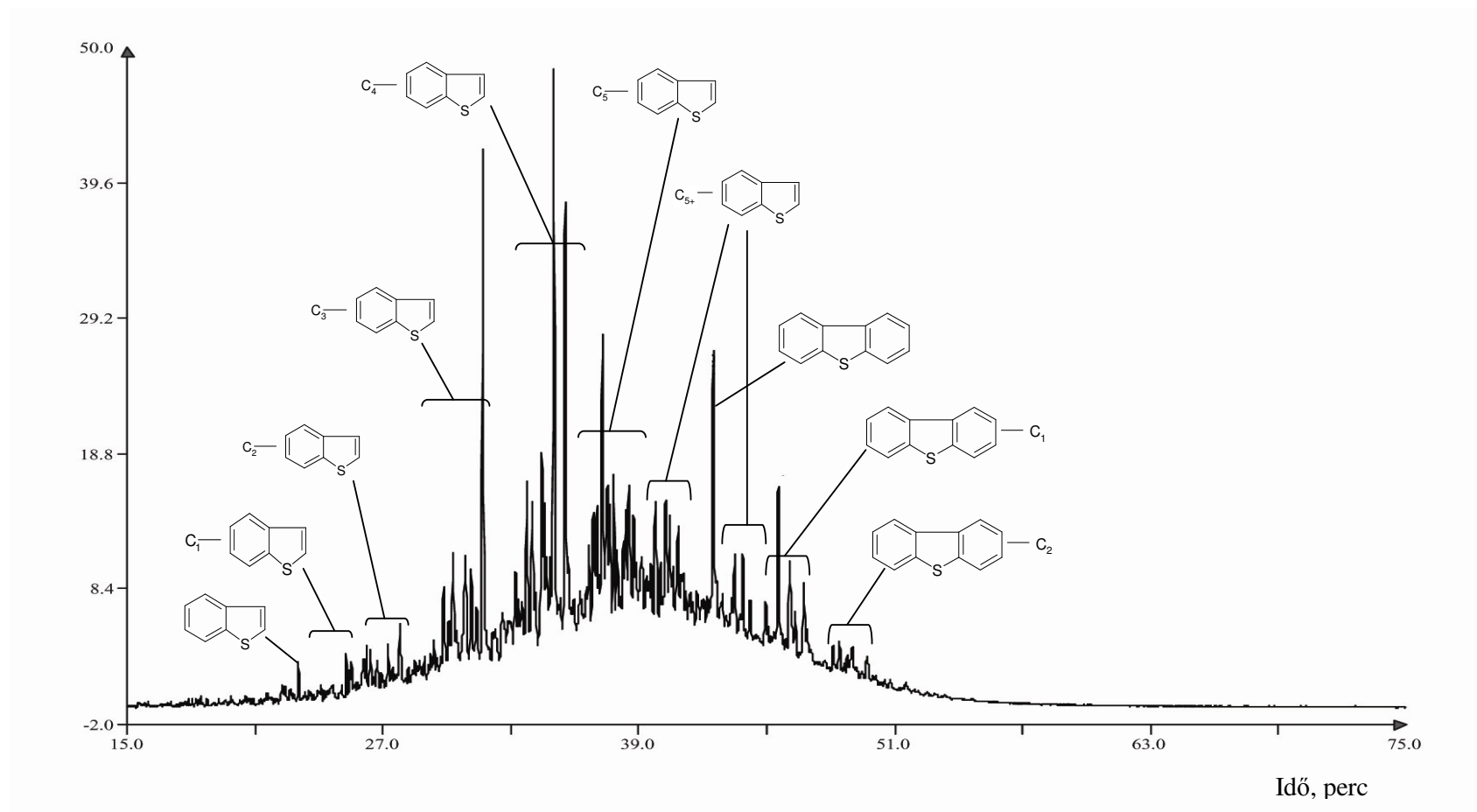
Az algyői és az orosz kőolajból nyert gázolajpárlatokat összehasonlítva jól látható, hogy mind az algyői könnyű és nehéz gázolaj lényegesen kisebb heteroatom- és aromástartalmú, mint a megfelelő orosz eredetű volt. Ezen kívül, a hasonló forráspont-tartományú alapanyagok esetén az orosz könnyű- és nehézgázolaj becsült átlagos molekulatömege is nagyobb volt.

A vizsgálat első lépéseként meghatároztam a négy gázolaj kénvegyület-összetételét, amelyhez a 2. fejezetben már ismertetett GC-AED módszert alkalmaztam. A kénszelektív kromatogramok mellett, felvettem a minták „karbon kromatogramját” is, amely segítséget nyújtott a kénvegyület csoportok azonosításában. Az orosz könnyűgázolaj kén és karbon kromatogramjait a 3.1. és 3.2. ábrákon mutatom be, míg a többi gázolaj megfelelő kromatogramjai a Melléklet M2.-M7. ábráin láthatók.

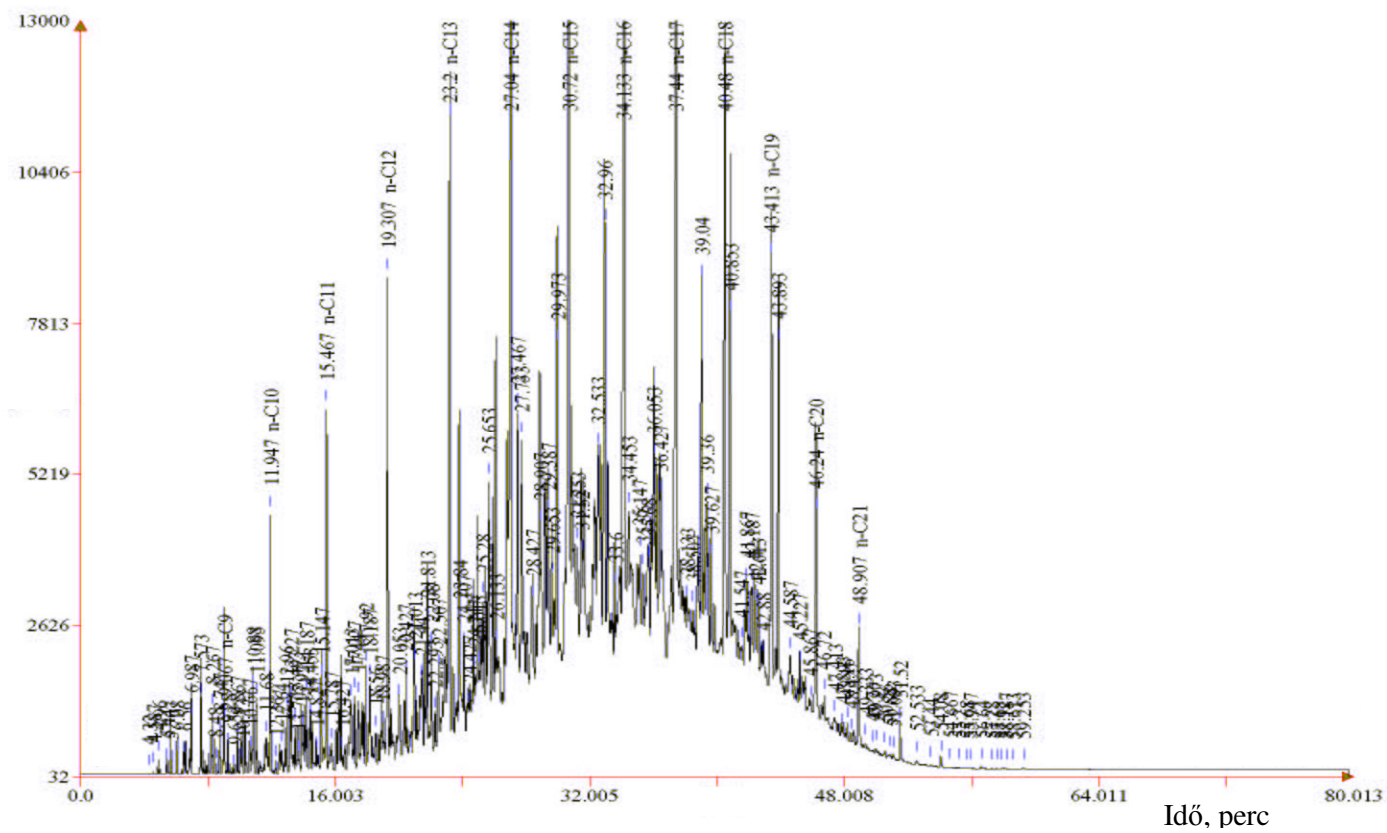
A kénvegyület-csoportok azonosítását közvetlen és közvetett módon a következők szerint végeztem.

3.1. Táblázat
A felhasznált alapanyagok jellemzői

Alapanyag neve	Algyői könnyű gázolaj	Algyői nehéz gázolaj	Orosz könnyű gázolaj	Orosz nehéz gázolaj
Minta jele	AKGO	ANGO	OKGO	ONGO
Sűrűség 15°C-on, kg/m ³	797,1	820,0	835,2	860,0
Kéntartalom, mg/kg	600	1200	5100	9910
Nitrogéntartalom, mg/kg	5	114	9	286
Aromástartalom, %				
egygyűrűs	8,9	8,5	16,6	21,4
kétgyűrűs	4,2	3,9	8,0	10,4
három és többgyűrűs	0,7	2,1	1,0	4,1
összes aromástartalom	13,8	14,5	25,6	35,9
Szerkezetcsoport összetétel, %				
C _A	12,2	11,1	16,1	16,9
C _P	66,6	71,2	74,6	61,8
C _N	21,2	17,7	9,3	21,3
Desztillációs jellemzők, °C				
kezdő forráspont	169	172	154	188
2 tf %	189	216	198	237
5 tf %	194	235	220	265
10 tf %	197	248	233	284
20 tf %	206	260	241	297
30 tf %	215	275	254	309
40 tf %	219	283	260	317
50 tf %	224	291	266	324
60 tf %	229	298	272	330
70 tf %	237	307	278	336
80 tf %	249	319	281	343
90 tf %	265	336	284	354
95 tf %	281	358	301	368
végforráspont	291	374	306	376
Cetánindex	54,8	62,1	52	53
Dermedéspont, °C	-34	-2	-25	-2
CFPP, °C	-24 alatt	0	-23	0
Zárttéri lobbanáspont, °C	52	64	59	70
Becsült átlagos molekulatömeg	173	223	199	248



3.1. Ábra
OKGO kénselektív kromatogramja



3.2. Ábra

OKGO karbonszelektív kromatogramja

- a., Standard vegyületek alkalmazása, amelyeket egy nagymértékben hidrogénezett, gyakorlatilag kénmentes gázolajpárlatban oldottam fel a mátrixhatás csökkentése érdekében. A heterociklusos kénvegyületek közül standardként benztiofént, dibenzotiofént, 4-metil-dibenzotiofént, 4,6-dimetil-dibenzotiofént és 4,6-dietyl-dibenzotiofént alkalmaztam, amelyeket a Sigma-Aldrich cégtől szereztem be.
- b., A kéneloszlás mellett felvett karboneloszlás kromatogramján jól megfigyelhetők a gázolajban lévő n-paraffinok csúcsai (3.2. ábra), amelyek azonosítását standard vegyületek alkalmazásával végeztem el. Az n-paraffinokhoz hozzárendelhető forráspont pedig kijelölte, hogy adott retencioidő-tartományban milyen forrásponttal rendelkező kénvegyület-csoportok lehetnek.
- c., A vizsgált gázolajpárlatok hidrogénezett termékeiről felvett kromatogramok segítségével a nehezen kénteleníthető vegyületek, pl. 4,6-etyl-metil-dibenzotiofén, azonosítása volt lehetséges.
- d., Természetesen a csúcsok azonosításához segítséget nyújtottak a hasonló forráspont-tartományú gázolajokról a szakirodalomban megtalálható kénvegyület-eloszlás vizsgálatok eredményei is.

A vizsgált gázolajok a.-d. pontokban leírtak figyelembe vételével végzett kénvegyület-, illetve kénvegyület-csoport azonosítás eredményeit a 3.2. és 3.3. táblázatban, illetve a megfelelő kromatogramokon (3.1. ábra, Melléklet ábrái) foglaltam össze. A 3.2. és a 3.3. táblázatban lévő jelölések magyarázata:

- C₁-benztiofének: metil-benztiofének;
- C₂-benztiofének: olyan származékok amelyeknek alkilcsoportja(i) összesen két szénatomot tartalmaz(nak);
- C₃-benztiofének: olyan származékok, amelyek alkilcsoportja(i) összesen három szénatomot tartalmaz(nak);
- C₄-benztiofének: olyan származékok, amelyeknek alkilcsoportja(i) összesen négy szénatomot tartalmaz(nak);
- C₅-benztiofének: olyan származékok, amelyeknek alkilcsoportja(i) összesen öt szénatomot tartalmaz(nak);
- C₅₊-benztiofének, olyan származékok, amelyek alkilcsoportja(i) összesen több mint öt szénatomot tartalmaz(nak);
- C₁-dibenzotiofének: metil-dibenzotiofének;

C₂-dibenzotiofének: olyan származékok, amelyek alkilcsoportja(i) összesen két szénatomot tartalmaz(nak);

C₃-dibenzotiofének: olyan származékok, amelyek alkilcsoportja(i) összesen három szénatomot tartalmaz(nak);

C₄-dibenzotiofének: olyan származékok, amelyek alkilcsoportja(i) összesen négy szénatomot tartalmaz(nak);

C₄₊-dibenzotiofének: olyan származékok, amelyek alkilcsoportja(i) összesen több mint négy szénatomot tartalmaz(nak).

3.2. Táblázat
Az algyői és orosz könnyűgázolajban a kén megoszlása vegyületenként

Kénvegyület típusa	AKGO	OKGO
	Terület %	
Benzotiofén előtt eluálódott	4,4	1,4
Benzotiofén	0,3	0,2
C ₁ -benzotiofének	1,9	0,4
C ₂ -benzotiofének	8,0	6,0
C ₃ -benzotiofének	13,4	15,2
C ₄ -benzotiofének	20,3	29,8
C ₅ -benzotiofének	22,4	16,6
C ₅₊ -benzotiofének	18,2	15,0
Dibenzotiofén	8,3	2,9
C ₁ -dibenzotiofének	2,7	7,1
ezen belül 4-metil-dibenzotiofén	1,7	2,3
C ₂ -dibenzotiofének	0,1	4,5
ezen belül 4,6-dimetil-dibenzotiofén	0,1	0,7
C ₃ -dibenzotiofének	-	0,8
ezen belül 4,6-etil-metil-dibenzotiofén	-	0,6

A 3.2. táblázatban az algyői és az orosz könnyűgázolaj kénvegyület-eloszlását foglaltam össze. Az adatok alapján látható, hogy a könnyűgázolajok forráspon-tartományában a jellemző kénvegyület-típusok az alkil-benzotiofének, ezen belül is az alkil-oldalláncban

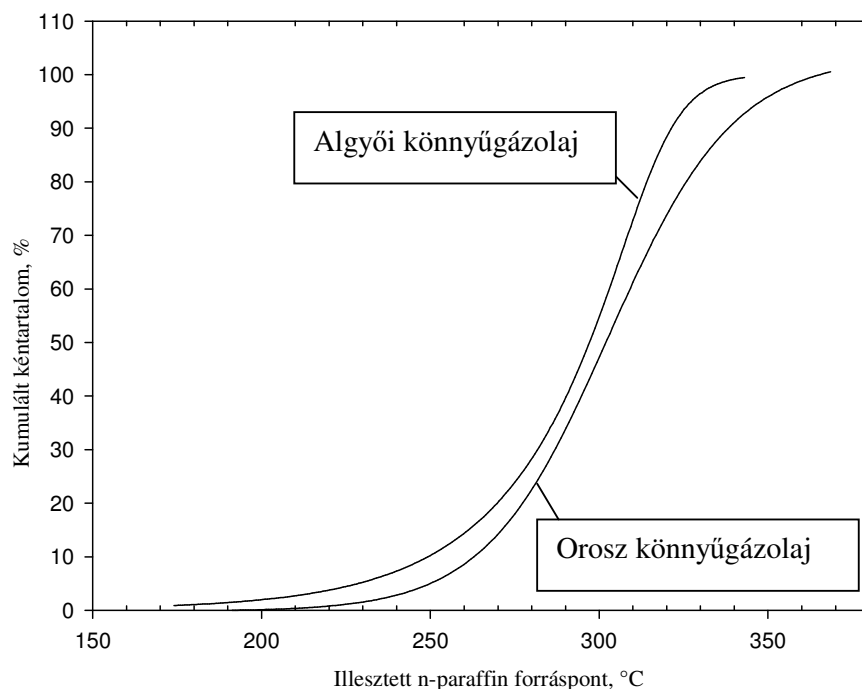
összesen 3, 4, és 5 szénatomot tartalmazó kénvegyületek, amelyek összesen a kéntartalom 56%-át adják az algyői, míg 61%-át az orosz gázolaj esetén.

3.3. Táblázat
Az algyői és az orosz nehézgázolajban a kén megoszlása vegyületenként

Kénvegyület típusa	ANGO	ONGO
	Terület %	
Benzotiofén előtt eluálódott	0,3	0,5
Benzotiofén	-	0,1
C ₁ -benzotiofének	-	0,1
C ₂ -benzotiofének	0,5	0,5
C ₃ -benzotiofének	0,5	1,5
C ₄ -benzotiofének	1,6	4,8
C ₅ -benzotiofének	2,4	4,8
C ₅₊ -benzotiofének	2,2	9,3
Dibenzotiofén	3,3	2,1
C ₁ -dibenzotiofének	15,4	10,1
ezen belül 4-metil-dibenzotiofén	6,4	3,0
C ₂ -dibenzotiofének	27,1	20,2
ezen belül 4,6-dimetil-dibenzotiofén	3,8	2,3
C ₃ -dibenzotiofének	25,9	19,5
ezen belül 4,6-etil-metil-dibenzotiofén	6,0	3,9
C ₄ -dibenzotiofének	19,5	24,3
ezen belül 4,6-dietil-dibenzotiofén	2,9	3,0
C ₄₊ -dibenzotiofének	1,4	2,2

A kéntelenítés szempontjából kedvezőtlenebb, nagyobb molekulatömegű, dibenzotiofént és annak alkilszármazékait vizsgálva megállapítottam, hogy ezek részarányában a két alapanyag között jelentősebb eltérés volt. Míg az algyői gázolaj esetén az alapmolekula, azaz a dibenzotiofén részaránya a legnagyobb (8,3%), addig az orosz gázolaj esetén a metil-dibenzotiofének részaránya dominál (7,3%). Továbbá a nagyobb szénatomszámú dibenzotiofénkből az orosz gázolaj relatíve nagyobb mennyiséget tartalmaz. A különbség oka, többek között, a két alapanyag forráspont-tartományának különbsége, amelyet a 3.3. ábra is jól szemléltet. Ezen az ábrán a GC-AED vizsgálat karbon

kromatogramja alapján azonosított n-paraffinok forráspontjának függvényében tüntettem fel a kumulált kéntartalmat.



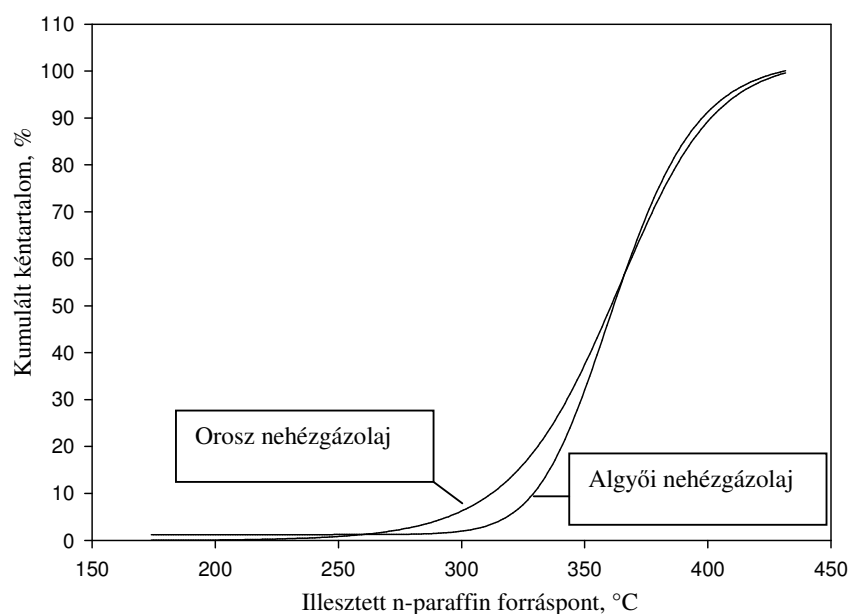
3.3. Ábra

A kumulált kéntartalom az illesztett n-paraffin forráspont függvényében

Látható, hogy míg az algyői gázolaj esetén gyakorlatilag már az összes kéntartalom 330°C forráspontig átdesztillál, addig ehhez a hőmérséklethez az orosz gázolaj esetén a teljes kéntartalom kb. 90%-a tartozik, azaz 10%-kal több azon vegyületek részaránya, amelyek forráspontja 330°C felett van. Ez utóbbi alapanyag esetén a teljes kéntartalom eléréséhez 370°C tartozik, ez megerősíti, hogy az orosz gázolaj nagyobb részarányban tartalmaz nehezebb kénvegyületeket.

A nehezebb gázolajpárlatok kénvegyület-eloszlását a 3.3. táblázatban foglaltam össze. Látható, hogy mind az algyői, mind az orosz nehézgázolaj esetén a dibenzotiofén alkilszármazékai adják a kéntartalom legnagyobb részét, amely 92,1%, illetve 78,5%. A két alapanyag között az - a táblázatból is jól látható - különbség állapítható meg, hogy az orosz nehézgázolaj nagyobb részarányban tartalmaz alkil-benzotiofén származékokat, továbbá C₄- és C₄₊-dibenzotioféneket. Az algyői gázolaj kéntartalmát alkotó vegyületek pedig egy szűkebb molekulatömeg-tartományban helyezkednek el, amely a C₁ - C₄ dibenzotiofének tartománya.

Ezen alapanyagok esetén is meghatároztam a n-paraffin forráspont függvényében a kumulált kéntartalmat (3.4. ábra). Ez jól mutatja, hogy az algyői nehézgázolaj kénvegyületei szűkebb tartományban helyezkednek el, ugyanis ezen alapanyagra vonatkozó görbe az alacsonyabb forrásponttartományban (360°C alatt) az orosz nehézgázolajé alatt helyezkedik el. A magasabb forrásponttartományt vizsgálva azonban látható, hogy az egyes alapanyagok között nincs jelentősebb különbség a kumulált kéntartalom szempontjából, annak ellenére, hogy az Engler-desztillációs görbe (3.1. táblázat) adott térfogatszázalékához az orosz gázolaj esetén 10-15°C-al magasabb értékek tartoznak.



3.4. Ábra

A kumulált kéntartalom az illesztett n-paraffin forráspont függvényében

Az előzőekben összefoglaltam a vizsgált alapanyagok kénvegyület-eloszlását, azonban ezek csak relatív arányokat mutatnak, és nem adják meg az egyes kénvegyületek tényleges koncentrációját. Ezért a rendelkezésemre álló egyedi heterociklusos vegyületek (benzotiofén, dibenzotiofén, 4-metil-dibenzotiofén, 4,6-dimetil-dibenzotiofén, 4,6-dietil-dibenzotiofén) felhasználásával kalibrációs görbéket vettem fel a kéntartalomra 5-300 mg/kg koncentráció tartományban. Ezen vizsgálatokhoz is - a mátrixhatás csökkentése végett - oldószerként a már említett, nagymértékben hidrogénezett gázolajpárlatot alkalmaztam. A kalibráció során az egyes vegyületekkel végzett kromatográfiás méréseknél az oldószer kromatogramját

elektronikus úton kivontam a standard vegyület kromatogramjából. A vizsgált koncentrációtartományban az analitikai görbék lineárisak voltak, az egyes pontokra illesztett regressziós egyenes szórásnégyzete, minden vegyület esetén 0,9995-nél nagyobb volt. A mennyiségi elemzés eredményeit a 3.4. táblázatban foglaltam össze.

3.4. Táblázat
Az alapanyagok heterociklusos kénvegyület-tartalma

	Alapanyag			
	AKGO	OKGO	ANGO	ONGO
Benzotiofénben levő kén, mg/kg	1,5	12,2	-	3,6
Benzotiofén kéntartalma, %	23,9	23,9	23,9	23,9
Benzotiofén tartalom, mg/kg	6,0	50,0	-	15,2
Dibenzotiofénben levő kén, mg/kg	33,8	138	36,2	194
Dibenzotiofén kéntartalma, %	17,4	17,4	17,4	17,4
Dibenzotiofén tartalom, mg/kg	194	797	208	1115
4-metil-dibenzotiofénben levő kén, mg/kg	7,6	115	76,2	295
4-metil-dibenzotiofén kéntartalma, %	16,1	16,1	16,1	16,1
4-metil-dibenzotiofén tartalom, mg/kg	46,8	714	472	1825
4,6-dimetil-dibenzotiofénben levő kén, mg/kg	0,3	36,1	44,7	294
4,6-dimetil-dibenzotiofén kéntartalma, %	15,1	15,1	15,1	15,1
4,6-dimetil-dibenzotiofén tartalom, mg/kg	2,1	239	296	1950
4,6-dietil-dibenzotiofénben levő kén, mg/kg	-	-	35,4	279
4,6-dietil-dibenzotiofén kéntartalma, %	13,3	13,3	13,3	13,3
4,6-dietil-dibenzotiofén tartalom, mg/kg	-	-	265	2090

Amiatt, hogy a detektor kénszelektív volt, az egyes vegyületeknek a teljes kéntartalomhoz történő hozzájárulásával arányos jelet kaptam. Az egyes kénvegyületek koncentrációját ezért úgy számítottam ki, hogy a kapott kénkoncentrációt elosztottam az adott vegyületben lévő kéntartalommal.

A táblázat adataiból látható, hogy minden alapanyag esetén a benzotiofén koncentrációja igen kicsi, ami várható is volt, mivel részarányuk a teljes kéntartalmon belül nem érte el a 0,5%-ot sem. Az algyői és az orosz könnyűgázolaj egyedi kénvegyület-tartalmát összehasonlítva kitűnik, hogy a nagyobb összes kéntartalommal rendelkező orosz könnyűgázolaj a vizsgált egyedi vegyületekből is nagyobb mennyiséget tartalmaz, amely várható is volt. Érdekes azonban az, hogy az összes kéntartalomban megfigyelhető tízszeres

különbség a dibenzotiofén esetén nem áll fenn, mivel ezen vegyületre ez „csak” négyszeres. Ezzel szemben a nagyobb molekulatömegű 4-metil- és 4,6-dimetil-dibenzotiofének esetén több mint tízszeres, illetve százszoros.

Az algyői, illetve orosz nehézgázolajra vonatkozó adatokból kitűnik, hogy az előbbi esetén benzotiofént nem tudtam kimutatni, és ennek mennyisége az utóbbi esetén is csak minimális. Összevetve az egyes kénvegyületek és az összes kéntartalom-arányát, amely közel 8,3-szeres, látható, hogy a dibenzotiofén esetén ez az érték 5,3, 4-metil-dibenzotiofén esetén 3,9 és 4,6-dimetil-dibenzotiofén esetén 4,9, azaz kisebb, mint az összes kéntartalomban lévő különbség, ezzel szemben a 4,6-dietil-dibenzotiofén esetén mérhető 8,3-szeres különbség megegyezik az összes kéntartalomból számolhatóval. Ezek az arányok is jól szemléltetik, hogy az algyői nehézgázolaj esetén a heterociklusos kénvegyületek egy szűkebb tartományban helyezkednek el.

A nehezebben kénteleníthető dibenzotiofén és alkilszármazékainak mennyiségét vizsgálva a következőket állapítottam meg. Az alapmolekula, azaz a dibenzotiofén esetén, mint az a táblázatból is látható, a legnagyobb mennyiséget az orosz nehézgázolaj tartalmazza, ennél kevesebb tartalmaz az orosz könnyűgázolaj, és érdekes módon közel azonos mennyiséget az algyői könnyű- és nehézgázolaj. 4-metil-dibenzotiofénből szintén az orosz nehézgázolaj tartalmazza a legnagyobb mennyiséget, érdekes azonban az, hogy ezen magasabb forráspontú kénvegyületből az orosz könnyűgázolaj nagyobb mennyiséget tartalmaz, mint a magasabb forráspont-tartománnyal rendelkező algyői nehézgázolaj. A 4,6-dimetil-dibenzotiofénből, amely az egyik legnehezebben átalakítható heterociklusos kénvegyület, a legnagyobb mennyiséget szintén az orosz nehézgázolaj tartalmazza, míg az algyői nehézgázolaj és az orosz könnyűgázolaj ennél lényegesen kevesebbet. A 4,6-dietil-dibenzotiofént, amely szintén a nehezen átalakítható kénvegyületek közé tartozik, csak a nehézgázolajok tartalmazzák, ezek közül is az orosz kőolajból származóban található meg jelentősebb mennyiségben.

A szakirodalomban viszonylag kevés információ áll rendelkezésre az egyes gázolajpárlatok kéntelenítésének és azok kénvegyület-összetétele közti összefüggések vizsgálatára. Ezért célul tűztem ki, hogy a hazai kőolajfeldolgozásban alkalmazott gázolajpárlatok esetén ezeket vizsgáljam. Az Irodalmi összefoglalóban már említettem, hogy a Föld majdnem minden régiójában (pl. Európa, Amerikai Egyesült Államok, Japán) jelentős mértékben csökkentették, illetve a közeljövőben tovább csökkentik a dízelgázolajok megengedhető legnagyobb kéntartalmára vonatkozó előírásokat. Ezért kísérleti munkám során

a nagyfokú kéntelenítés tartományában lejátszódó folyamatokat vizsgáltam, és nem volt célom azon kéntelenítési tartomány vizsgálata, amelyben a könnyen reagáló kénvegyületek gyors átalakulása történik.

Kísérleteimet egy kereskedelmi forgalomban is beszerezhető NiMo/Al₂O₃ katalizátoron végeztem, amelynek fontosabb jellemzőit a 3.5. táblázatban foglaltam össze.

3.5. Táblázat
Az alkalmazott NiMo/Al₂O₃ katalizátor fontosabb jellemzői

Jellemző	Érték
Ni-oxidok mennyisége, %	5,1
Mo-oxidok mennyisége, %	16,0
Ni/(Ni + Mo) atomarány	0,247
Fajlagos felület, m ² /g	182
Pórustérfogat, cm ³ /g	0,55
Hordozó	Al ₂ O ₃
Alak	extrudált
Átmérő, mm	1,6
Gyártási előkezelés	előszulfidált

A katalizátorból 100 cm³-t (93,5g) töltöttem a csőreaktorba. A katalizátor mérés előtti előkezelését a gyártó által megadott módon végeztem el a következők szerint. Első lépésként a reaktorrendszert nitrogéngázzal átöblítettem. Ezután a reaktor nyomását 40 dm³/óra hidrogéngáz átáramoltatása mellett 30 bar-ra növeltem, majd megkezdtem a katalizátor hőmérsékletének növelését folyamatos hidrogéngáz átáramoltatás mellett. Ennek során, először 25°C/óra sebességgel 120°C-ra növeltem a hőmérsékletet, majd ezen a hőfokon 2 órán keresztül hőntartottam a rendszert. Ugyanilyen fűtési sebességgel, a katalizátor hőmérsékletét először 180°C-ra, majd 250°C-ra végül 350°C-ra növeltem, és a jelzett hőmérsékleteken a katalizátor hőmérsékletét 2 órán keresztül állandó értéken tartottam. Ezután a katalizátort 250°C-ra visszahűtöttem és ezen a hőmérsékleten a nyomást 60 bar-ra növeltem, majd megkezdtem az alapanyag betáplálást az algyői könnyűgázolajat alkalmazva. Ezt követően a hőmérsékletet 15°C/óra sebességgel az első mérési pontnak megfelelő értékre (280°C) növeltem, majd a katalizátor aktivitásának állandósulása után elkezdtem a méréssorozatot.

A kéntelenítési vizsgálatokat az algyői könnyűgázolaj kivételével 60 bar össznyomáson, 300-360°C hőmérséklet tartományban, 1-3 cm³/cm³ óra folyadékterhelés és 400 Ndm³/dm³ hidrogén/szénhidrogén arány mellett folytattam le, míg az algyői könnyűgázolaj esetén a vizsgált hőmérséklettartomány 280-320°C volt. A mérési eredményeket és azok értékelését az

oroszl könnyűgázolaj, orosz nehézgázolaj, algyői nehézgázolaj és algyői könnyűgázolaj sorrendben mutatom be.

Az **oroszl könnyűgázolaj** kéntelenítése során nyert termékek kéntartalmát a 3.6. táblázatban foglaltam össze. A kéntelenítés mértékének változása a hőmérséklet és a folyadékterhelés függvényében a 3.5. ábrán látható. Ez jól szemlélteti, hogy mind a hőmérséklet növelése, mind a folyadékterhelés csökkentése jelentősen növelte a kéntelenítés mértékét, azaz csökkent a termékek maradék kéntartalma. A görbék lefutása azonban azt is mutatja, hogy a hőmérsékletnövelés hatása az egyes folyadékterhelések esetén jelentősen eltér egymástól. Például 3 óra⁻¹ folyadékterhelés esetén a hőmérséklet 300°C-ról 350°C-ra történő növelésével a kéntelenítés mértéke 0,81-ről 0,97-ra, míg 1 óra⁻¹ esetén ugyanilyen nagyságú hőmérsékletemelés hatására a kéntelenítés mértéke csak 0,96-ról 0,99-ra növekedett. A hőmérsékletnövelés kéntelenítési hatásfokra gyakorolt ilyen irányú hatásának egy lehetséges magyarázatát a következőkben foglaltam össze.

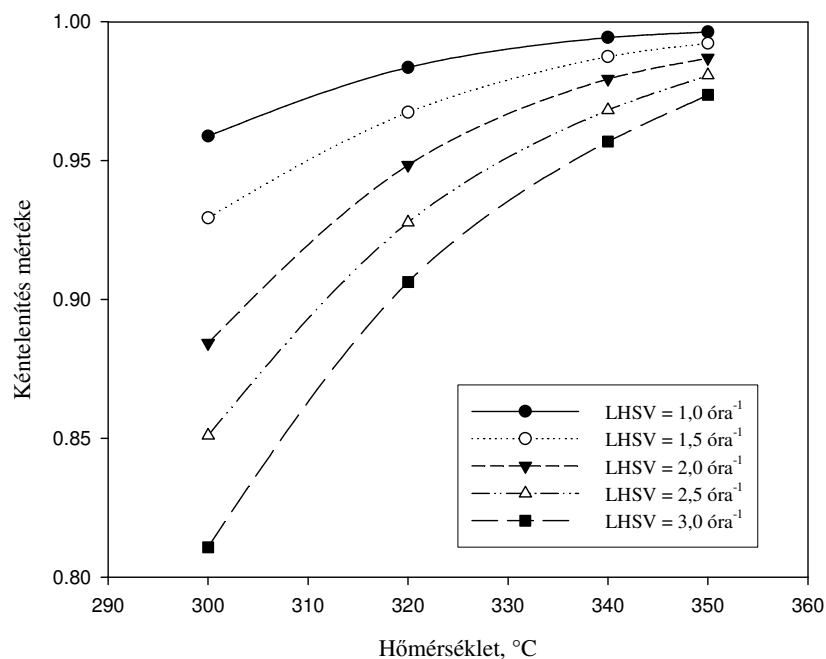
A mély kéntelenítés tartományában a legnehezebben reagáló kénvegyületek átalakulása játszódik le. Ezeknek a kénvegyületeknek (alkil-dibenzotiofének) olyan a molekulaszervezete, amelyben a kénatom mellett 4-, illetve 4,6- pozícióban alkilcsoport(ok) helyezked(nek)ik el (pl. 4-metil, vagy 4,6-dimetil-dibenzotiofén). Ezen vegyületekben az alkilcsoportok akadályozzák, hogy a kénatom a katalizátor aktív centrumaihoz kötődhessen, így a direkt kéntelenítési folyamat szterikusan gátolt. Ezen heterociklusos kénvegyületek átalakulása így elsősorban olyan reakcióúton játszódik le, amelynek első lépése az alkil-dibenzotiofén molekula egyik aromás gyűrűjének telítődése. Ekkor a keletkező ciklohexilgyűrű nagyobb deformálhatósága miatt az alkilcsoport olyan helyzetbe kerülhet, hogy annak a C-S kötés felhasítására gyakorolt szterikus gátlása csökken.

Az aromás rendszer részleges telítésén keresztül végbemenő folyamat az ún. indirekt kéntelenítés. Ezen folyamatok egyszerűsített reakciósémáját a 3.6. ábrán foglaltam össze. Az ábrán látható folyamatok közül a kénatom kihasadása a molekulából (1.b. és 2.) irreverzibilis folyamat, míg az aromás gyűrű telítése (1.a.) reverzibilis, exoterm egyensúlyi folyamat. A hőmérséklet növelése a kénatom kihasadását eredményező folyamatok (1.b. és 2.) sebességét növeli. Ezzel szemben az alkil-hexahidro-dibenzotiofén keletkezésének mértéke a hőmérséklet növekedésével csökken, ahogy erre a gázolajban levő aromások telítődésének csökkenéséből következtetni lehet (3.7. ábra).

3.6. Táblázat

A NiMo/Al₂O₃ katalizátor alkalmazásával az orosz könnyűgázolaj (OKGO) kéntelenítésekor nyert termékek kéntartalma

Hőmérséklet, °C	Folyadékterhelés, cm ³ /cm ³ óra									
	1,0		1,5		2,0		2,5		3,0	
	mg S/kg	10 ³ mmol S/g	mg S/kg	10 ³ mmol S/g	mg S/kg	10 ³ mmol S/g	mg S /kg	10 ³ mmol S/g	mg S/kg	10 ³ mmol S/g
300	210	6,5	360	11	590	18	760	24	965	30
320	84	4,6	166	8,8	263	14	368	18	477	23
340	29	2,6	64	5,2	105	8,2	162	11	220	15
350	19	1,2	40	2,4	66	3,9	98	5,7	134	7,6

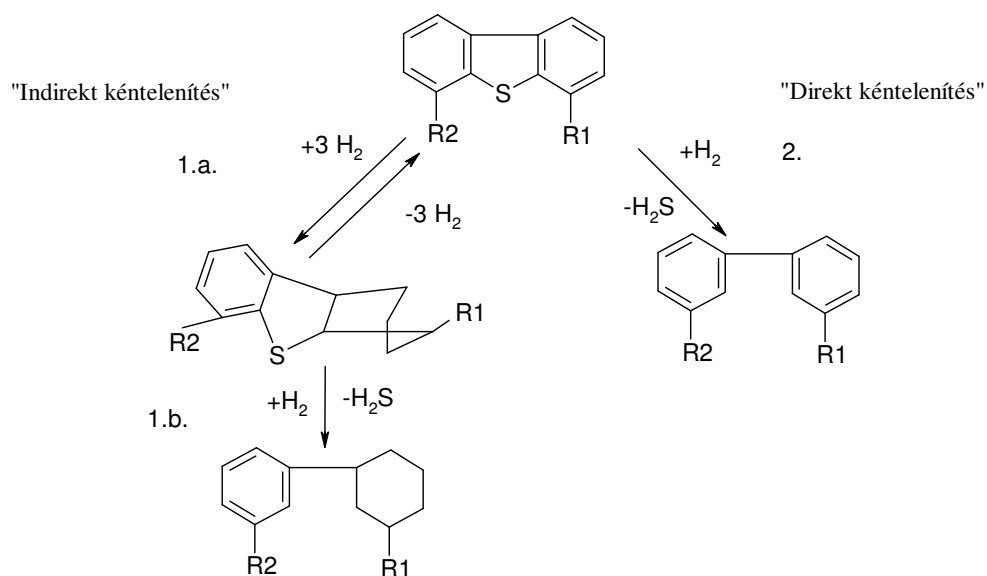


3.5. Ábra

A kéntelenítés mértékének változása a hőmérséklet és a folyadékterhelés függvényében

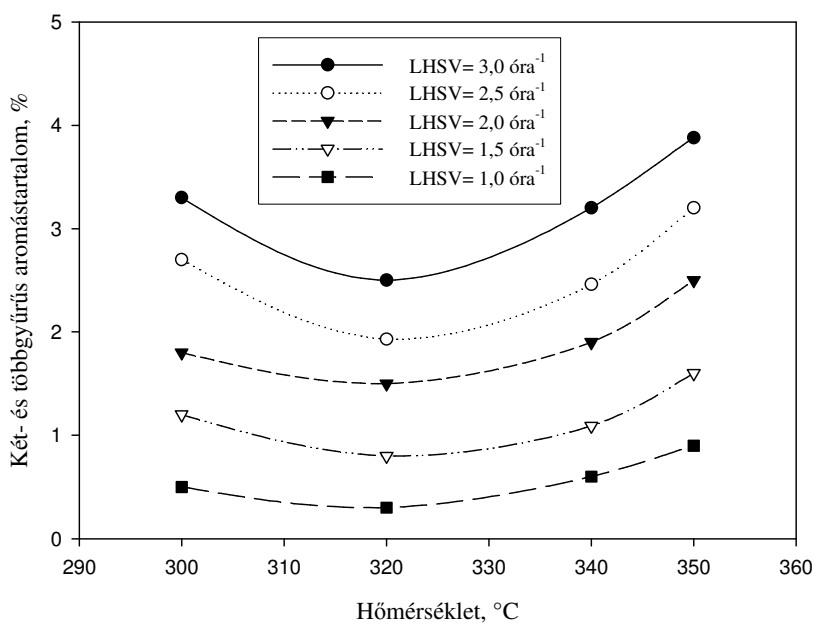
Mivel a 2. folyamat, azaz a direkt kéntelenítés, sztérikus okok miatt gátolt, az indirekt folyamatban a közbenső termék (alkil-hexahidro-dibenzotiofén) keletkezésének a mértéke kisebb lesz a hőmérséklet növekedésével. Így a hőmérsékletnövelés reakciósebességre gyakorolt kedvező hatása csökken.

Az előzőekben összefoglaltakra közvetlen bizonyítékom nincs, mivel a vizsgált gázolajrendszer összetettsége miatt az egyes komponensek mérésére nincs lehetőség. A termodinamikai gátlás fellépésére azonban közvetett bizonyíték lehet, hogy a vizsgált hőmérséklet-tartományban a gázolaj két- és többgyűrűs aromástartalma, mint az a 3.7. ábrán látható, minimum görbe szerint változott. Az ábra jól szemlélteti, hogy a nyert termékekben a két- és többgyűrűs aromások a hőmérséklet növelésének hatására a 300-320°C tartományban csökkennek, majd a hőmérséklet további növelésével növekednek. A minimum görbe szerinti változást minden vizsgált folyadékterhelés esetén tapasztaltam.



3.6. Ábra

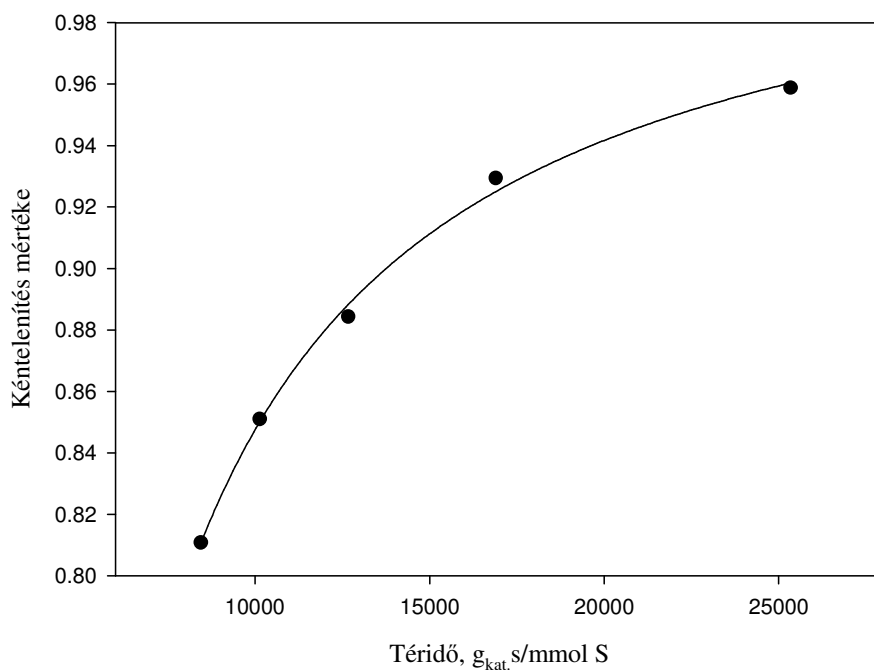
A direkt (2) és az indirekt (1a, 1b) kénlenítés egyszerűsített folyamata
 R1 - alkilcsoport; R2 - alkilcsoport vagy hidrogén



3.7. Ábra

A két- és többgyűrűs aromástartalom változása a hőmérséklet és a folyadékterhelés függvényében

A kénlenítés mértékének változását a téridő függvényében 300°C-on a 3.8. ábra mutatja.



3.8. Ábra
A kéntelenítés mértékének változása a téridő függvényében
(orosz könnyűgázolaj, 300°C)

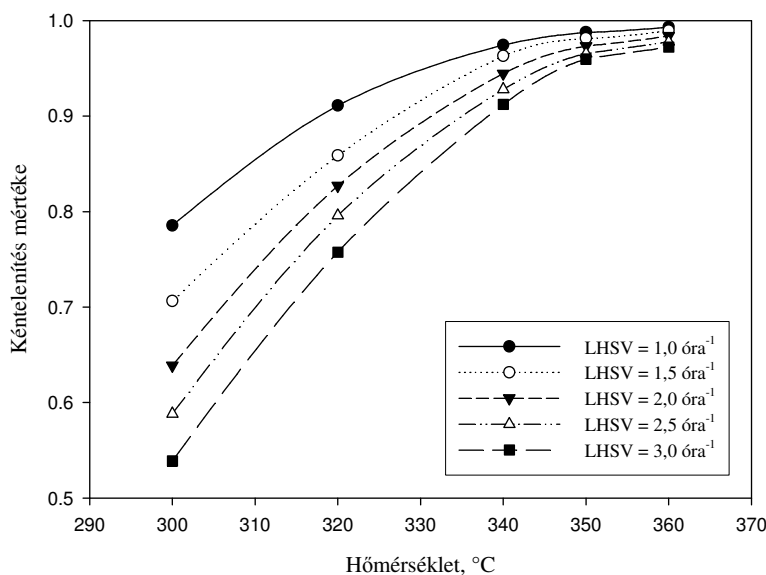
Az ábráról látható, hogy a téridő függvényében a kéntelenítés mértéke nem lineárisan változik, ez azt mutatja, hogy a reakciósebesség a kéntelenítés előrehaladtával csökken. Ennek magyarázata, hogy a vizsgált kéntelenítési tartományban zömben azon kénvegyületek átalakulása megy végbe, amelyek a legnehezebben alakíthatók át, azaz a kisebb téridőknél még nem reagáltak el. Ennek eredményeként, amikor a könnyebben átalakuló kénvegyületek koncentrációja már lecsökkent, a kéneltávolításra vonatkozó reakciósebességet a nehezebben átalakuló komponensek átalakulási sebessége jelenti. A vizsgált orosz könnyűgázolaj viszonylag nagyobb mennyiségben tartalmaz nehezen kénteleníthető vegyületeket. Amint azt a 3.2. táblázat mutatta, a dibenzotiofén és alkilszármazékainak részaránya több mint 15%, ezen belül jelentős a 4-metil-dibenzotiofén és 4,6-dimetil-dibenzotiofén tartalom is (3.4. táblázat).

A könnyebben átalakuló kénvegyületek kéntelenítése során felszabaduló kén-hidrogén kompetitív adszorpció révén szintén gátolhatja a kéntelenítési reakciók lejátszódását, és ez is hozzájárulhat a reakciósebesség csökkenéséhez. Ez a hatás ugyan a teljes kéntelenítés folyamán érvényesülhet, mértéke azonban ebben a nagyfokú kéntelenítési tartományban már

csak kissé növekszik. A kén-hidrogén inhibeáló hatásának tulajdonítani a kéntelenítés sebességének jelentős csökkenését nem tűnik megalapozottnak.

Az *orosz nehézgázolajjal* különböző hőmérsékleten és folyadékterhelés mellett végzett kísérletek során nyert termékek kéntartalmát a 3.7. táblázatban foglaltam össze. A kéntelenítés mértékének változását a hőmérséklet és a folyadékterhelés függvényében a 3.9. ábrán mutatom be.

A táblázat adataiból és az ábráról jól látható, hogy mind a folyadékterhelés csökkentése, mind a hőmérséklet növelése jelentős mértékben hozzájárult kéntelenítés mértékének növekedéséhez. Az orosz könnyűgázolajnál bemutatottakhoz hasonlóan a hőmérséklet növelésének hatására a kéntartalom egy adott pontig, jelen esetben kb. 340°C-ig, jelentős mértékben csökkent, majd a hőmérséklet további növelésének hatására a csökkenés mértéke jelentősen kisebb lett. Ennek egy lehetséges magyarázatát az orosz könnyűgázolaj esetén már ismertettem.



3.9. Ábra

A kéntelenítés mértékének változása a hőmérséklet és a folyadékterhelés függvényében (orosz nehézgázolaj)

Az orosz nehézgázolaj esetén jelentősebb mennyiségben vannak jelen a szterikusán gátolt alkil-dibenzotiofén származékok, amikor is az elengedhetetlen gyűrűhidrogénezés a hőmérséklet emelésével termodinamikailag gátoltabbá válik.

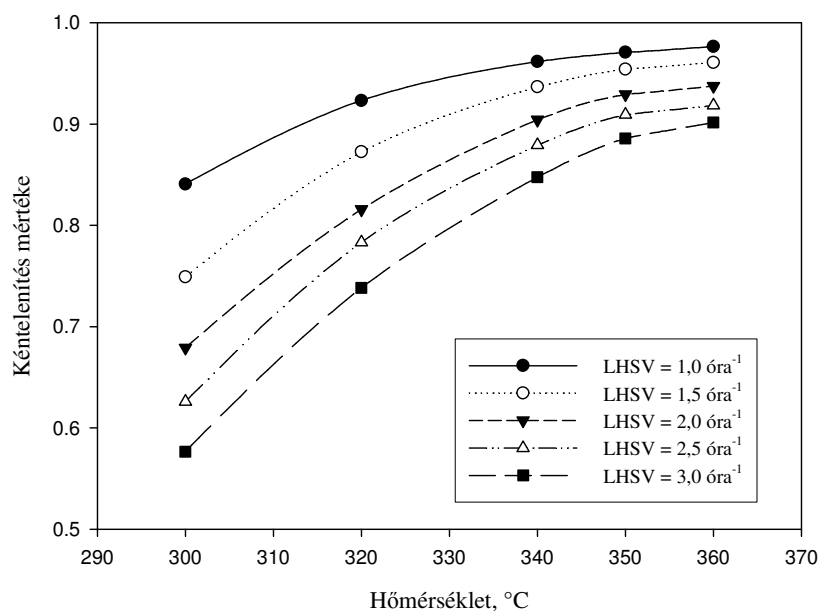
3.7. Táblázat

A NiMo/Al₂O₃ katalizátor alkalmazásával az orosz nehézgázolaj (ONGO) kéntelenítésekor nyert termékek kéntartalma

Hőmérséklet, °C	Folyadékterhelés, cm ³ /cm ³ óra									
	1,0		1,5		2,0		2,5		3,0	
	mg S/kg	10 ³ mmol S/g	mg S/kg	10 ³ mmol S/g	mg S/kg	10 ³ mmol S /g	mg S/kg	10 ³ mmol S /g	mg S/kg	10 ³ mmol S /g
300	2127	66,3	2910	90,8	3580	111,6	4080	127,2	4570	142,5
320	883	27,5	1400	43,7	1715	53,5	2024	63,1	2403	74,9
340	255	8,0	369	11,5	550	17,2	713	22,2	869	27,1
350	124	3,9	187	5,8	265	8,3	343	10,7	401	12,5
360	71	2,2	105	3,3	160	5,0	221	6,9	275	8,6

Ezen kívül, az orosz nehézgázolaj jelentősebb mennyiségben tartalmaz aromás, főleg többgyűrűs aromás szénhidrogéneket, amelyek kompetitív adszorpció révén gátolják azon legnehezebben átalakuló kénvegyületek konverzióját, amelyek első sorban a gyűrűhidrogénezésen keresztül alakulnak át.

Az *algyői nehézgázolajjal* különböző hőmérsékleten és folyadékterhelés mellett végzett kéntelenítési kísérletek során nyert termékek kén tartalmát a 3.8. táblázatban foglaltam össze. A 3.10. ábrán a kéntelenítés mértékének változása látható a hőmérséklet és a folyadékterhelés függvényében. A görbék alakjából látható, hogy a műveleti paraméterek az előző alapanyagokhoz hasonlóan befolyásolta a kéntelenítés mértékét.



3.10. Ábra

A kéntelenítés mértékének változása a hőmérséklet és a folyadékterhelés függvényében (algyői nehézgázolaj)

A 3.6. és a 3.8. táblázat adataiból látható, hogy magasabb hőmérsékleteken (320-350°C) és kisebb folyadékterhelések esetén (1,0-2,0 óra⁻¹) az algyői nehézgázolaj termékeinek maradék kén tartalma nagyobb volt, mint az orosz könnyűgázolajból nyerteké. Például míg a 350°C-on 1,5 óra⁻¹ folyadékterhelés mellett nyert termék kén tartalma az orosz könnyűgázolaj esetén 40 mg/kg, addig ez az érték az algyői nehézgázolaj esetén 55 mg/kg volt. Ez a jelenség azért volt meglepő, mert az orosz könnyűgázolajnak nagyobb kén tartalma (5100 mg/kg) volt, mint az algyői nehézgázolajnak (1200 mg/kg).

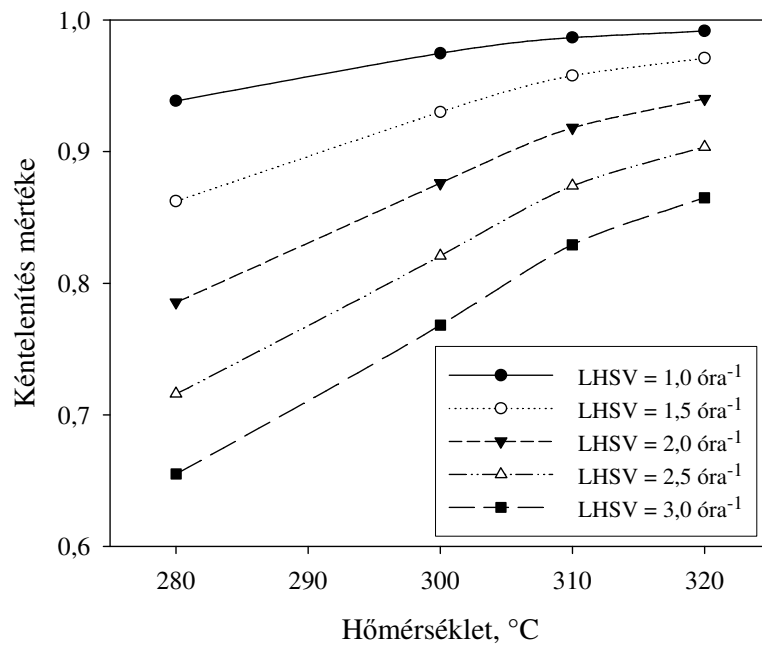
3.8. Táblázat

A NiMo/Al₂O₃ katalizátor alkalmazásával az algyői nehézgázolaj (ANGO) kéntelenítésekor nyert termékek kéntartalma

Hőmérséklet, °C	Folyadékterhelés, cm ³ /cm ³ óra									
	1,0		1,5		2,0		2,5		3,0	
	mg S/kg	10 ³ mmol S /g	mg S/kg	10 ³ mmol S /g	mg S/kg	10 ³ mmol S /g	mg S /kg	10 ³ mmol S /g	mg S /kg	10 ³ mmol S /g
300	191	6,0	301	9,4	385	12,0	449	14,0	508	15,8
320	92	2,9	153	4,8	221	6,9	260	8,1	314	9,8
340	46	1,4	76	2,4	115	3,6	145	4,5	183	5,7
350	35	1,1	55	1,7	85	2,7	109	3,4	137	4,3
360	28	0,9	47	1,5	75	2,3	98	3,1	118	3,7

Összehasonlítva a két alapanyag kénvegyület-eloszlását, illetve az azokban lévő egyedi kénvegyületek koncentrációit (3.2., 3.3. és 3.4. táblázat) látható, hogy az orosz könnyűgázolaj kéntartalmát nagyrészt benzotiofén származékok adják, míg az algyői nehézgázolajét olyan dibenzotiofén származékok, amelyek oldallánc(ok)ban 2-4 szénatomszámú alkilcsoport(ok)t tartalmaznak. Továbbá a 3.4. táblázat azt mutatja, hogy az algyői nehézgázolaj nagyobb mennyiségben tartalmaz dialkil-dibenzotioféneket, amelyek a legnehezebben átalakítható kénvegyületek csoportját alkotják. Ezért feltételezhetően a kéntartalom csökkenés előrehaladtával a legnehezebben átalakuló kénvegyületek koncentrációja szabja meg a termékek maradék kéntartalmát. Ezért az alapanyagok összes kéntartalma nem ad kellő információt egy gázolajpárlat mély kéntelenítési tartományában lejátszódó folyamatokról, azaz nem biztos, hogy az eredetileg nagyobb kéntartalmú gázolajpárlat kéntelenítése nehezebben játszódik le ebben a kéntelenítési tartományban. Mindenképpen figyelembe kell venni az alapanyagok kénvegyület eloszlását, illetve az azokban lévő legnehezebben átalakuló kénvegyületek mennyiségét.

Az *algyői könnyűgázolajjal* végzett kéntelenítési kísérletek során nyert termékek kéntartalmát a 3.9. táblázatban foglaltam össze, míg a kéntelenítés mértékének változása a hőmérséklet és a folyadékterhelés függvényében a 3.11. ábrán látható. A legkisebb kéntartalommal rendelkező algyői könnyűgázolaj esetén a kéntelenítési kísérleteket alacsonyabbak hőmérsékleteknél végeztem (280-320°C), mint a többi alapanyag esetén. Ennek oka az volt, hogy már kis hőmérsékleteken is (310-320°C) igen kis kéntartalmú termékeket nyertem. Ennek az oka, hogy az algyői könnyűgázolaj eredetileg is kis kéntartalmú volt, továbbá ezt a kéntartalmat is főleg a könnyen reagáló alkil-benzotiofének adják.



3.11. Ábra

A kéntelenítés mértékének változása a hőmérséklet és a folyadékterhelés függvényében

3.9. Táblázat

A NiMo/Al₂O₃ katalizátor alkalmazásával az algyői könnyűgázolaj (AKGO) kéntelenítésekor nyert termékek kéntartalma

Hőmérséklet, °C	Folyadékterhelés, cm ³ /cm ³ óra									
	1,0		1,5		2,0		2,5		3,0	
	mg S/kg	10 ³ mmol S /g	mg S/kg	10 ³ mmol S /g	mg S/kg	10 ³ mmol S /g	mg S /kg	10 ³ mmol S /g	mg S /kg	10 ³ mmol S /g
280	37	1,15	83	2,58	129	4,01	170	5,32	207	6,45
300	15	0,47	42	1,31	74	2,32	107	3,35	139	4,34
310	8	0,254	25	0,79	49	1,53	76	2,36	102	3,19
320	5	0,16	17	0,543	36	1,12	58	1,80	81	2,53

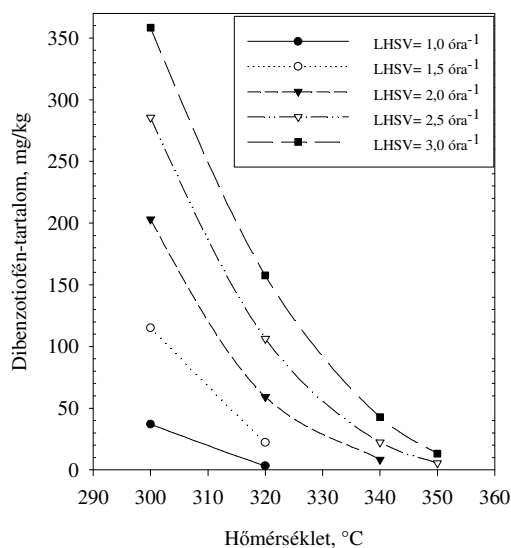
3.1.2. Egyedi kénvegyületek átalakulásának vizsgálata a mély kéntelenítés körülményei között

Kísérleti munkám egyik fontos célkitűzése volt, hogy összefüggéseket állapítsak meg a teljes kéntartalom csökkenése és néhány jellemző egyedi kénvegyület - DBT, 4 M-DBT, 4,6 DM-DBT és 4,6 DE-DBT - átalakulása között. Továbbá vizsgáltam ezen kénvegyületek relatív reakcióképességét és meghatároztam átalakulásuk látszólagos kinetikai paramétereit. E vizsgálatok elvégzése fontos, mert a szakirodalomban kevés információ áll rendelkezésre az egyedi kénvegyületek ipari alapanyagokból történő eltávolításáról, továbbá ezeket a kísérleteket is főleg CoMo/Al₂O₃ típusú katalizátorokon végezték [pl. 54, 150-154]. Ezen kívül, a mély kéntelenítés tartományában a gázolajok maradék kéntartalmát csaknem kizárólag az alkil-dibenzotiofének adják, ezért fontos ismerni a legnehezebben átalakuló kénvegyületek viselkedését a mély kéneltávolítás technológiai körülményei között.

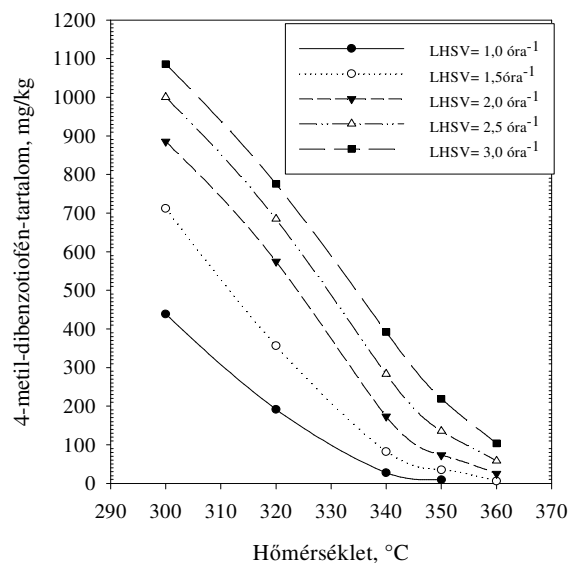
Az egyedi kénvegyületek átalakulásának vizsgálatára az orosz nehézgázolaj kéntelenítése során nyert mintákat használtam fel. A mintákban levő kénvegyületek minőségi és mennyiségi meghatározására a 2. és 3. fejezetben ismertetett GC-AED módszert alkalmaztam. A vizsgált kénvegyületek kiválasztásánál figyelembe vettem, hogy a DBT-t, mint alapmolekulát, továbbá a kénatom mellett egy illetve két alkil csoportot tartalmazó származékait (4 M-DBT, illetve 4,6 DM-DBT és 4,6 DE-DBT) is vizsgáljam. Ezen kívül, a 4,6 DM-DBT és 4,6 DE-DBT átalakulásának vizsgálatával a kénatom melletti lánc hosszúság és a kénvegyület reaktivitása közti összefüggés megállapítására is lehetőségem volt.

Az egyedi kénvegyületek koncentrációjának változása a hőmérséklet és a folyadékterhelés függvényében a 3.12-3.15 ábrán látható. A DBT esetén a vizsgált hőmérséklet-tartomány 300-350°C volt. Ennek oka az volt, hogy 320°C feletti hőmérsékleten kis folyadékterhelés (1,0 - 1,5 óra⁻¹) esetén a nyert minták már nem tartalmaztak kimutatható mennyiségű DBT-t.

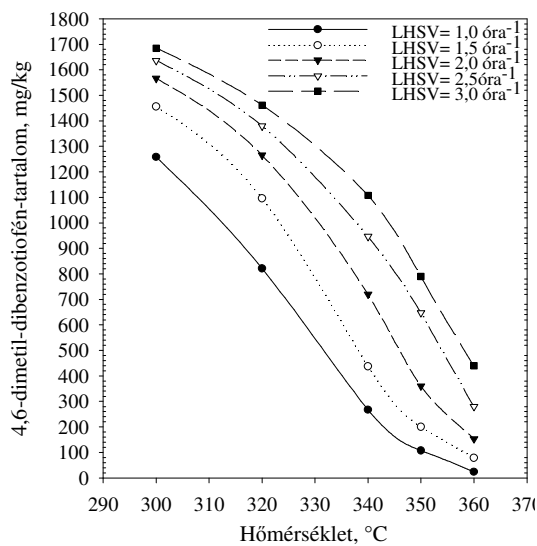
Az ábrákról jól látható, hogy a vizsgált kénvegyületek koncentrációja az alkalmazott műveleti paraméterek esetén különböző mértékben csökkent. A 3.12 ábra jól mutatja, hogy a DBT tartalom csökkenése közel lineáris volt nagyobb folyadékterhelések esetén a 300-320°C tartományban, majd a hőmérséklet további növelésnek hatására a csökkenés mértéke kisebb lett. Kisebb folyadékterhelések esetén 320°C felett a nyert termékekben a DBT nem volt kimutatható, azaz a kéntelenítése teljes mértékben végbement.



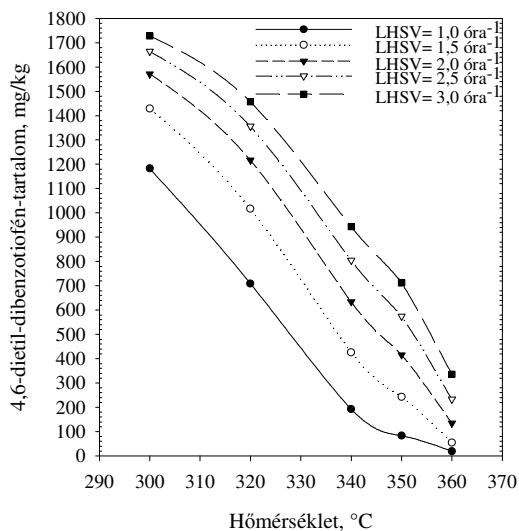
3.12. Ábra
Az orosz nehézgázolaj DBT tartalmának változása a hőmérséklet és a folyadékterhelés függvényében (alapanyag DBT tartalma: 1120 mg/kg)



3.13. Ábra
Az orosz nehézgázolaj 4 M-DBT tartalmának változása a hőmérséklet és a folyadékterhelés függvényében (alapanyag 4 M-DBT tartalma: 1830 mg/kg)



3.14. Ábra
Az orosz nehézgázolaj 4,6 DM-DBT tartalmának változása a hőmérséklet és a folyadékterhelés függvényében (alapanyag 4,6 DM-DBT tartalma: 1950 mg/kg)

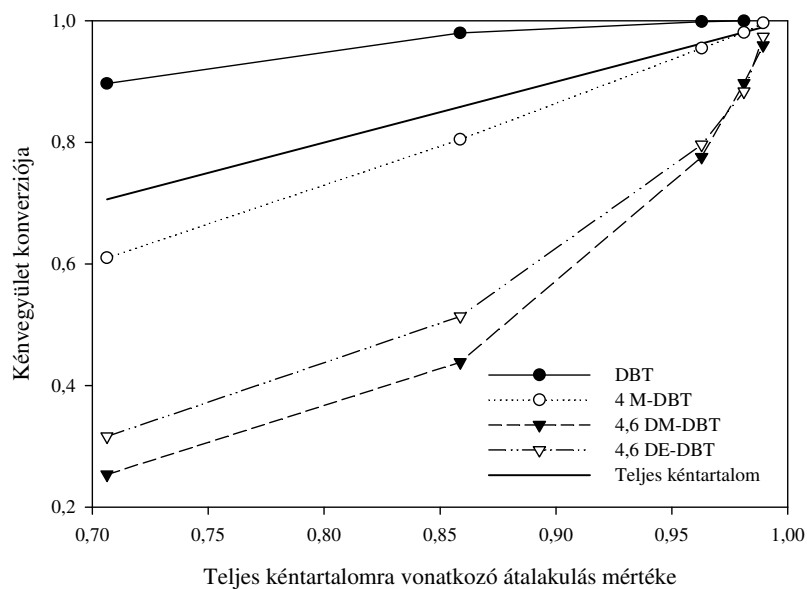


3.15. Ábra
Az orosz nehézgázolaj 4,6 DE-DBT tartalmának változása a hőmérséklet és a folyadékterhelés függvényében (alapanyag 4,6 DE-DBT tartalma: 2090 mg/kg)

A 4 M-DBT koncentráció kisebb hőmérsékleteken szintén közel lineárisan csökkent (3.13 ábra), majd ennek mértéke a folyadékterheléstől függően 340-350°C felett jelentősen kisebb lett. 360°C-on 1,0 óra⁻¹ folyadékterhelés esetén a termékekben 4 M-DBT már nem volt kimutatható, azaz kéntelenítése teljes mértékben végbement. A 3.13, illetve a 3.14 és 3.15 ábrákról látható, hogy a 4 M-DBT és a 4,6 DM-, illetve a 4,6 DE-DBT koncentrációjának csökkenése is eltért egymástól. Míg a 4 M-DBT tartalom a vizsgált hőmérséklet tartomány kezdeti értékeinél (300-320°C) is lineárisan csökkent, ezzel szemben a 4,6 DM- és 4,6 DE-DBT-nek koncentrációjának csökkenése a legkisebb folyadékterhelés kivételével ezen tartományban kisebb volt, mint a vizsgált hőmérséklet-tartomány középső részén (320-350°C). Még a legszigorúbb műveleti paraméterkombinációnál (hőmérséklet: 360°C, folyadékterhelés: 1,0 óra⁻¹) nyert termékek 4,6 DM-DBT tartalma 24 mg/kg, míg 4,6 DE-DBT tartalma 19 mg/kg volt. Ez azt mutatja, hogy a 4 M-DBT a vizsgált katalizátoron könnyebben átalakul, mint a 4,6 DM-DBT és a 4,6 DE-DBT. Ebből arra következtettem, hogy a kénatom mellett csak egy alkil-csoportot tartalmazó dibenzotiofének esetén kialakuló sztérikus gátlás kisebb mértékű, mint a kénatom mellett két alkil-csoportot tartalmazó dibenzotiofének esetén. A 3.14 és 3.15 ábrákról látható, hogy a vizsgált dialkil-dibenzotiofének koncentrációjának csökkenése hasonló, így az alkilcsoport hossza úgy tűnik nem befolyásolja ezen dibenzotiofének átalakulását.

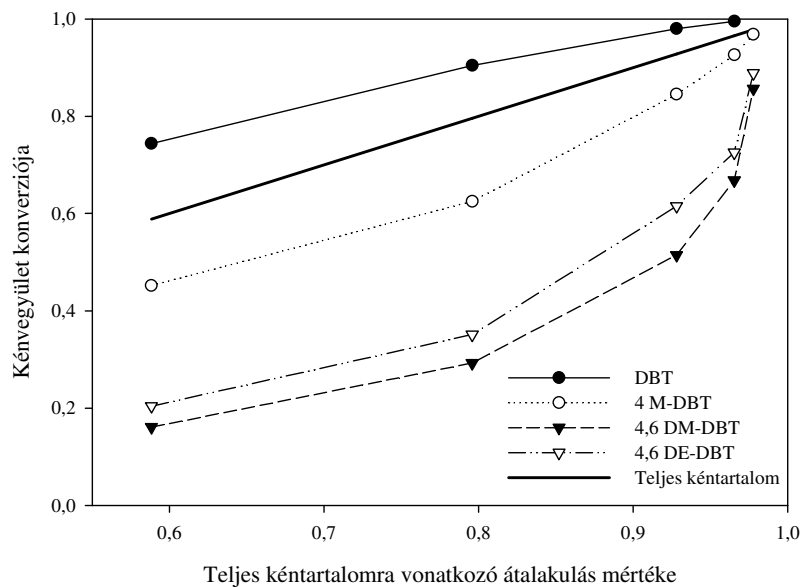
A 3.16 és 3.17 ábrán a vizsgált kénvegyületek konverziójának a változását ábrázoltam a teljes kéntartalomra vonatkozó átalakulás függvényében, egy kisebb és egy nagyobb folyadékterhelés esetén (1,5 és 2,5 óra⁻¹). Látható, hogy jelentős eltérés volt a vizsgált egyedi kénvegyületek konverziói között, s ez a különbség a folyadékterheléssel nőtt. Mindkét folyadékterhelés esetén a DBT konverziója volt a legnagyobb, azaz a vizsgált vegyületek közül ezen vegyület kéntelenítése játszódott le a legkönnyebben. Ennél valamivel kisebb konverziókat tapasztaltam a 4 M-DBT, és jelentősen kisebbeket a 4,6 DM- és 4,6 DE-DBT esetén. Ezek alapján a vizsgált egyedi kénvegyületek reaktivitási sorrendje a következő volt: DBT > 4 M-DBT > 4,6 DM-DBT $\approx$ 4,6 DE-DBT.

Annak megállapítására, hogy mely vizsgált kénvegyületek befolyásolhatják a legnagyobb mértékben a gázolajok kéntelenítésének sikerességét, az egyedi kénvegyületek konverzióit összehasonlítottam a teljes kéntartalomra vonatkozó kéneltávolítás mértékével.



3.16. Ábra

Az egyedi kénvegyületek konverziójának változása a teljes kéntartalomra vonatkozó átalakulás függvényében (orosz nehézgázolaj; hőmérséklet: 300-360°C, LHSV: 1,5 órá⁻¹)



3.17. Ábra

Az egyedi kénvegyületek konverziójának változása a teljes kéntartalomra vonatkozó átalakulás függvényében (orosz nehézgázolaj; hőmérséklet: 300-360°C, LHSV: 2,5 órá⁻¹)

A 3.16 és 3.17 ábráról látható, hogy mindkét folyadékterhelés esetén a DBT konverziója a vizsgált műveleti paramétertartományban nagyobb volt, mint a teljes kéntartalomra vonatkozó átalakulás mértéke. Továbbá kb. 0,95 kéntelenítési hatásfok felett, azaz kb. 500 mg/kg maradék kéntartalom alatt, a nyert mintákban a DBT nem volt kimutatható. A DBT átlagosnál nagyobb reaktivitása, továbbá a mély kéntelenítés tartományában megfigyelt teljes konverziója azt mutatja, hogy az orosz nehézgázolaj mély kéntelenítése során a DBT nem meghatározó kénvegyület.

A 4 M-DBT konverziója mindkét folyadékterhelés esetén, kisebb kéntelenítési hatékonyságnál (azaz alacsonyabb hőmérsékleten), kisebb volt, mint a teljes kéntartalom csökkenés mértéke, azonban nagyobb kéntelenítési hatékonyságnál (azaz magasabb hőmérsékleteken) a 4 M-DBT konverziója közel azonos volt a teljes kéntartalom-csökkenésre vonatkozó értékekkel. Ez azt mutatja, hogy a 4 M-DBT a mély kéntelenítés tartományában a maradék kéntartalom egyik jellemző vegyülete.

Az ábrákról látható, hogy a 4,6 DM- és 4,6 DE-DBT konverziója a vizsgált kéntelenítési tartományban minden esetben jelentősen kisebb volt, mint a teljes kéntartalom csökkenésének mértéke. Az ábrák azt is jól szemléltetik, hogy a két vegyület görbéinek lefutása hasonló jellegű, így a kénatom melletti alkillánc hosszúsága nem okozott jelentős különbséget a két vegyület konverziójában. Ha összevetjük a 4,6 DM-, illetve a 4,6 DE-DBT konverzióit a teljes kéntelenítési hatékonysággal, látható, hogy a vizsgált dialkil-dibenzotiofének átalakulása nagyobb mértékben akkor következett be, amikor a teljes kéntartalom csökkenésének mértéke 0,8-0,9 felett volt, azaz a termékek maradék kéntartalma 1000-1500 mg/kg-ra csökkent.

A kvalitatív eredmények számszerűsítésére meghatároztam az egyes vegyületek kéntelenítésének látszólagos elsőrendű sebességi állandóit, továbbá azok különböző hőmérsékleteken meghatározott értékei alapján a látszólagos aktiválási energiákat. Az egyes vegyületek esetén a látszólagos sebességi állandó értékeit a szakirodalomból jól ismert differenciális, továbbá a következőkben összefoglalt integrális módon is meghatároztam. A szakirodalomban megjelent közlemények eredményei [pl. 153, 154, 182] alapján a számítás során feltételeztem, hogy az egyedi kénvegyületek kéntelenítése látszólagosan elsőrendű folyamat, amely feltételezésemet később igazoltam is.

Az integrális módszerrel történő számolás során a csőreaktorokra felírható általános differenciálegyenletből indultam ki (3.1 egyenlet).

$$F_{S0} dX = -r'_S dW \quad (3.1)$$

ahol F_{S0} : a vizsgált egyedi kénvegyület betáplálási sebessége, g/s;

X : a vizsgált egyedi kénvegyület konverziója;

r'_s : kénvegyület reakciósebesség, g/g_{kat}s;

W : katalizátor tömege, g.

Feltételezve, hogy a vizsgált egyedi vegyületekre nézve a kéntelenítés elsőrendű folyamat. Ekkor a reakciósebesség a 3.2 összefüggéssel írható le.

$$-r'_s = k \cdot C_{S,0} \cdot (1-X) \quad (3.2)$$

A 3.2 összefüggést a 3.1 összefüggésbe helyettesítve:

$$F_{S0} dX = k \cdot C_{S,0} \cdot (1-X) dW \quad (3.3)$$

A 3.3 összefüggést a teljes reaktorra integrálva a 3.4 összefüggést nyertem:

$$k = \frac{\ln(1-X)}{\left(\frac{C_{S,0} W}{F_{S0}} \right)} = \frac{\ln(1-X)}{\left(\frac{W}{F} \right)} \quad (3.4)$$

ahol k : látszólagos sebességi állandó, s⁻¹;

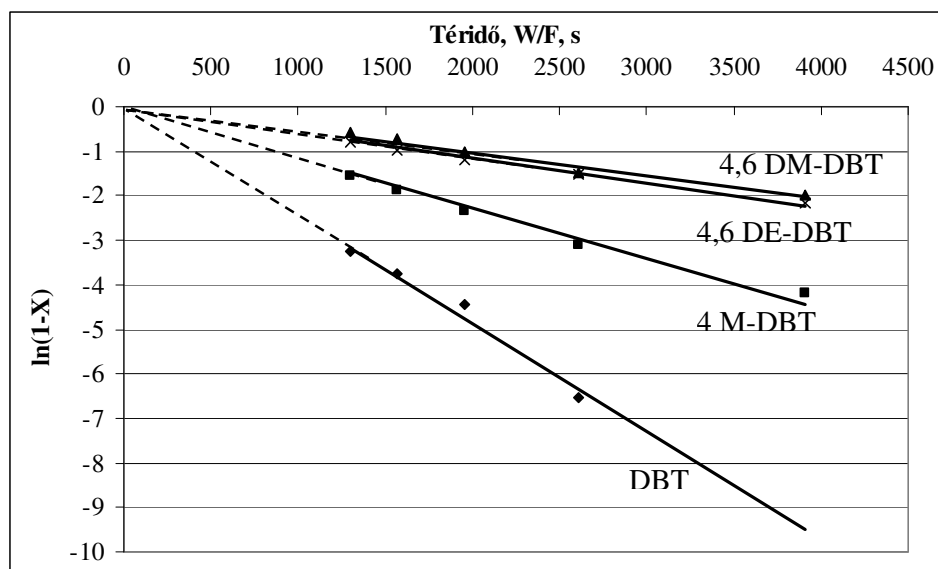
$C_{S,0}$: a vizsgált kénvegyület kezdeti koncentrációja, g/g_{alapanyag};

F : alapanyag betáplálás, g/s.

A vizsgált hőmérsékleten a látszólagos sebességi állandó, „ k ” meghatározását úgy végeztem el, hogy az „ $\ln(1-X)$ ” kifejezést a téridő (W/F) függvényében ábrázoltam, majd a pontokra illesztett egyenes meredekségéből „ k ”-t meghatároztam. Például a 340°C-on nyert mérési eredmények esetén ezt a 3.18 ábra szemlélteti.

A mérési pontokra illesztett egyenes szórásnégyzete (R^2 értéke) minden esetben 0,98 felett volt, azaz a téridő és az „ $\ln(1-X)$ ” közötti lineáris összefüggés igazolta azt a feltételezést, hogy az egyedi kénvegyületek átalakulása elsőrendű folyamat szerint játszódik le.

Amint azt előzőekben már említettem, az integrális megközelítés mellett a sebességi állandókat differenciális módon is meghatároztam. Az egyes vegyületek reakciósebességét azok maradék koncentrációjának függvényében ábrázolva szintén egyeneseket nyertem (Melléklet M8.-M11. ábra), amely szintén megerősítette, hogy az egyedi kénvegyületek elsőrendű folyamat szerint alakultak át.



3.18. Ábra
A látszólagos sebességi állandó meghatározása

A két eltérő módszerrel meghatározott látszólagos elsőrendű sebességi állandókat a 3.20. és 3.21. táblázatban foglaltam össze. Látható, hogy az integrális és differenciális módon nyert sebességi állandók nem térnek el jelentősen egymástól.

A látszólagos sebességi állandók értékeiből látható, hogy adott hőmérsékleten az egyes kénvegyületek reaktivitása a $DBT > 4 \text{ M-DBT} > 4,6 \text{ DE-DBT} \approx 4,6 \text{ DM-DBT}$ sorrendben csökkent, amely megerősíti a kvalitatív módon megfigyelt reaktivitási sorrendet (3.33. és 3.34. ábra).

A 3.10. és 3.11. táblázatban megadtam a legkisebb sebességi állandóval rendelkező 4,6 DM-DBT-re vonatkoztatott relatív reaktivitásokat is. Ezen adatok alapján látható, hogy az alkalmazott hőmérséklettől függően a DBT reaktivitása 4,3-7,2-szer, míg a 4 M-DBT-é 1,7-3,2-szer nagyobb, mint a 4,6 DM-DBT-é. Ez jól mutatja, hogy a vizsgált vegyületek közül az alapmolekula reaktivitása a legnagyobb, továbbá a 4-metil-származék is könnyebben kénteleníthető, mint a 4,6-dialkil-származékok.

A 4,6 DM- és a 4,6 DE-DBT reaktivitását vizsgálva megállapítottam, hogy kisebb hőmérsékleteken (300-320°C) a 4,6 DE-DBT reaktivitása, ha kisebb mértékben is, de nagyobb volt, mint a 4,6 DM-DBT-é. Ennek egy lehetséges magyarázata, hogy a 4,6 DE-DBT esetén a hosszabb alkilánc miatt nagyobb lesz az aromásrendszer elektronsűrűsége, amely elősegíti a molekula kapcsolódását a katalizátor hidrogénező centrumaihoz.

3.10. Táblázat

A látszólagos elsőrendű sebességi állandók értékei differenciális módszerrel meghatározva

Hőmérséklet, °C	DBT		4 M-DBT		4,6 DM-DBT	4,6 DE-DBT	
	k, s ⁻¹	a 4,6 DM-DBT-re vonatkoztatott relatív reaktivitás	k, s ⁻¹	a 4,6 DM-DBT-re vonatkoztatott relatív reaktivitás	k, s ⁻¹	k, s ⁻¹	a 4,6 DM-DBT-re vonatkoztatott relatív reaktivitás
300	7,1×10 ⁻⁴	6,2	2,8×10 ⁻⁴	2,5	1,1×10 ⁻⁴	1,5×10 ⁻⁴	1,3
320	1,48×10 ⁻³	6,2	6,1×10 ⁻⁴	2,5	2,4×10 ⁻⁴	2,7×10 ⁻⁴	1,1
340	2,17×10 ⁻³	4,3	1,2×10 ⁻³	2,4	5,0×10 ⁻⁴	5,3×10 ⁻⁴	1,1
350	n.a.	-	1,5×10 ⁻³	1,9	8,1×10 ⁻⁴	8,3×10 ⁻⁴	1,0
360	n.a.	-	2,0×10 ⁻³	1,7	1,40×10 ⁻³	1,40×10 ⁻³	1,0

n.a.: nincs adat

3.11. Táblázat

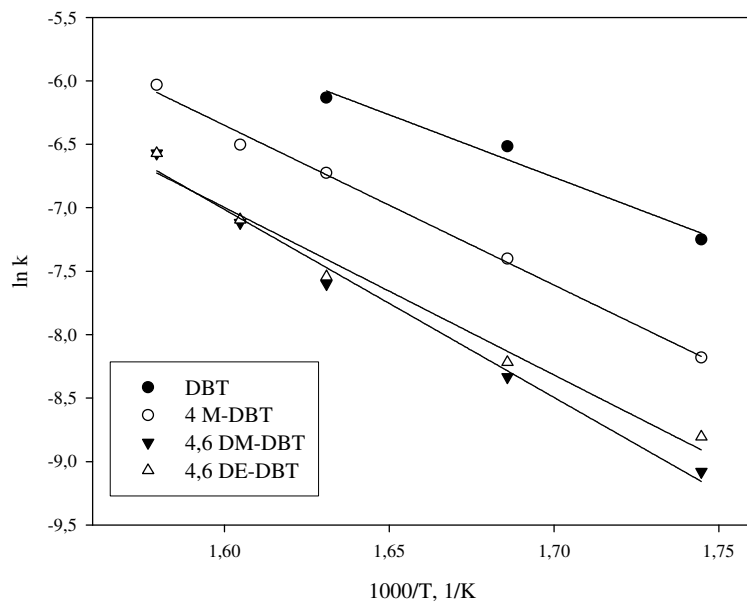
A látszólagos elsőrendű sebességi állandók értékei integrális módszerrel meghatározva

Hőmérséklet, °C	DBT		4 M-DBT		4,6 DM-DBT	4,6 DE-DBT	
	k, s ⁻¹	a 4,6 DM-DBT-re vonatkoztatott relatív reaktivitás	k, s ⁻¹	a 4,6 DM-DBT-re vonatkoztatott relatív reaktivitás	k, s ⁻¹	k, s ⁻¹	a 4,6 DM-DBT-re vonatkoztatott relatív reaktivitás
300	8,3×10 ⁻⁴	7,2	3,7×10 ⁻⁴	3,2	1,2×10 ⁻⁴	1,5×10 ⁻⁴	1,3
320	1,42×10 ⁻³	6,2	6,0×10 ⁻⁴	2,6	2,3×10 ⁻⁴	2,7×10 ⁻⁴	1,2
340	2,42×10 ⁻³	4,7	1,10×10 ⁻³	2,2	5,1×10 ⁻⁴	5,8×10 ⁻⁴	1,1
350	n.a.	-	1,47×10 ⁻³	1,9	7,8×10 ⁻⁴	8,0×10 ⁻⁴	1,0
360	n.a.	-	2,10×10 ⁻³	1,8	1,20×10 ⁻³	1,23×10 ⁻³	1,0

n.a.: nincs adat

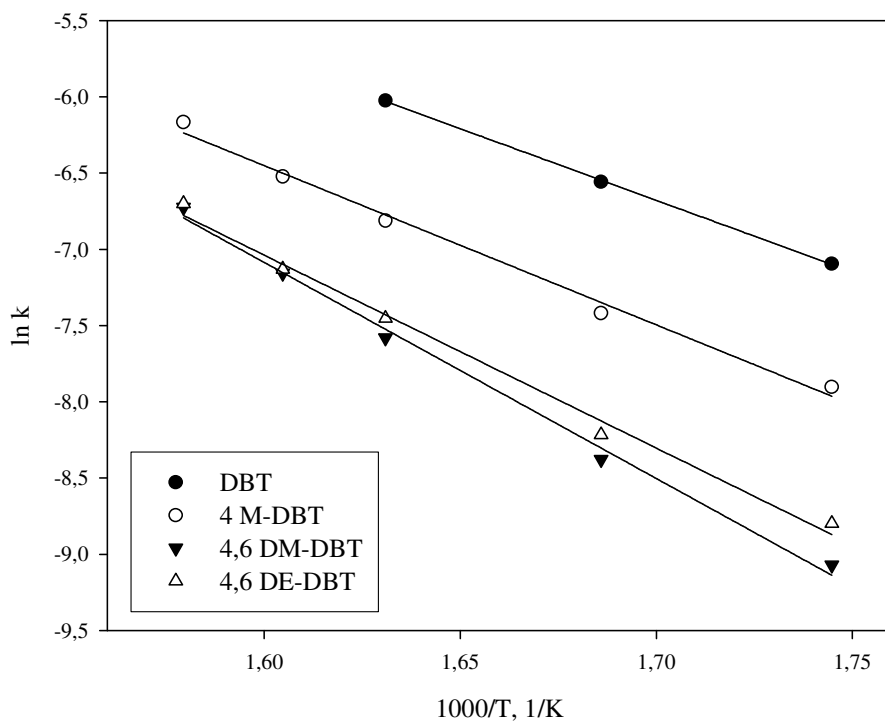
Ez pedig kedvező a szterikusan gátolt molekula hidrogénező úton történő kéntelenítésének. A hőmérséklet növelésével a 4,6 DM- és 4,6 DE-DBT közötti reaktivitás különbség megszűnt. Ehhez hasonlóan, a 4,6 DM-DBT és a DBT, illetve 4 M-DBT közti relatív reaktivitási különbség is kisebb lett nagyobb hőmérsékleteken, annak megfelelően, hogy a kéntelenítés aktiválási energiája rendre nagyobb a $DBT < 4\text{ M-DBT} < 4,6\text{ DE-DBT} < 4,6\text{ DM-DBT}$ sorrendben (lásd később). A DBT, 4 M-DBT és 4,6 DM-DBT relatív reaktivitása, ha abszolút értékben nem is, de tendenciájában megfelel a szakirodalomban közölteknek [pl. 54, 150-154]. A 4,6 DE-DBT és a 4,6 DM-DBT relatív reaktivitása azonban ellentmond a szakirodalomban közölt eredményeknek [139, 140], amelyek szerint a hosszabb alkilánc esetén a molekula reaktivitása csökken. Ezeket az adatokat azonban oldószerben oldott, egyedi kénvegyületekkel végzett kísérletekkel nyerték, amely rendszer jelentősen eltér az ipari alapanyagoktól. Ezek az eredmények is azt mutatják, hogy a vizsgálati rendszer döntő mértékben befolyásolja nem csak a nyert kinetikai paraméterek értékeit, hanem a vegyületek reaktivitási sorrendjét is, tehát a közeghatást mindenképpen figyelembe kell venni a vegyületek reaktivitásának vizsgálatakor. Emiatt a különböző alapanyagokkal, eltérő katalizátoron és mérési módszerekkel nyert eredmények összehasonlítása nehéz.

A vizsgált hőmérsékleteken nyert látszólagos sebességi állandókat az abszolút hőmérséklet reciprokanak függvényében ábrázoltam (3.19 és 3.20 ábra). A pontokra illesztett egyenes meredekségéből meghatároztam az egyes vegyületek látszólagos aktiválási energiáit. A differenciális, illetve integrális módszerrel nyert sebességi állandók alapján meghatározott aktiválási energiákat a 3.12. táblázatban foglaltam össze. A táblázat adataiból látható, hogy a két eltérő számítási módon nyert aktiválási energiák nem térnek el jelentősen egymástól. A látszólagos aktiválási energia értékek a $4,6\text{ DM-DBT} > 4,6\text{ DE-DBT} > 4\text{ M-DBT} > \text{DBT}$ sorrendben csökkentek, amely a vegyületek relatív reaktivitási sorrendjének felel meg. A 3.19 és 3.20 ábrán a pontokra illesztett egyenesek megfelelően nagy hőmérséklet esetén egy pontba futnak össze. Ez az izokinetikus pont jellemző a homológ sorok esetén nyert adatokra, amely megerősíti a számított adatok megfelelőségét.



3.19. Ábra

A látszólagos sebességi állandók Arrhenius ábrázolása
(differenciális módszerrel nyert adatok)



3.20. Ábra

A látszólagos sebességi állandók Arrhenius ábrázolása
(integrális módszerrel nyert adatok)

3.12. Táblázat
A vizsgált egyedi kénvegyületek látszólagos aktiválási energiái

Vegyület	Aktiválási energia, kJ/mol	
	differentiális módszerre	integrális módszerrel
DBT	82	78
4 M-DBT	92	87
4,6 DM-DBT	123	118
4,6 DE-DBT	110	105

3.1.3. A kéntelenítés mellett lejátszódó folyamatok

A gázolajok kéntelenítése mellett párhuzamosan lejátszódik a nitrogéntartalmú vegyületek eltávolítása és az aromás vegyületek részleges telítése is. Kísérleti munkám fő célja a kéntelenítés vizsgálata volt, így a nitrogéneltávolítás és aromástelítés vizsgálatának csak a legfontosabb eredményeit foglalom össze.

3.1.3.1. Nitrogéneltávolítás vizsgálata

A gázolajok nitrogéntartalmának eltávolítása több szempontból is fontos. Többek között a nitrogéntartalmú heterociklusos vegyületek csökkentik a termékek tárolási stabilitását, ami elsősorban szilárd kiválások kialakulását és a termékek elszíneződését okozza. A kőolajfeldolgozás során alkalmazott katalizátorok nagy része savas jellegű, ezért a bázikus nitrogéntartalmú vegyületek katalizátormérgek. A nitrogéntartalmú dízelgázolajok elégeésekor erősen környezetszennyező nitrogén-oxidok keletkeznek. Továbbá a magas forráspontú frakciókban olyan nagy molekulatömegű kondenzált gyűrűs nitrogéntartalmú heterociklusos vegyületek is vannak, amelyek rákkeltő hatásúak.

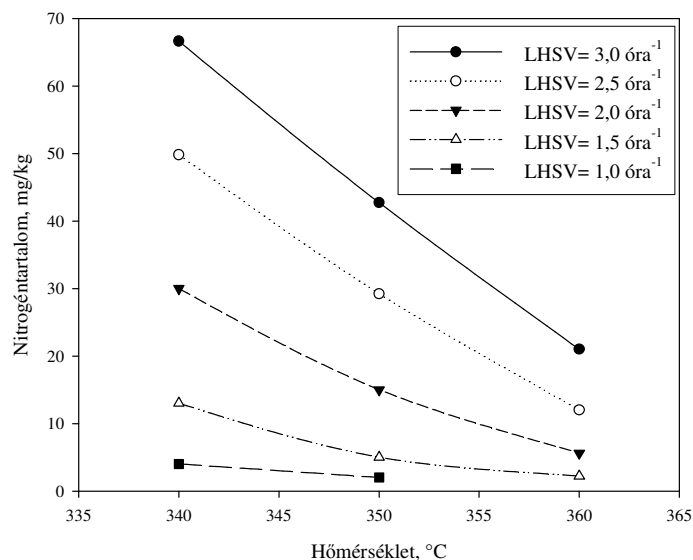
A nitrogéntartalmú vegyületek elsősorban a nagyobb forráspont-tartományú párlatokban koncentrálnak, mint azt a 3.1. táblázat adatai is jól szemléltetik. A vizsgált alapanyagok közül a könnyűgázolajok nitrogéntartalma nem volt jelentős (AKGO 5 mg/kg, illetve OKGO 9 mg/kg nitrogén), ezzel szemben a nehézgázolajoké ennél lényegesen nagyobb volt (ANGO 114 mg/kg, illetve ONGO 286 mg/kg nitrogén).

A könnyűgázolajokkal végzett kísérletek esetén már a legkisebb hőmérsékleten és legnagyobb folyadékterhelésen nyert termékben sem lehetett nitrogént kimutatni, míg az

algyői nehézgázolaj esetén a legenyhébb technológiai körülmények mellett nyert termék nitrogéntartalma 25 mg/kg-ra csökkent, míg a mély kéntelenítés tartományában (340-360°C) a nyert minták gyakorlatilag nitrogénmentesek voltak (nitrogéntartalom < 1 mg/kg).

Az orosz nehézgázolajból nyert minták nitrogéntartalma azonban még a mély kéntelenítés tartományában is jelentős volt, mint az a 3.21. ábrán is látható. Például 360°C-on 3,0 óra⁻¹ folyadékterhelés alkalmazása esetén is a termék maradék nitrogéntartalma 21 mg/kg volt. A nitrogéntartalom nagyobb folyadékterhelések esetén gyakorlatilag lineárisan csökkent a hőmérséklettel, míg kisebb folyadékterhelések esetén a hőmérséklet növekedésével a nitrogéntartalom csökkenésének mértéke kisebb lett.

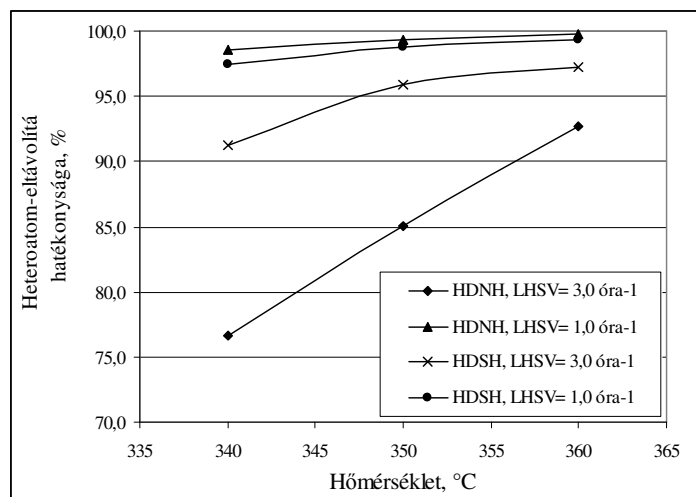
A kén- és nitrogéneltávolítás hatékonyságát (HDSH, %, illetve HDNH, %; 2.1 és 2.2 egyenletek) együttesen vizsgálva (3.22 ábra) megállapítottam, hogy nagy folyadékterhelés esetén a katalizátor kéntelenítő aktivitása nagyobb volt, mint a nitrogéneltávolító aktivitása.



3.21. Ábra

A termékek nitrogéntartalmának változása a hőmérséklet és a folyadékterhelés függvényében (alapanyag: ONGO, össznyomás: 60 bar, hidrogén/szénhidrogén arány: 400 Nm³/m³)

Kisebb folyadékterhelés esetén azonban a kén- és nitrogéneltávolítási hatékonyság egymáshoz viszonyított sorrendje megváltozott, azaz a vizsgált NiMo/Al₂O₃ katalizátor nitrogéneltávolító aktivitása, ha kisebb mértékben is, de nagyobb volt, mint a kéntelenítő aktivitása.

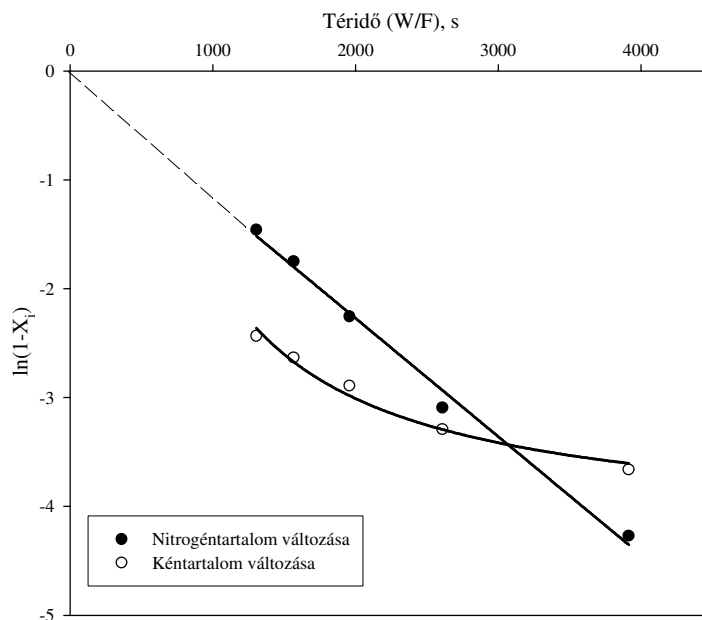


3.22. Ábra

A heteroatom-eltávolítás hatékonyságának változása a hőmérséklet és a folyadékterhelés függvényében (alapanyag: ONGO, össznyomás: 60 bar, hidrogén/szénhidrogén arány: 400 Nm³/m³)

Az orosz nehézgázolaj esetén megállapítottam, hogy nitrogénvegyületek átalakulása elsőrendű sebességi összefüggéssel írható le. Az „ln(1-X_N)” értékeket a téridő (W/F) függvényében ábrázolva a mérési pontokra illesztve origóba futó egyenest kaptam az egyes hőmérsékleteken. Például a 3.23. ábrán a 340°C-on mért nitrogénátalakulás mértékek változását tüntettem fel a téridő függvényében, az ábrán megadtam az ugyanezen hőmérsékleten mért kéntartalom átalakulás adatokat is. Látható, hogy a kéntelenítés változása eltért a nitrogéneltávolításétól, ez közvetett bizonyítéka annak, hogy a kén- és nitrogéneltávolítás más sebességi összefüggéssel írható le a mély kéntelenítés tartományában.

A kisebb kén-, illetve nitrogéntartalom tartományában a vizsgált NiMo katalizátoron megfigyelhető nagyobb nitrogéneltávolító aktivitás magyarázata lehet, hogy a nagyobb maradék kéntartalmak esetén főleg olyan kénvegyületek átalakulása játszódik le, amelyek a közvetlen reakcióúton kéntelenítődnek (lásd 3.1.1. fejezet 3.6. ábra, 2. folyamat). A közvetlen kéntelenítés folyamata viszonylag nagy reakciósebességgel játszódik le a katalizátor hidrogenolizáló centrumain. Ezzel szemben, a heterociklusos nitrogénvegyületek átalakulása során a nitrogén kihasadása a molekulából csaknem kizárólag azok aromás rendszerének részleges telítése után játszódik le, amely a katalizátor hidrogénező centrumain megy végbe. Ezeken a hidrogénező centrumokon játszódik le továbbá az aromások telítése és a sztérikusan gátolt heterociklusos kénvegyületek aromásrendszerének a részleges telítése is.

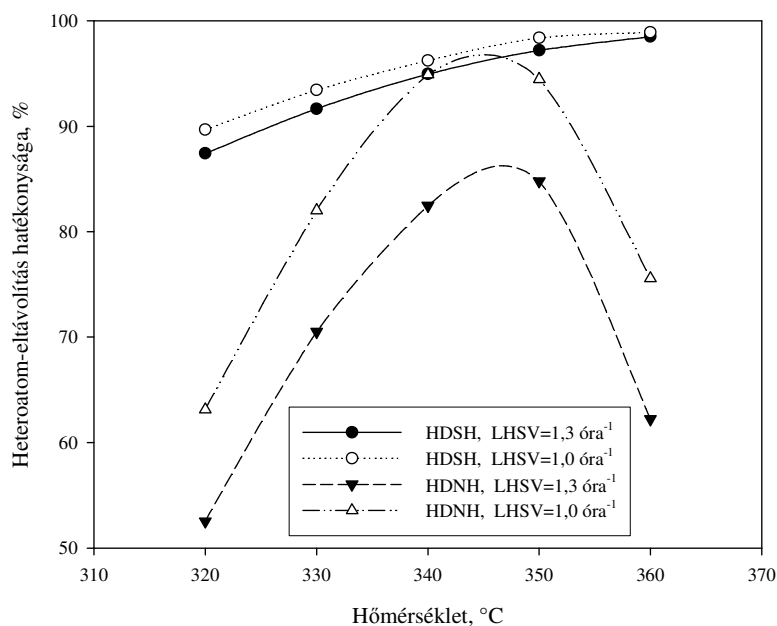


3.23. Ábra

A kén- és nitrogénátalakulás mértékének változása a téridő függvényében (alapanyag: ONGO, hőmérséklet: 340°C, össznyomás: 60 bar, hidrogén/szénhidrogén arány: 400 Nm³/m³)

Ezek a folyamatok kompetitív adszorpció révén gátolják egymást. A mély kéntelenítés során azonban főleg olyan kénvegyületek átalakulása játszódik le, amelyek elsősorban a hidrogénező reakcióúton keresztül alakulnak át (lásd 3.1.1. fejezet 3.6. ábra, 1a. és 1b. folyamatok). Ekkor a kén- és nitrogéneltávolítás mértéke összemérhető, sőt a nitrogénvegyületek átalakulásának mértéke nagyobb is lehet (lásd 3.22 ábra). Lehetséges, hogy az alapanyagban lévő bázikus nitrogénvegyületek, illetve a nem bázikus nitrogénvegyületek átalakulása során keletkező bázikus jellegű intermedierek erősebben adszorbeálódnak a katalizátor hidrogénező centrumaihoz, leszorítva onnan a kénvegyületeket.

A nitrogénvegyületek hidrogénező úton történő átalakulását támasztják alá egy hasonló alapanyaggal végzett kísérletsorozat eredményei is [204]. Ennek során egy nehézgázolaj (kéntartalom: 9300 mg/kg, nitrogéntartalom: 217 mg/kg, összes aromástartalom: 27,5%) átalakulását vizsgáltam NiMo/Al₂O₃ katalizátoron, enyhébb technológia körülmények mellett; az alkalmazott össznyomás 40 bar, míg a hidrogén/szénhidrogén arány 200 Nm³/m³ volt. A vizsgált katalizátor kén- és nitrogéneltávolító hatékonyságát a 3.24 ábra mutatja két folyadékterhelés esetén.



3.24. Ábra

A kén- és nitrogéneltávolító hatékonyság változása a hőmérséklet függvényében
(alapanyag: nehézgázolaj - kéntartalom 9300 mg/kg, nitrogéntartalom: 217 mg/kg;
össznyomás: 40 bar; hidrogén/szénhidrogén arány 200 Nm³/m³)

Az ábráról látható, hogy a nitrogéneltávolítás hatékonysága a hőmérséklet növelésével mindkét folyadékterhelés esetén növekedett, majd egy maximális érték elérése után (340-350°C) a hőmérséklet további növelésnek hatására csökkent. A nyert görbe alakja hasonló, mint az aromástelítés hőmérsékletfüggésének vizsgálata során kapott görbéké, nevezetesen a görbének szélsőértéke van. A maximumgörbe szerinti változás lehetséges magyarázata, hogy a heterociklusos nitrogénvegyületek átalakulása a molekula aromásrendszerének részleges hidrogéneződésén keresztül játszódik le. Az aromásrendszer hidrogenezése exoterm egyensúlyi folyamat, ezért az egyensúlyi konverzió a hőmérséklet növekedésével csökken. Kisebb hőmérsékleteken azonban a reakciósebesség csökkenése miatt az egyensúlyi konverzió megközelítési mértéke kicsi, így a hőmérséklet növelése mindaddig kedvező az aromásrendszer telítésére, következésképpen a heterociklusos nitrogénvegyületek átalakulására is, míg annak a reakciósebességre gyakorolt kedvező hatása a termodinamikai egyensúly változásából adódó kedvezőtlen hatásokat kompenzálni tudja.

A 3.22 és 3.24 ábrát összevetve látható, hogy a hidrogén/szénhidrogén arány növelésével és az össznyomás, ezen belül is főleg a hidrogén parciális nyomásának növelésével a termodinamikai egyensúlyi összetétel kedvező irányban tolható el. Ezen kívül kisebb lesz az aromástelítést gátló kén-hidrogén és ammónia parciális nyomása is.

A heteroatom-eltávolítás ipari megvalósításának szempontjából látható (3.22 és 3.24 ábra), hogy a mély kéntelenítés műveleti paraméterei mellett (nagy össznyomás és hidrogén parciális nyomás, nagy hidrogén/szénhidrogén arány) a nitrogéneltávolítás nagymértékben lejátszódik, és mindkét heteroatom-eltávolítása szempontjából a kedvező hőmérséklet-tartomány (350-360°C) egybeesik. Ezzel szemben, kisebb nyomás és hidrogén/szénhidrogén arány esetén a kén- és nitrogéneltávolítás kedvező hőmérséklettartománya nem esik egybe. Ezért a kén- és nitrogéneltávolítás megvalósítása során a megfelelő műveleti paraméterkombinációk kiválasztását igen körültekintően kell elvégezni.

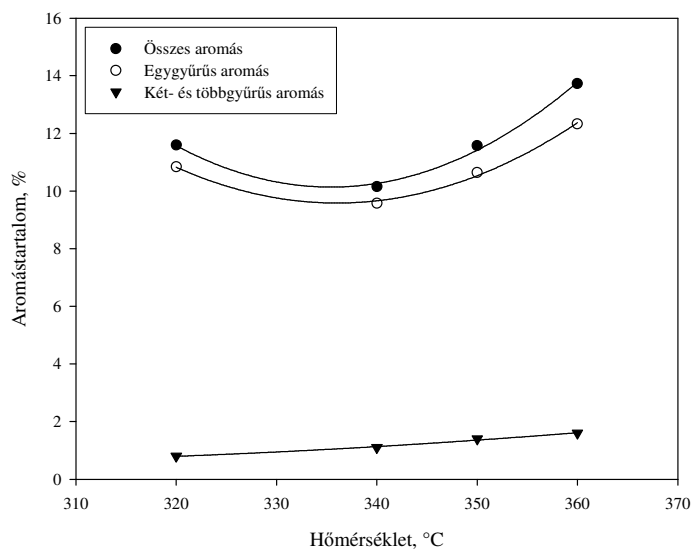
3.1.3.2. Aromástartalom csökkenésének vizsgálata

A gázolajokban lévő aromás vegyületek több szempontból is kedvezőtlenek. Az aromások, különösen a többgyűrűs aromások cetánszáma kicsi a gázolajokban lévő szénhidrogének összehasonlításában, ezért jelenlétük csökkenti a termékek cetánszámát, amely rosszabb menetviselkedéshez és nagyobb összes kipufogógáz-emisszióhoz vezet. Ezen kívül, a többgyűrűs aromások hozzájárulnak a részecskeemisszióhoz, míg az egygyűrűs aromások megnövelik a hengerben a láng hőmérsékletet, amely a nitrogén-oxidemisszió növekedéséhez és a szerkezeti anyagok korai elhasználódásához vezet. Ezért az aromások részleges átalakítása, amely a heteroatom-eltávolítás mellett lejátszódik, szintén előnyös. Ha azonban a fő cél csak a mély kéntelenítés, akkor a nagyfokú aromástelítés gazdaságossági szempontból nem előnyös, mert jelentősen megnövekszik a technológia hidrogén-felhasználása. Ezen kívül, a hidrogén-előállítás során is van emisszió, így megállapíthatjuk, hogy a gépjárművek emissziójának egy része a kőolajfinomítókba tevődik át.

Kísérleti munkám fő célkitűzése a gázolajpárlatok kéntelenítésének vizsgálata volt, ezért az aromások telítésének vizsgálatára vonatkozó eredményeim közül csak a legfontosabbakat közlöm.

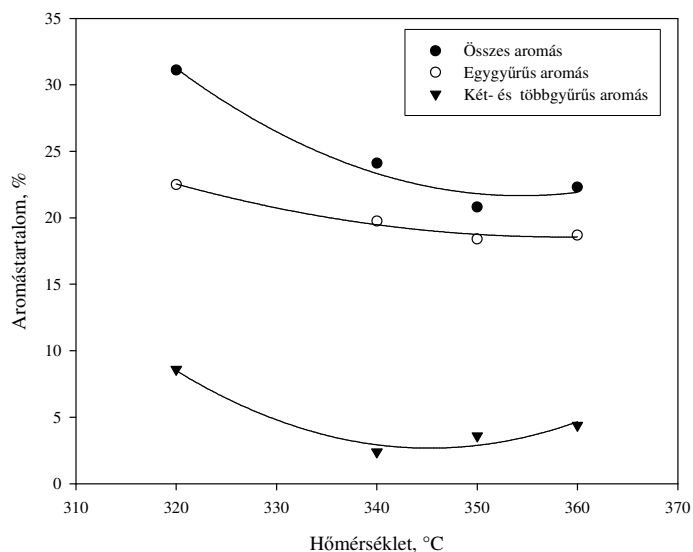
A 3.1. táblázat adataiból látható, hogy mind az algyői könnyűgázolaj, mind az algyői nehézgázolaj aromástartalma lényegesen alacsonyabb, mint az orosz kőolajból előállított termékeké, ezért az aromások telítésének vizsgálatánál elsősorban ez utóbbiakra koncentráltam.

A 3.25 és 3.26 ábrán az orosz könnyű- és nehézgázolaj összes-, egygyűrűs-, illetve két- és többgyűrűs aromástartalmának változását tüntettem fel a hőmérséklet függvényében, 1,5 óra⁻¹ folyadékterhelés esetén.



3.25. Ábra

Az aromastartalom változása a hőmérséklet függvényében
(orosz könnyűgázolaj, LHSV= 1,5 óra⁻¹, össznyomás 60 bar; az alapanyag összes-, egygyűrűs-, illetve két- és többgyűrűs aromastartalma rendre 25,6%, 16,6%, 9%)



3.26. Ábra

Az aromastartalom változása a hőmérséklet függvényében
(orosz nehézgázolaj, LHSV= 1,5 óra⁻¹, össznyomás 60 bar; az alapanyag összes-, egygyűrűs-, illetve két- és többgyűrűs aromastartalma rendre 35,9%, 21,4%, 14,5%)

Az ábrákról látható, hogy a termékek összes aromastartalma minden vizsgált műveleti paraméter esetén kisebb volt, mint az alapanyagé. A 3.25 ábráról látható, hogy az orosz könnyűgázolaj termékeinek összes és egygyűrűs aromastartalma a 320-340°C hőmérséklet-

tartományban csökkent, majd a hőmérséklet további növelésének hatására a csökkenés mértéke kisebb lett. Az összes és egygyűrűs aromástartalom minimuma a 335-340°C tartományban volt. A minimum görbe szerinti változás okai ugyanazok, mint az aromásgyűrűtelítésen keresztül lejátszódó heteroatom-eltávolító reakciók esetén.

A két- és többgyűrűs aromástartalom minimuma 320°C körül volt (lásd 3.1.1. fejezet 3.7 ábra), és a hőmérséklet további növelésnek hatására a két- és többgyűrűs aromástartalom csökkenésének mértéke kisebb lett. Az eredményekből látható, hogy az egy- és a többgyűrűs aromástartalom minimuma nem esik egybe. Ennek oka, hogy a többgyűrűs aromások gyűrűtelítése jelentősen nagyobb sebességgel játszódik le, így alacsonyabb hőmérsékleten érhető el az egyensúlyi konverzió, amely viszont a hőmérséklet növekedésével csökken.

A kéntelenítés és aromástartalom-csökkentést együttesen vizsgálva (3.5. és 3.25. ábra) megállapítottam, hogy a kéntelenítés szempontjából a hőmérséklet növelése kedvező, azaz a hőmérséklet növekedésével a nyert termékek kéntartalma csökken. Ezzel szemben, egy adott hőmérsékleten túl (~320°C, illetve ~340°C) a két- és többgyűrűs, illetve az egygyűrűs aromástartalom csökkenésének mértéke kisebb lesz. Ezen eredményekből azt a következtetést vontam le, hogy az orosz könnyűgázolaj kéntelenítésének és aromástartalom-csökkentésének kedvező műveleti paraméterei a vizsgált katalizátoron nem esnek egybe.

A 3.26. ábráról látható, hogy az orosz nehézgázolaj különböző aromásvegyület csoportjai, hasonlóan az orosz könnyűgázolajéhoz, minimumgörbe szerint változtak a hőmérséklet függvényében. Az egyes aromásvegyület-csoportok minimumértékei azonban magasabb hőmérsékleteken voltak. A két- és többgyűrűs aromástartalom legkisebb értéke 340°C körül, míg az összes aromásé 350°C körül volt. Az egygyűrűs aromástartalom 330°C alatt nagyobb volt, mint az alapanyagé. Ez arra utal, hogy kis hőmérsékleten az egygyűrűs aromások keletkezése a többgyűrűs aromások konszekutív gyűrűtelítésével, nagyobb sebességgel játszódik le, mint az egygyűrűs aromások átalakulása telített szénhidrogénekké.

A kéntelenítést és az aromástartalom-csökkentést együttesen vizsgálva az orosz nehézgázolaj esetén is megállapítottam, hogy a kéntelenítés és az aromástartalom-csökkentés kedvező műveleti paraméterei, különösen a többgyűrűs aromások esetén, nem esnek egybe.

A dízelgázolajok jövőbeni minőségi előírásai várhatóan korlátozni fogják a termékek összes, de különösen többgyűrűs aromástartalmát (< 2%). A kísérleti eredményeim alapján megállapítottam, hogy ezen szigorúbb előírásnak megfelelő termékek a mély kéntelenítés műveleti paraméterei között nem állíthatók elő. Ezért, ha a mély aromástartalom-csökkentés is szükséges, akkor az egy lépéses eljárás nem megfelelő, és az egy lépéses eljárás termékeinek

további aromástartalom-csökkentését nagyobb hidrogénező aktivitású katalizátoron, az aromástartalom-csökkentés számára kedvezőbb műveleti körülmények között (alacsonyabb hőmérsékleten) kell elvégezni. (Az erre a célra végzett kísérleti eredményeimet és azok értékelését a 3.2. fejezetben közlöm.)

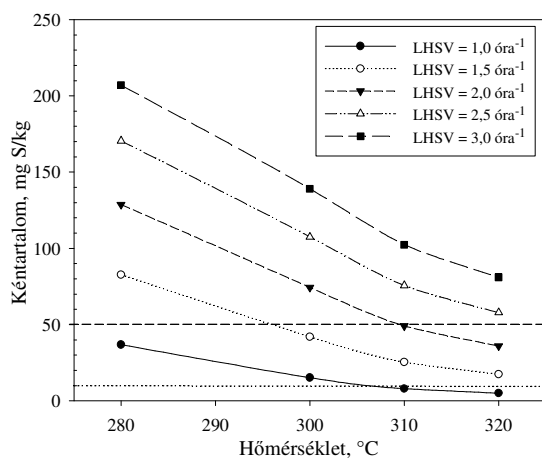
3.1.4. Az eredmények ipari alkalmazhatósága

Az irodalmi összefoglalóban már részletesen bemutattam, hogy a dízelgázolajok kéntartalmát az utóbbi évtizedben jelentős mértékben csökkentették a jelenleg érvényes legfeljebb 50 mg/kg értékre. Továbbá megfelelő területi eloszlásban biztosítani kell a legfeljebb 10 mg/kg kéntartalmú termékek elérhetőségét is, 2009-től pedig egységesen legfeljebb 10 mg/kg lehet a kereskedelmi forgalomba hozott dízelgázolajok kéntartalma. Ezen értékek elérésére egy kéntelenítési technológia szempontjából a legfontosabb műveleti paraméterek: a hőmérséklet, a folyadékterhelés, az össznyomás (H_2 parciális nyomás), H_2 /alapanyag arány. Kísérleteimet állandó össznyomáson és H_2 /alapanyag térfogatarány mellett végeztem, így a termékek kéntartalmának változtatására a hőmérsékletet és a folyadékterhelést alkalmaztam mint technológiai változót, ezek eredményeit a 3.27-3.30 ábrán mutatom be. Az ábrákon, ha az adott alapanyagból sikerült előállítani ilyen terméket, jelöltem az 50 mg/kg, illetve a 10 mg/kg határértékeket. Ezen kívül, a termékszabványban előírt kéntartalmú termékek előállítására alkalmas műveleti paraméterkombinációkat a Melléklet M3. táblázatában foglaltam össze.

Az ábrákról látható, hogy mind a hőmérséklet növelésének, mind a folyadékterhelés csökkentésének hatására a termékek maradék kéntartalma kisebb lett, továbbá a hőmérsékletnövelés hatása a termékek maradék kéntartalmára nagymértékben függ a folyadékterheléstől. Kis folyadékterhelés esetén a hőmérsékletnövelés hatása jelentősen kisebb volt, mint nagyobb folyadékterhelések esetén. Ennek oka, hogy kisebb folyadékterhelések esetén, már kisebb hőmérsékletek esetén elértem azt a kéntartalom-tartományt, amelyben a legnehezebben reagáló kénvegyületek átalakulása megy végbe.

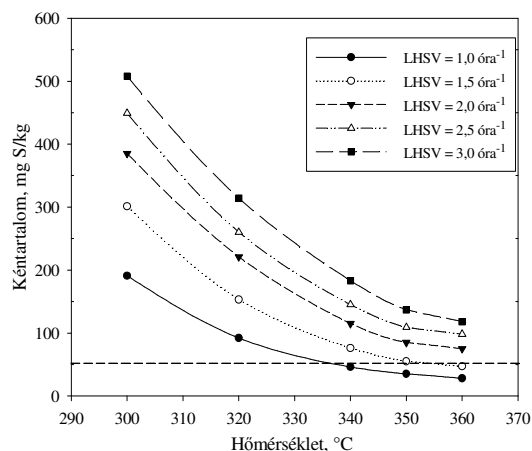
Ezen kívül az is látható, hogy a hőmérsékletnövelés kedvező hatása a termékek maradék kéntartalmára a kis kéntartalmak tartományában (alapanyagtól függően <150-500 mg/kg maradék kéntartalom) jelentősen csökkent, és a kéntartalom további csökkentése csak jelentősebb hőmérsékletnöveléssel valósítható meg. Ez azonban nagymértékben növeli az energiaköltségeket, és a nagyobb fűtőanyag felhasználás miatt a szén-dioxid- és egyéb

károsanyag-kibocsátás is növekszik, továbbá ez az aromás vegyületek eltávolításának sem kedvez.



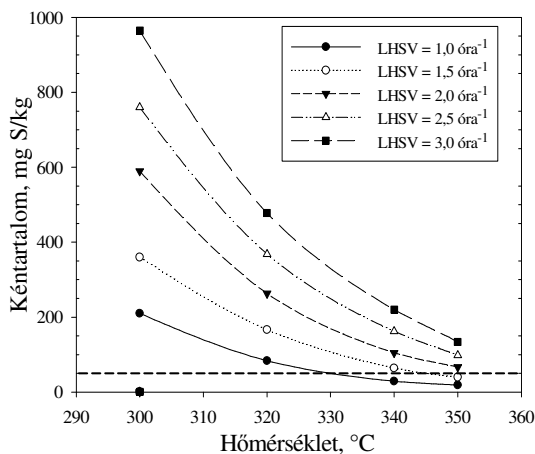
3.27. Ábra

A termékek maradék kéntartamának változása a hőmérséklet és a folyadékterhelés függvényében (algyői könnyűgázolaj, kéntartalom 600 mg S/kg)



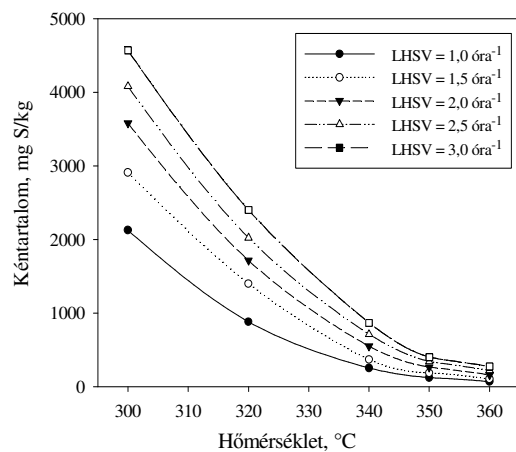
3.28. Ábra

A termékek maradék kéntartamának változása a hőmérséklet és a folyadékterhelés függvényében (algyői nehézgázolaj, kéntartalom 1200 mg S/kg)



3.29. Ábra

A termékek maradék kéntartamának változása a hőmérséklet és a folyadékterhelés függvényében (orosz könnyűgázolaj, kéntartalom 5100 mg S/kg)



3.30. Ábra

A termékek maradék kéntartamának változása a hőmérséklet és a folyadékterhelés függvényében (orosz nehézgázolaj, kéntartalom 9910 mg S/kg)

Ezen kívül, a nagyobb induló hőmérséklet alkalmazása gyorsabb katalizátor dezaktiválódást okoz, és a katalizátor állandó aktivitásának fenntartásához szükséges

folyamatos hőmérséklet emelés tartományát is szűkíti, azaz a katalizátor-regenerálások közti ciklusidőt csökkenti.

A 3.27 ábra és az M3. táblázat adataiból látható, hogy az algyői könnyűgázolaj esetén már viszonylag alacsony hőmérsékleten (280°C) elő lehet állítani a jelenleg érvényes előírásnak megfelelő kéntartalmú termékeket. Továbbá ezen termék előállítása valamelyest nagyobb hőmérsékleten (320°C), de nagyobb folyadékterhelés ($\text{LHSV} = 2,0 \text{ órá}^{-1}$) mellett is előállítható, amely egy adott üzem esetén jelentős kapacitásnövekedést eredményez. Ezen kívül, az algyői könnyűgázolaj felhasználásával elő lehet állítani 10 mg/kg -nál kisebb kéntartalmú termékeket is, amelyek megfelelnek a 2009-től érvénybe lépő szigorú minőségi előírásnak is.

Az orosz könnyűgázolaj és algyői nehézgázolaj felhasználása esetén (3.28 és 3.29 ábra, M3. táblázat) az 50 mg/kg -nál kisebb kéntartalmú termékek előállítása lényegesen magasabb hőmérsékleten ($335\text{-}340^{\circ}\text{C}$), illetve kisebb folyadékterhelés ($1,0 \text{ órá}^{-1}$) mellett lehetséges. A jelenleg érvényes minőségi előírásnak megfelelő termékek előállítása legfeljebb $1,5 \text{ órá}^{-1}$ folyadékterhelés alkalmazásával, de magasabb hőmérsékleten (350°C , illetve 360°C) érhető el. Ezen paraméterek mellett nagyobb lesz a kéntelenítő kapacitás, de a magasabb hőmérséklet miatt az előzőleg ismertetett hátrányok lépnek fel.

A mély kéntelenítés tartományában, ugyanazon műveleti paraméterek esetén az algyői nehézgázolajból nyert termékek kéntartalma rendre nagyobb volt, mint az orosz könnyűgázolajból nyerteké, annak ellenére, hogy az utóbbinak nagyobb volt az eredeti kéntartalma (lásd 3.1. táblázat). Ennek egy lehetséges magyarázata, hogy az algyői nehézgázolaj nagyobb mennyiségben tartalmaz olyan heterociklusos kénvegyületeket (pl. 4,6 DM-DBT és 4,6 DE-DBT), amelyek átalakulása a kialakuló sztérikus gátlás miatt nehezebben játszódik le. Ezen eredmények alapján azt a következtetést vontam le, hogy az alapanyag kéntartalma önmagában nem ad elegendő információt arra vonatkozólag, hogy a mély kéntelenítés tartományában milyen mértékben és milyen sebességgel játszódik le a kéntelenítés. Ezért mindenképpen figyelembe kell venni az alapanyag kénvegyület-eloszlását és a legnehezebben átalakítható kénvegyületek mennyiségét is a megfelelő műveleti paraméterek kiválasztásához.

Az orosz nehézgázolaj kéntelenítése során 50 mg/kg -nál kisebb kéntartalmú termékeket egyszer sem nyertem. A legszigorúbb műveleti paraméterek mellett is ($T = 360^{\circ}\text{C}$, $\text{LHSV} = 1,0 \text{ órá}^{-1}$) a termék kéntartalma 71 mg/kg volt. A viszonylag nagy maradék kéntartalom oka, hogy az orosz nehézgázolaj eredeti kéntartalma is a legnagyobb volt, továbbá ez az alapanyag

tartalmazta a legnagyobb mennyiségben a nehezen átalakuló kénvegyületeket, amelyek átalakulása főleg az aromásgyűrű hidrogénezésén keresztül játszódik le. Ezen kívül, az orosz nehézgázolaj rendelkezett a legnagyobb nitrogén- és aromástartalommal, a nitrogén és az aromás vegyületek (főleg többgyűrűs aromások) pedig gátolják a kénvegyületek gyűrűhidrogénezésén keresztül lejátszódó átalakulását.

Az orosz nehézgázolaj nagyfokú kéntelenítésének a megvalósítására a kísérleti adatok alapján kétlépéses eljárást lehet javasolni. Ennek első lépésében az alapanyag kéntartalmát kb. 100-200 mg/kg-ig lenne célszerű csökkenteni, amelyhez kisebb hőmérséklet, vagy nagyobb folyadékterhelés is alkalmazható (pl. 350°C és 1,5 óra⁻¹ folyadékterhelés). Ezt követően a második lépésben a sztérikusan gátolt kénvegyületek hidrogénező reakcióútjának kedvezőbb kisebb hőmérsékleten (280-310°C) és a kis kéntartalomnak ellenálló, nagyobb hidrogénező aktivitású nemesfémtartalmú katalizátoron (pl. PtPd/USY, PtPd/SiO₂-Al₂O₃) kell a mély kéntelenítést végezni.

A nagy energiatartalmú és környezetbarát dízelgázolajok előállításának a fő célja a gépjárművek kipufogógáz-emissziójának csökkentése. Ezért a nyert termékek minőségének javulását - a kéntartalmukon kívül - az alkalmazásukkal elérhető lehetséges emisszió csökkenéssel is jellemeztem. Az alapanyagok, illetve a termékek szén-monoxid-, szénhidrogén-, nitrogén-oxid- és részecskeemissziójának becslésére a 2.1 fejezetben ismertetett tapasztalati összefüggéseket (2.4 - 2.7 egyenlet) alkalmaztam. Az alapanyagok emissziós értékeit a 3.13., míg a kedvező műveleti paraméterek mellett nyert mintákét a 3.14. táblázatban foglaltam össze.

3.13. Táblázat
A gázolaj alapanyagok becsült emissziós értékei

Becsült emisszió	Alapanyag			
	AKGO	ANGO	OKGO	ONGO
Szénmonoxid, g/km	1,131	1,211	1,240	1,312
Szénhidrogének, g/km	0,052	0,040	0,083	0,090
NO _x , g/km	0,927	0,967	0,939	0,985
Részecske, g/km	0,032	0,058	0,090	0,180

A 3.13. táblázat adataiból látható, hogy az algyői kőolajból előállított gázolajok várható emissziója kisebb, mint az orosz kőolajból előállított gázolajoké. Ez alól kivétel az NO_x-emisszió, amely nem tér el jelentősen a vizsgált alapanyagok esetén. Az algyői kőolajból

származó alapanyagok kisebb becsült várható emissziójának az oka azok kisebb kén- és aromástartalma.

A kedvező műveleti paraméterek mellett nyert termékek becsült emisszióját az alapanyagok megfelelő értékeivel összehasonlítva megállapítottam, hogy a becsült szén-monoxid-emisszió a kedvező összetételű algyői gázolajok esetén gyakorlatilag nem változott és az orosz gázolajok esetén is csak kis mértékben csökkent. A becsült NO_x-emisszió csökkenése sem volt jelentős (1,3-2,8%). Ezzel szemben a becsült szénhidrogén-emisszió már jelentősebb mértékben csökkent a gázolajok minőségjavításának hatására (5,3-20,7%).

3.14. Táblázat.

A kedvező műveleti paraméterkombinációk mellett nyert minták becsült emissziós értékei

Jellemzők		Alapanyag						
		AKGO		ANGO		OKGO		ONGO
		Műveleti paraméterek						
Hőmérséklet, °C		300	310	350	360	340	350	360
Folyadékterhelés, óra ⁻¹		1,5	1,0	1,0	1,5	1,0	1,5	1,0
		Minőségi jellemzők						
Kéntartalom, mg/kg		42	8	35	47	29	40	71
Sűrűség, g/cm ³		0,7942	0,7937	0,8133	0,8166	0,8186	0,8190	0,8361
Két- és többgyűrűs aromások, %		0,8	0,5	0,8	1,4	0,6	1,6	2,7
T _{95%} , °C		278	275	350	352	299	298	363
Cetánszám		56,0	57,1	64,4	63,8	56,3	55,6	54,2
		Becsült emisszió						
Szén-monoxid	g/km	1,132 0,1%	1,131 0%	1,203 -0,7%	1,211 0%	1,210 -2,4%	1,208 -2,5%	1,269 -3,3%
	változás							
Szénhidrogének	g/km	0,049 -5,3%	0,045 -12,3%	0,032 -20,0%	0,035 -10,7%	0,064 -23,0%	0,065 -20,7%	0,078 -12,5%
	változás							
NO _x	g/km	0,915 -1,3%	0,913 -1,6%	0,950 -1,7%	0,952 -1,6%	0,919 -2,1%	0,921 -1,8%	0,956 -2,8%
	változás							
Részecske	g/km	0,027 -17,2%	0,026 -18,1%	0,044 -24,9%	0,045 -22,0%	0,038 -56,8%	0,039 -56,4%	0,051 -71,2%
	változás							

Ennek magyarázata, hogy a kéntelenítéssel párhuzamosan lejátszódó aromástelítési folyamatokban keletkező telített gyűrűs vegyületek cetánszáma nagyobb (égési tulajdonságai jobbak), mint az aromásoké, így a hengerben tökéletesebb lesz a dízelgázolaj égése és kisebb lesz az el nem égett szénhidrogének emissziója. A vizsgált gázolajok becsült részecskeemissziója (17,2-71,2%) csökkent a legnagyobb mértékben. A részecske-kibocsátás

csökkenésének mértéke különösen a nagyobb kén- és aromástartalmú orosz gázolajok esetén volt jelentős. A részecske emisszió csökkenésének az oka, hogy a dízelgázolaj kéntartalmának csökkentésével kisebb lesz a szulfát-részecske emisszió. Ezen kívül, a többgyűrűs aromások mennyiségének csökkenése szintén hozzájárul a többgyűrűs aromások kondenzációjával és dehidrogéneződésével keletkező koromrészecskék emissziójának csökkenéséhez. A becsült emissziós értékek alapján megállapítottam, hogy a vizsgált gázolajok kéntelenítésével (heteroatom-eltávolításával) és részleges aromástartalom-csökkentésével nyert termékek felhasználásakor jelentős mértékben csökkenhet a gépjárművek szénhidrogén- és részecske-emissziója, míg a szénmonoxid- és NO_x -emisszió nem vagy csak kis mértékben csökken.

3.2. Gázolajpárlatok kétlépéses mély heteroatom-eltávolításának és aromástartalom-csökkentésének vizsgálata

Az előzőekben ismertetett kísérleti eredményeim alapján megállapítottam, hogy a nagy kéntartalmú és jelentő mennyiségű nehezen átalakítható heterociklusos kénvegyületeket tartalmazó gázolajok esetén az egy lépéses kéntelenítéssel nem sikerült a jelenlegi minőségi előírásoknak megfelelő kéntartalmú termékeket előállítani. Ezen kívül a környezetvédelmi és humánbiológiai szempontból kedvező gázolajkomponens előállítás szempontjából a nagyobb mértékű aromástartalom-csökkentés is fontos.

A gázolajok kétlépéses kéntelenítését és aromástartalom-csökkentését egy fejlesztés alatt levő PtPd/USY-katalizátoron végeztem el, ennek során vizsgáltam a Pt/Pd-arány, a műveleti paraméterek és az alapanyag jellemzőinek hatását a kén- és nitrogéneltávolítás, illetve aromástartalom-csökkentés mértékére [115]. Továbbá tanulmányoztam a hordozó jellege és a katalizátor kéntűrése közti összefüggést PtPd/USY, PtPd/SiO₂-Al₂O₃, illetve PtPd/Al₂O₃ katalizátorok alkalmazásával [205].

3.2.1. Gázolajok kétlépéses heteroatom-eltávolításának és aromástartalom-csökkentésének vizsgálata PtPd/USY katalizátoron

A heterogén katalitikus heteroatom-eltávolítási és aromástartalom-csökkentési kísérleteinket a következő USY zeolit hordozó alkalmazásával végeztem: SiO₂/Al₂O₃ arány 33,5, teljes fajlagos felület 590 m²/g és mezopórusos fajlagos felület 51 m²/g. Ennek felhasználásával különböző Pd/Pt arányú katalizátorokat készítettem impregnálással, amelyhez [Pt(NH₃)₄]Cl₂ és [Pd(NH₃)₄]Cl₂ –ot alkalmaztam [115]. A vizsgált katalizátor jellemzőit a 3.15. táblázatban foglaltam össze. A táblázat adataiból látható, hogy a vizsgált katalizátorok összes fémtartalma 0,90% és 0,93% között, míg a Pd/Pt tömegarányuk 6:1 és 1:3 között változott.

A heterogén katalitikus kísérleteket a 2.1. fejezetben ismertetett nagynyomású reaktor rendszerben folytattam le. A kísérleteinkhez felhasznált különböző kén-, nitrogén- és aromástartalmú alapanyagokat orosz nehézgázolajnak CoMo/Al₂O₃ típusú katalizátoron, különböző műveleti paraméterkombinációk mellett lefolytatott hidrogénezésével állítottam elő. Ezek jellemző tulajdonságait a 3.16. táblázatban foglaltam össze. Az alapanyagok és a

nyert termékek minőségi jellemzőit a 2.1. táblázatban megadott módszerek szerint határoztam meg.

A heterogén katalitikus kísérleteket 260-340°C hőmérséklet tartományban, 30 és 40 bar össznyomáson, 600-1000 Nm³/m³ hidrogén/szénhidrogén arány mellett, 1,0-2,0 óra⁻¹ folyadékterhelés alkalmazásával folytattam le.

3.15. Táblázat
Az alkalmazott PtPd/USY katalizátorok jellemzői

Jellemző	Katalizátor				
	I	II	III	IV	V
Pd/Pt tömegarány	6:1	4:1	2:1	1:1	1:3
Pd tartalom, %	0,80	0,72	0,60	0,45	0,23
Pt tartalom, %	0,13	0,18	0,31	0,46	0,69
Összes fémtartalom, %	0,93	0,90	0,91	0,91	0,92
Fémdiszperzió	0,55	0,51	0,48	0,43	0,41

3.16. Táblázat
A kétlépéses gázolaj heteroatom-eltávolítás és aromástartalom-csökkentés vizsgálatára felhasznált alapanyagok

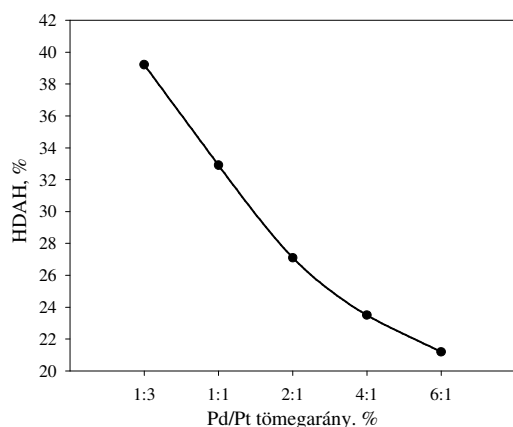
Jellemző	Alapanyag				
	A	B	C	D	E
Sűrűség, 15°C-on, kg/m ³	832,4	839,2	842,1	843,8	861,9
Kéntartalom, mg/kg	118	128	139	161	188
Nitrogéntartalom, mg/kg	77	85	80	81	193
Összes aromástartalom, %	25,7	28,9	29,2	30,4	38,4
Egygyűrűs aromások, %	21,4	22,3	24,8	25,9	26,8
Két- és többgyűrűs aromások, %	4,3	6,6	4,4	4,5	11,6
Forráspont-tartomány, °C	201-364	209-365	211-365	218-368	223-373

A Pd/Pt arány változásának hatását a katalizátor kéntelenítő (HDSH), nitrogéneltávolító (HDNH) és aromástartalom-csökkentő hatékonyságára (HDAH) vizsgálva megállapítottam, hogy a legkisebb és a legnagyobb kéntartalmú alapanyaggal („A”, illetve „E”) lefolytatott

kísérletek eredményei azt mutatták, hogy mindkét alapanyag esetén jelentős mértékben csökkent a termékek heteroatom- és az aromástartalma az alapanyagéhoz viszonyítva.

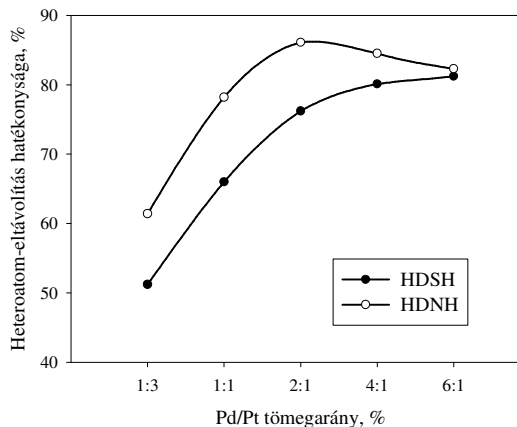
A katalizátor Pd/Pt arány változásának hatását a HDAH-ra az „E” alapanyag esetén a 3.31. ábra mutatja az alkalmazott műveleti paraméterek mellett. Ez jól szemlélteti, hogy a Pd/Pt arány növekedésével, azaz a platinatartalom csökkenésével a vizsgált katalizátorok aromástelítő hatékonysága kisebb lett (39,2% → 21,0%). Ennek egy lehetséges magyarázata, hogy az aromások, főleg az egygyűrűs aromások telítéséhez szükséges nagyobb hidrogénező aktivitást a platina biztosítja.

A 3.32. ábra a Pd/Pt arány változásának a HDSH-ra, illetve HDNH-ra gyakorolt hatását szemlélteti. Ez jól mutatja, hogy a kéntelenítés hatékonysága, azaz a termékek kéntartalma a Pd-arány növekedésével monoton nőtt (51,2% → 81,2%). Ezzel szemben a nitrogéneltávolítás mértéke a Pd részarányának növekedésével először nagyobb, majd a 2:1 Pd/Pt tömegarányánál elért maximum (86,1%) után kisebb lett. Hasonló eredményeket mutattak az „A” alapanyaggal lefolytatott kísérletek is. Az előzőek alapján megállapítottam, hogy a kéntelítéshez, nitrogéneltávolításhoz és aromástartalom-csökkentéshez szükséges kedvező Pd/Pt arány nem esik egybe.



3.31. Ábra

A Pd/Pt tömegarány változásának hatása az aromástartalom-csökkenés mértékére („E” alapanyag, $t = 280^{\circ}\text{C}$, $P = 40 \text{ bar}$, $800 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ H_2 /alapanyag arány, $\text{LHSV} = 1,0 \text{ órá}^{-1}$)



3.32. Ábra

A Pd/Pt tömegarány változásának hatása a kén- és nitrogéntartalom csökkenés mértékére („E” alapanyag, $t = 280^{\circ}\text{C}$, $P = 40 \text{ bar}$, $800 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ H_2 /alapanyag arány, $\text{LHSV} = 1,0 \text{ órá}^{-1}$)

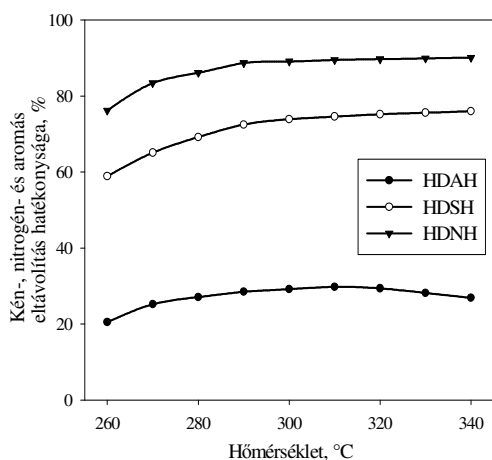
Az „A” és „E” alapanyagokkal lefolytatott kísérletek eredményei alapján a további vizsgálatokhoz azt a katalizátort választottam, amelynek palládium/platina tömegaránya 2:1 volt. Ennek oka az volt, hogy a nyert termékek kéntartalma 50 mg/kg-nál kisebb volt (2005.

januártól érvényes termékszabvány előírás), továbbá a termékek két- és többgyűrűs aromástartalma kisebb volt mint 2%, és ezen katalizátor alkalmazása esetén volt a legnagyobb a nitrogéneltávolítás mértéke.

A műveleti paraméterek hatását a HDSH-ra, HDNH-ra és HDAH-ra a kiválasztott katalizátor esetén az „E” alapanyag alkalmazásával végeztem el. A hőmérséklet hatását a katalizátor heteroatom-eltávolító és aromáscsökkentő aktivitására a 3.33. ábra szemlélteti. Ez jól mutatja, hogy a HDSH és a HDNH a 260-280°C hőmérséklet-tartományban jobban növekedett, azonban a hőmérséklet további növelésének hatására a heteroatom-eltávolítás hatékonysága már csak kis mértékben növekedett.

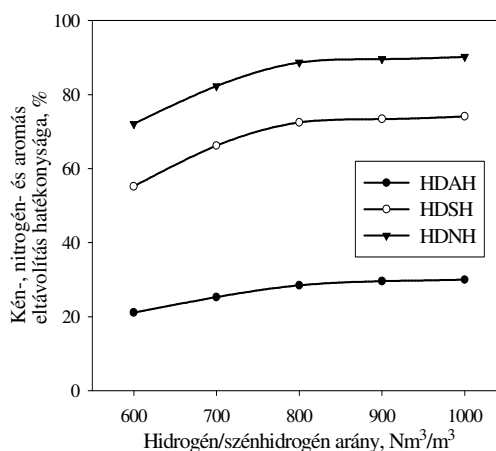
A HDAH a 260-310°C hőmérséklet tartományban kissé növekedett, majd 310°C-on egy maximális értéket ért el (30,1%), és a hőmérséklet további növelésének hatására az aromástelítés mértéke némileg csökkent. A maximumgörbe szerinti változás oka, hogy az aromásgyűrű hidrogénezése exoterm egyensúlyi folyamat.

A H₂/szénhidrogén arány változásának hatását a HDSH-ra, HDNH-ra és HDAH-ra a kiválasztott PtPd/USY katalizátor esetén a 3.34. ábra mutatja. Ez jól szemlélteti, hogy a H₂/szénhidrogén arány növelésének kedvező hatása a heteroatom-eltávolítás és az aromástartalom-csökkentés mértékére a 600-800 Nm³/m³ tartományban volt a legnagyobb, és ezen tartomány felett további előnyös hatása gyakorlatilag már nem volt.



3.33. Ábra

A hőmérsékletváltozás hatása a katalizátor heteroatom-eltávolító és aromástartalom-csökkentő aktivitására („E” alapanyag, P= 40 bar, 800 Nm³/m³ H₂/alapanyag arány, LHSV= 1,0 óra⁻¹)



3.34. Ábra

A H₂/szénhidrogén arány hatása a katalizátor heteroatom-eltávolító és aromástartalom-csökkentő hatékonyságra („E” alapanyag, P= 40 bar, LHSV= 1,0 óra⁻¹)

Az alapanyag-összetétel (kén-, nitrogén- és aromástartalom) hatását a kiválasztott PtPd/USY katalizátor heteroatom eltávolító és aromástartalom-csökkentő hatékonyságára az előzőekben ismertetett kísérleti eredmények alapján 280-310°C hőmérséklet-tartományban, 40 bar össznyomáson, 800 Nm³/m³ H₂/szénhidrogén arány mellett 1 óra⁻¹ folyadékterhelésen végeztem el. Az „A”-„E” alapanyagokkal (lásd 3.16. táblázat) lefolytatott kísérletek 300°C-on nyert termékeinek fontosabb minőségi jellemzőit a 3.17. táblázatban foglaltam össze.

A termékek sűrűsége minden esetben kisebb volt, mint a megfelelő alapanyagé, mert a nagy sűrűségű aromás vegyületek jelentős mértékben telítődtek. Az aromástelítés hatékonysága az alapanyag minőségi jellemzőitől függően 48,6% („A”) és 29,1% („E”) között változott. Ez jól mutatja, hogy az alapanyag minőségi jellemzői (kén- és nitrogéntartalma) jelentősen befolyásolta az elérhető aromástartalom-csökkentés mértékét. Az összes aromástartalom-csökkenése kedvezően befolyásolja a gépjárművek NO_x-emisszióját, mert az aromás vegyületek növelik a hengertérben a lánghőmérsékletet és ezáltal az NO_x-emissziót is.

A táblázat adatai jól szemléltetik, hogy a két- és többgyűrűs aromástartalom minden alapanyag esetén egyértelműen csökkent (>80%). Ez nagy mértékben hozzájárul a gépjárművek részecskeemissziójának csökkentéséhez, mert közvetlen összefüggés van a dízelgázolajok két- és többgyűrűs aromástartalma és a részecske-kibocsátás mértéke között.

3.17. Táblázat

Különböző összetételű alapanyagok Pt(0,31%)-Pd(0,6%)/USY katalizátoron végzett hidrogénezési kísérletek termékeinek fontosabb jellemzői

Alapanyag	A	B	C	D	E
Termékjellemzők					
Sűrűség, 15°C, kg/m ³	828,5	834,1	839,3	840,7	855,8
Kéntartalom, mg/kg	14	19	29	38	49
Nitrogéntartalom, mg/kg	8	9	9	9	21
Összes aromástartalom, %	13,2	17,6	19,4	21,2	27,1
Egygyűrűs aromások, %	12,7	16,7	18,8	20,5	25,3
Két- és többgyűrűs aromások, %	0,5	0,9	0,6	0,7	1,8
HDSH, %	88,1	85,3	79,1	76,2	73,9
HDNH, %	89,6	89,4	89,3	89,1	89,1
HDAH, %	48,6	39,1	33,5	30,3	29,1

A két- és többgyűrűs aromástartalom változásától eltérően az egygyűrűs aromások átalakulásának mértéke széles tartományban változott az alapanyagtól függően. Például az „A” esetén 40,5%, míg az „E” esetén csak 5,8% volt. Ennek a jelentős eltérésnek az oka, hogy a nagy két- és többgyűrűs aromástartalmú alapanyagok esetén a kondenzált gyűrűs aromások konszekutív hidrogénezéséből keletkező egygyűrűs aromások hozzáadódnak az alapanyagban eredetileg is meglévő egygyűrűs aromástartalomhoz. Ezen kívül, a nagyobb két- és többgyűrűs aromástartalmú alapanyagok kén- és nitrogéntartalma is nagyobb volt, ami az egygyűrűs aromások hidrogénezését jobban gátolja. Továbbá, a heteroatom-eltávolítás első lépése viszonylag kis hidrogénező aktivitással rendelkező CoMo/Al₂O₃ katalizátoron történt, a maradó kén- és nitrogéntartalmat főleg alkil-szubsztituált dibenzotiofének, illetve alkil-szubsztituált karbazolok adják. Ezek a heterociklusos vegyületek a két- és többgyűrűs aromásokkal együtt kompetitív adszorpcióval gátolják az egygyűrűs aromások átalakulását.

A 3.17. táblázat adatai jól szemléltetik, hogy a nyert termékek kén tartalma minden alapanyag esetén kisebb volt, mint a jelenleg érvényes dízelgázolaj termékszabványban előírt legfeljebb 50 mg/kg. A kéneltávolítás hatékonysága az alapanyagtól függően 88,1% („A”) és 73,9% („E”) változott. Az „E” alapanyag esetén észlelt kisebb HDSH-t valószínűleg az alapanyag nagyobb kén-, nitrogén- és aromástartalma okozta. Az egyes komponensek gátló hatását azonban a rendszer összetettsége miatt nem tudtam meghatározni, csak azok eredőjét. A szakirodalomban az egyes komponensek gátló hatását nem reális rendszerekben, külön-külön vizsgálva [pl. 152, 164] az egygyűrűs aromások < két- és többgyűrűs aromások ≈ oxigéntartalmú vegyületek ≈ kénhidrogén < heterociklusos kénvegyületek < heterociklusos nitrogénvegyületek sorrendben említették.

A nitrogéntartalom csökkenése minden alapanyag esetén jelentős mértékű volt, például az „A” alapanyag esetén 77 mg/kg → 8 mg/kg és az „E” esetén 199 mg/kg → 21 mg/kg. A nitrogéneltávolítás hatékonysága minden alapanyag esetén gyakorlatilag azonos volt („A” alapanyag 89,6% és „E” alapanyag 89,1%), azaz a nitrogéneltávolítás mértékét az alapanyagok egyéb jellemzői (kén- és aromástartalom) gyakorlatilag nem befolyásolták. A vizsgált PtPd/USY katalizátor jelentős nitrogéneltávolító aktivitását a zeolithordozó nagy savassága okozhatta.

Az iparban alkalmazott katalizátorokkal szemben támasztott egyik legfontosabb követelmény, hogy aktivitásukat hosszabb időn keresztül is megőrizzék. Ezért a kiválasztott PtPd/USY katalizátor aktivitásának változását a legnagyobb kén- és nitrogéntartalmú

alapanyaggal vizsgáltam. A kezdeti kismértékű aktivitáscsökkenés után a több mint 160 órás folyamatos üzemmódban végzett tartamkísérlet után sem csökkent egyértelműen a katalizátor aktivitása. A nemesfém tartalmú katalizátorokra jellemző, az alapanyag kéntartalma által okozott aktivitáscsökkenést a vizsgált katalizátor esetén nem tapasztaltam. Ennek egy lehetséges magyarázata, hogy a zeolit Lewis- és Brönsted-savas helyei, mint elektronakceptor centrumok csökkentik a zeolitra felvitt fémek elektronsűrűségét, és ezáltal gyengítik az elektronakceptor kénatom és az elektrondonor fém közötti kötéseerősséget [112-115].

Az elvégzett kísérletek eredményei alapján összefoglalva megállapítottam, hogy a vizsgált Pt(0,31%)-Pd(0,6%)/USY katalizátorral a kétlépéses heteroatom-eltávolítás második lépésében további mély kén- és nitrogéneltávolítás, illetve aromástartalom-csökkentés érhető el. Ezen kívül, a vizsgált katalizátor hosszabb ideig jelentős aktivitás-csökkenés nélkül alkalmazható.

3.2.2. Gázolajok kétlépéses kéntelenítésének és aromástartalom-csökkentésének vizsgálata különböző hordozójú PtPd-katalizátorokon

Az előző fejezetben ismertetett PtPd/USY zeolitkatalizátorral összehasonlításban vizsgáltam egy PtPd/Al₂O₃- és egy PtPd/SiO₂-Al₂O₃-katalizátor alkalmazhatóságát is kétlépéses eljárások második lépésében történő mély kéntelenítésre és aromástartalom-csökkentésre. Ennek során fő célom az alapanyagok kéntartalma, a katalizátor-hordozó minősége valamint a kéntelenítés és aromástartalom-csökkentés hatékonysága közti összefüggések vizsgálata volt [205].

A kísérletekhez az előző fejezetben ismertetett Pt(0,31%)-Pd(0,6%)/USY katalizátor mellett egy Pt(0,3%)-Pd(0,6%)/SiO₂-Al₂O₃ (Al₂O₃ tartalom 15%, fajlagos felület 292 m²/g, fémdiszperzió 0,41) és egy Pt(0,3%)-Pd(0,6%)/Al₂O₃ (fajlagos felület 185 m²/g, fémdiszperzió 0,38) katalizátort alkalmaztam.

A heterogén katalitikus kísérleteket a 2.1. fejezetben ismertetett nagynyomású reaktorrendszerben végeztem el, 50g katalizátorral.

Kísérleteket 270-310°C hőmérséklet tartományban, 40 bar össznyomáson, 800 Nm³/m³ H₂/szénhidrogén arány mellett 1,2-2,1 óra⁻¹ tömegtérsebesség (továbbiakban WHSV) alkalmazásával végeztem el. Az alapanyagok és a termékek minőségi jellemzőit a 2.1. táblázatban megadott szabványos mérésekkel határoztam meg. Alapanyagként különböző kéntartalmú gázolajokat alkalmaztam (HT1 – HT3), amelyeket közvetlen lepárlású gázolaj és

katalitikus krakkolás könnyű ciklusolaj elegyének CoMo/Al₂O₃ katalizátoron különböző mélységig végzett heteroatom-eltávolításával állítottam elő. Az alapanyagok legfontosabb minőségi jellemzőit a 3.18. táblázatban foglaltam össze.

3.18. Táblázat

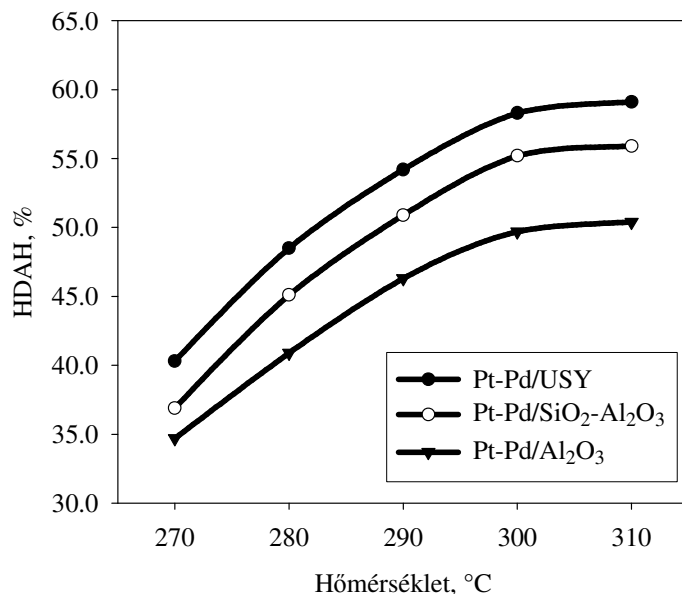
A PtPd/hordozó katalizátorokon végzett kísérletek alapanyagainak fontosabb minőségi jellemzői

Jellemzők	Részlegesen kéntelenített alapanyagok		
	HT1	HT2	HT3
Sűrűség, 15°C, kg/m ³	832,4	839,2	842,1
Kéntartalom, mg/kg	5	158	283
Nitrogéntartalom, mg/kg	2	9	14
Összes aromástartalom, %	29,7	31,8	32,5
Egygyűrűs aromások, %	24,2	25,2	25,1
Két- és többgyűrűs aromások, %	5,5	6,6	7,4
Forrásponttartomány, °C	201-364	209-365	211-365

A vizsgált katalizátorok aromástelítő hatékonyságának változását a hőmérséklet függvényében az „HT1” alapanyag (kéntartalom 5 mg/kg) esetén a 3.35. ábra szemlélteti. Látható, hogy a HDAH változása az egyes katalizátorok esetén a hőmérséklet függvényében hasonló volt. Az aromástelítő aktivitás a vizsgált hőmérsékleteken a PtPd/USY > PtPd/SiO₂-Al₂O₃ > PtPd/Al₂O₃ sorrendben csökkent, amely megfelelt az egyes hordozók savasságának erősségével [109, 113, 206-208]. PtPd/USY és PtPd/SiO₂-Al₂O₃ nagyobb aromástelítő hatékonyságának lehetséges magyarázata a hordozók nagyobb savassága, amely az aromás vegyületek erősebb adszorpcióját, továbbá a fémek nagyobb és egyenletesebb diszperzióját okozza. Ezen kívül, a PtPd/Al₂O₃ katalizátornak volt a legkisebb fajlagos felülete is.

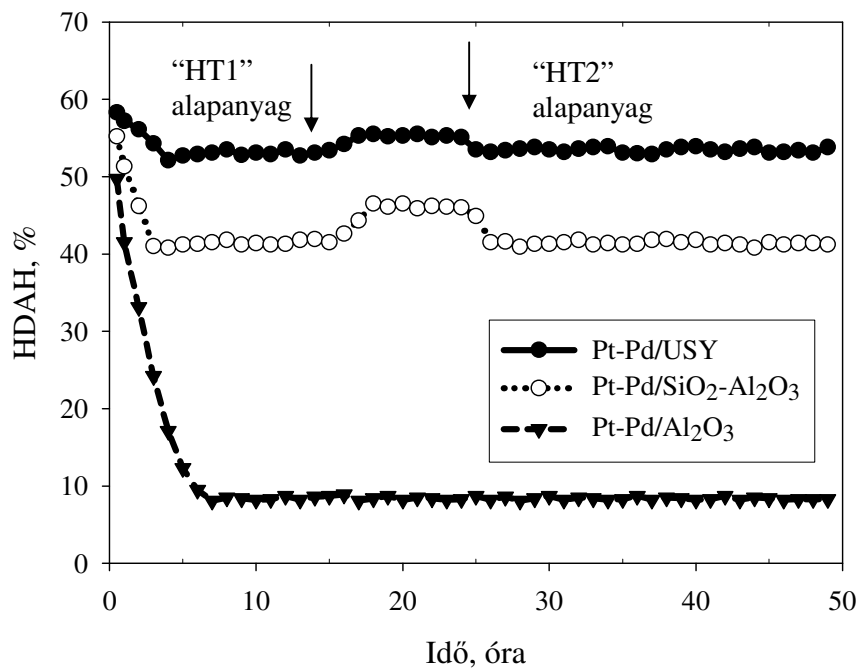
A „HT2” alapanyag (158 mg/kg kéntartalom) esetén vizsgáltam a kéntartalom hatását a katalizátorok aromáshidrogénező aktivitására. Ezen kísérleteket 300°C-on és WHSV 1,9 óra⁻¹ mellett végeztem el. A 3.36. ábráról látható, hogy a PtPd/USY katalizátor aktivitás csökkenése volt a legkisebb. Ennél valamivel nagyobb mértékben csökkent a PtPd/SiO₂-Al₂O₃ katalizátor aktivitása. A PtPd/Al₂O₃ katalizátor pedig csaknem teljes aromáshidrogénező aktivitását elvesztette, röviddel a nagyobb kéntartalmú alapanyag betáplálásának megkezdése után. Ez jól mutatja, hogy az előző két katalizátor kéntűrése lényegesen nagyobb. Ennek oka,

hogy a hordozó nagyobb savassága miatt kisebb lesz a fémes helyeken az elektronsűrűség, ezáltal kisebb lesz az elektronakceptor kénatom és a fém között kialakuló kötése erőssége is.



3.35. Ábra

A vizsgált PtPd/hordozó katalizátorok aromástelítő aktivitásának változása a hőmérséklet függvényében („HT1” alapanyag, WHSV= 1,9 órá⁻¹)



3.36. Ábra

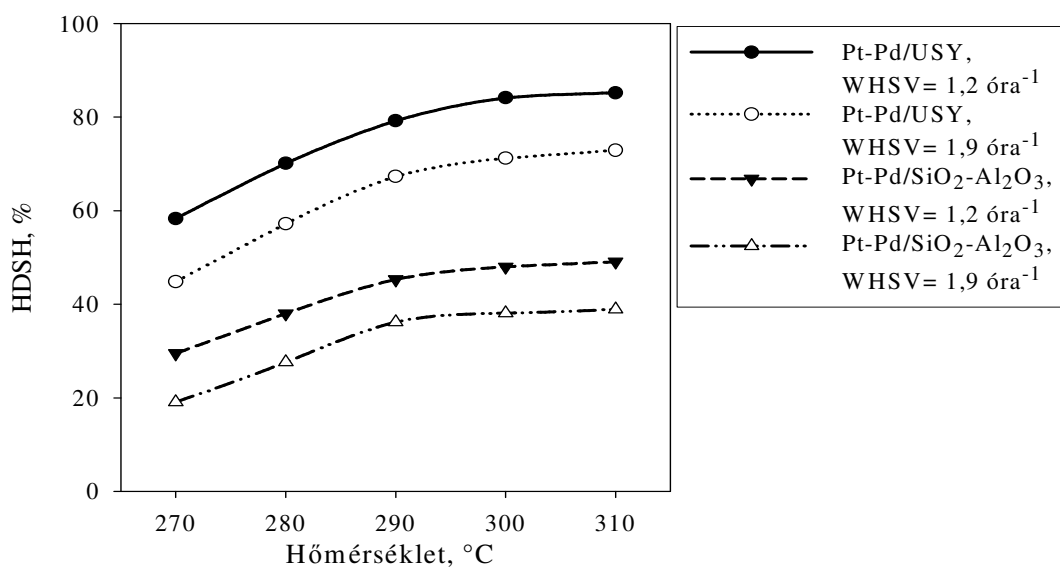
A vizsgált PtPd/hordozó katalizátorok aktivitásának időbeni változása különböző kéntartalmú alapanyagok („HT1” és „HT2”) esetén (hőmérséklet: 300°C; WHSV= 1,9 órá⁻¹)

A nagyobb kéntartalmú alapanyag esetén 15 óra után a kis kéntartalmú alapanyag („HT1”) betáplálására álltam át, majd 10 óra elteltével ismét a nagyobb kéntartalmú alapanyagra („HT2”) tértem vissza, hogy vizsgáljam az aktivitás-csökkenés reverzibilitását. A 3.36. ábráról látható, hogy a kis kéntartalmú alapanyag betáplálása után a PtPd/USY és PtPd/SiO₂-Al₂O₃ katalizátorok aromástelítő aktivitása nagyobb lett, de a kezdeti aktivitásuk nem tért vissza, mert „HT1”-ről „HT2”-re térve az aktivitás a korábbi szintre áll be. Ebből azt a következtetést vontam le, hogy a katalizátor kénmérgezése mind reverzibilisen, mind irreverzibilisen játszódik. A reverzibilis aktivitáscsökkenés egy lehetséges magyarázata, hogy a kénvegyületek átalakulásából keletkező kén-hidrogén kompetitív adszorpció révén gátolja az aromás vegyületek átalakulását [205]. A nemesfém/hordozó katalizátorok irreverzibilis kénmérgezésének magyarázatára a szakirodalomban számos lehetséges magyarázatot közöltek, például az alapanyagok kéntartalma az aktív fémekkel fém-szulfidot képez, vagy a kéntartalmú vegyületek hatására az aktív fémek agglomerációja játszódik le, amely csökkenti a fémdiszperziót [179, 210]. A PtPd/Al₂O₃ katalizátor aktivitása azonban nem változott a kis kéntartalmú alapanyag betáplálásának hatására sem, azaz a kénmérgezés irreverzibilisen játszódtott le ezen a katalizátoron, valószínűleg a felületen kialakuló fém-szulfidok hatására.

A PtPd/USY és PtPd/SiO₂-Al₂O₃ katalizátorok kéneltávolító aktivitásának változását a hőmérséklet függvényében egy kisebb (1,2 óra⁻¹) és egy nagyobb (1,9 óra⁻¹) WHSV mellett a 3.37. ábra szemlélteti. Látható, hogy a PtPd/USY katalizátor esetén a HDSH a 270-300°C hőmérséklet tartományban jelentősen nagyobb lett, azonban a hőmérséklet további növelése már csak kis mértékben volt kedvező hatással. A kéntartalom csökkenése minden vizsgált műveleti paraméter esetén a PtPd/SiO₂-Al₂O₃ katalizátoron jelentősen kisebb volt; például 300°C-on 1,2 óra⁻¹ WHSV esetén a HDSH értéke a PtPd/USY katalizátoron 84,1% (25 mg/kg maradó kéntartalom), míg a PtPd/SiO₂-Al₂O₃ katalizátoron 48,0% (82 mg/kg maradó kéntartalom) volt.

Ezen szignifikáns különbség lehetséges magyarázata az, hogy a heteroatom-eltávolítás első lépése viszonylag kis hidrogénező aktivitással rendelkező CoMo/Al₂O₃ katalizátoron történt, így a maradó kéntartalmat főleg sztérikusan gátolt alkil-szubsztituált dibenzotiofének (pl. 4,6 DM-DBT) adják. Ezen kénvegyületek átalakulása a már előzőekben ismertetett hidrogénező reakcióúton megy végbe. Ezért a PtPd/USY katalizátor nagyobb aromástelítő aktivitása kedvez ezen kénvegyületek átalakulásának is. Továbbá, az USY zeolit SiO₂-Al₂O₃ hordozóhoz viszonyított nagyobb savassága kedvező azon reakciók szempontjából (pl.

transzalkilezés, dezalkilezés, alkilcsoport izomerizáció), amelyekkel a kénatom mellett lévő alkilcsoportok eltávolíthatók. A sztérikus gátlás csökkenése, pedig kedvező a kéneltávolítás hatékonyságának szempontjából.



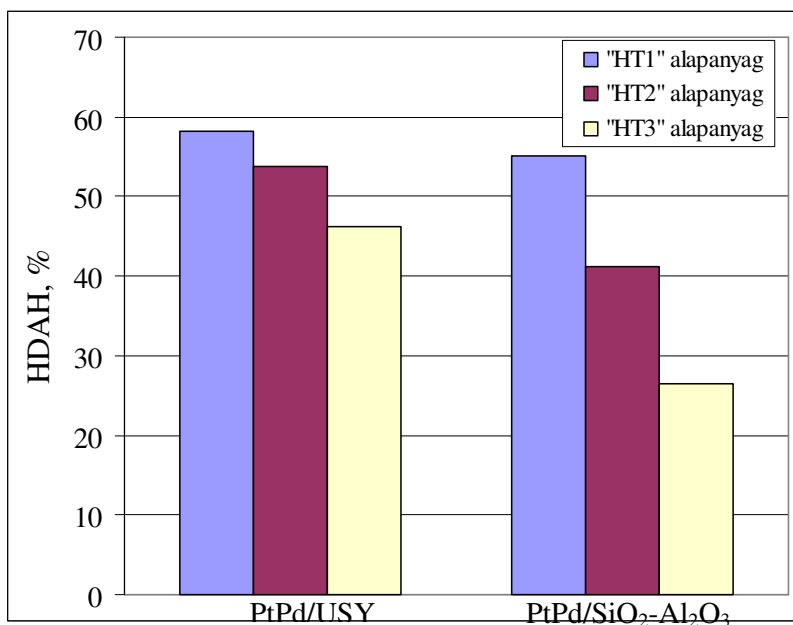
3.37. Ábra

A PtPd/USY és PtPd/SiO₂-Al₂O₃ katalizátorok kéneltávolító aktivitásának változása a hőmérséklet függvényében („HT2” alapanyag)

A „HT2” alapanyag alkalmazása esetén a PtPd/USY katalizátoron több műveleti paraméterkombináció esetén is sikerült a jelenleg érvényes termékszabványban előírt kén tartalmú termékeket előállítani, például 290°C-on és WHSV = 1,2 órá⁻¹, vagy 300°C-on WHSV = 1,9 órá⁻¹ esetén. A PtPd/SiO₂-Al₂O₃ katalizátoron azonban ilyen termékeket nem sikerült előállítani.

Az előzőekben bemutatott kísérleti eredmények alapján a legnagyobb kén tartalmú alapanyag („HT3”, kén tartalom 283 mg/kg) kén telenítésének és aromástartalom-csökkentésének vizsgálatát a PtPd/USY és a PtPd/SiO₂-Al₂O₃ katalizátorokon végeztem el. A 3.38. ábrán összefoglaltam a különböző kén tartalmú alapanyagok alkalmazása esetén a PtPd/USY és PtPd/SiO₂-Al₂O₃ katalizátoron elért aromástelítő aktivitás értékeit 300°C-on, 1,9 órá⁻¹ WHSV esetén. Látható, hogy a HDAH csökkenése azonos technológia feltételek esetén a PtPd/USY katalizátor esetén kisebb volt, mint a PtPd/SiO₂-Al₂O₃ esetén. Például a „HT2” és „HT3” alapanyag alkalmazása közti aktivitáscsökkenés az előző katalizátornál 7,5%, míg az utóbbinál 14,7% volt. A hidrogénező aktivitás csökkenése főleg az alapanyag heterociklusos kénvegyületeinek aktív centrumok hozzáférését gátló hatásának tulajdonítható, különösen a

PtPd/SiO₂-Al₂O₃ katalizátor esetén, mert a kénvegyületek átalakulásából képződő kénhidrogén parciális nyomásának növekedése sokkal kisebb, mint a hidrogénező aktivitás csökkenése.



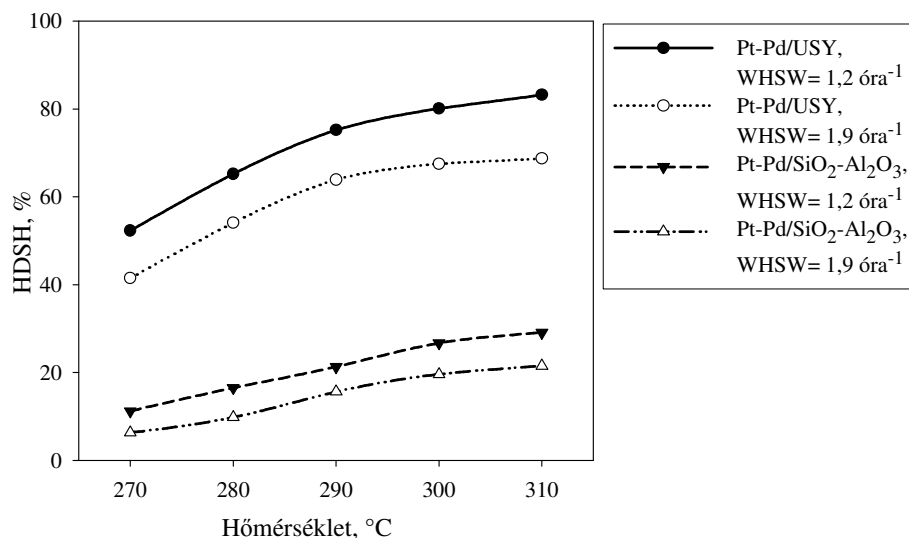
3.38. Ábra

A PtPd/USY és a PtPd/SiO₂-Al₂O₃ katalizátorok aromástelítő hatékonyságának változása az alapanyagok minőségének függvényében (hőmérséklet 300°C; WHSV= 1,9 óra⁻¹)

Ezek az eredmények jól mutatják, hogy a hordozó savasságának erőssége és savas centrumok jellege döntő mértékben befolyásolják a nemesfém tartalmú katalizátorok kéntűrését. Az USY zeolithordozónak a SiO₂-Al₂O₃ hordozóhoz viszonyított nagyobb savassága, de különösen nagyobb Brönsted-savassága [113, 208, 211] igen kedvező a kénnek ellenálló nemesfém tartalmú katalizátorok előállításának szempontjából.

A PtPd/USY katalizátorral még a legnagyobb kéntartalmú alapanyag esetén is jelentős aromástartalom-csökkentést érhető el, amely már az előző fejezetekben tárgyalt kedvező emissziócsökkentő hatásokkal jár.

A „HT3” alapanyag esetén is vizsgáltam a PtPd/USY és a PtPd/SiO₂-Al₂O₃ katalizátorok kéntelenítési aktivitását. A HDSH változását a hőmérséklet függvényében 1,2 óra⁻¹, illetve 1,9 óra⁻¹ WHSV esetén a 3.39. ábra mutatja. Ez jól szemlélteti, hogy a PtPd/USY katalizátor kéntelenítő aktivitása minden vizsgált műveleti paraméterkombináció esetén nagyobb volt, mint a PtPd/SiO₂-Al₂O₃ katalizátoré.



3.39. Ábra

A PtPd/USY és PtPd/SiO₂-Al₂O₃ katalizátorok kéneltávolító aktivitásának változása a hőmérséklet függvényében („HT3” alapanyag)

A „HT2” és a „HT3” alapanyag esetén nyert HDSH értékeket összehasonlítva megállapítottam, hogy a PdPt/USY katalizátor esetén a kéneltávolító aktivitás csökkenése lényegesen kisebb volt (kb. 5%), mint a PtPd/SiO₂-Al₂O₃ katalizátor esetén (kb. 18%) azonos műveleti paraméterkombinációk mellett. A két katalizátor kéntelenítő aktivitásának, illetve aktivitáscsökkenésének jelentős különbsége valószínűleg abból adódik, hogy a PtPd/USY katalizátor lényegesen nagyobb hidrogénező aktivitása miatt a szterikusan gátolt kénvegyületek hidrogéneződésen át történő átalakulása is nagyobb sebességgel játszódik le.

Összefoglalva megállapítottam, hogy a vizsgált PtPd/hordozó katalizátorok közül mind az alapanyag kén tartalmával szembeni ellenállás, mind az elérhető kéntelenítési és aromáshidrogénezési aktivitás szempontjából a PtPd/USY katalizátor volt a legjobb. Így ez a katalizátor előnyösen alkalmazható kétlépéses mély heteroatom-eltávolító és aromástartalom-csökkentő eljárások második lépésében.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

Kísérleti munkám során egyrészt nagy kéntartalmú különböző összetételű gázolajpárlatok egylépéses kéntelítését vizsgáltam NiMo/Al₂O₃ katalizátoron. Tanulmányoztam továbbá különböző összetételű, részlegesen kéntelenített gázolajpárlatok nagyfokú heteroatom-eltávolítását és aromástartalom-csökkentését PtPd/hordozó katalizátorokon is. Az eredmények alapján a következő megállapításokra jutottam:

1. Nagy kéntartalmú gázolajok egylépéses kéntelenítésének vizsgálata NiMo/Al₂O₃ katalizátoron.

A hazai kőolaj-feldolgozásban felhasznált algyői, illetve orosz eredetű kőolajból előállított könnyű- és nehézgázolajok kénvegyület-összetételének vizsgálata során megállapítottam, hogy a könnyűgázolajok jellemző kénvegyület típusai az alkil-benzotiofének, ezen belül is az alkil-oldalláncban összesen 3, 4, és 5 szénatomot tartalmazó kénvegyületek voltak. A nehézgázolajok esetén a dibenzotiofén (DBT) alkil-származékai adták a kéntartalom legnagyobb részét. A nehezebben kénteleníthető dibenzotiofént és alkil-származékait (4-metil-dibenzotiofén, 4,6-dimetil-dibenzotiofén és 4,6-dietil-dibenzotiofén) legnagyobb mennyiségben az orosz nehézgázolaj tartalmazta. A 4-metil-dibenzotiofénből (4 M-DBT) az orosz könnyűgázolaj nagyobb mennyiséget tartalmazott, mint a magasabb forráspont-tartománnyal rendelkező algyői nehézgázolaj, ezzel szemben ez utóbbi 4,6-dimetil-dibenzotiofén (4,6 DM-DBT) tartalma nagyobb volt. A 4,6-dietil-dibenzotiofént (4,6 DE-DBT) csak a nehézgázolajok tartalmazták.

A különböző összetételű gázolajpárlatok katalitikus kéntelenítése során megállapítottam, hogy a kéntartalom csökkenésével a kéntelenítési folyamatok sebessége csökken. Ennek oka, hogy a kéntelenítés előrehaladtával egyre jobban feldúsulnak a nehezen kénteleníthető vegyületek és a mély kéntelenítés tartományában ezen vegyületek átalakulása határozza meg a teljes kéntartalomra észlelt átalakulás sebességét.

Megállapítottam, hogy a nagyfokú kéntelenítés tartományában (< 50mg/kg) az algyői nehézgázolaj termékei rendre nagyobb kéntartalmúak voltak, mint az ugyanazon technológiai feltételek közt nyert orosz könnyűgázolajé, annak ellenére, hogy ez utóbbinak

nagyobb volt a kezdeti kéntartalma (1200 mg/kg, illetve 5100 mg/kg). Ennek magyarázata, hogy az algyői nehézgázolaj nagyobb mennyiségben tartalmazott olyan alkil-dibenzotiofén származékokat (ezen belül is 4,6 dialkil-dibenzotioféneket), amelyek átalakulása a legnehezebben játszódik le. Ez azt mutatja, hogy egy gázolajpárlat összes kéntartalma nem ad elegendő információt a mély kéntelenítés tartományában lejátszódó folyamatokról. Ezért mindenképpen ismerni kell a gázolajok kénvegyület-összetételét, illetve a legnehezebben átalakuló kénvegyületek mennyiségét a kéntelenítés várható nehézségének megítéléséhez.

Az orosz nehézgázolaj célirányosan kiválasztott egyedi kénvegyületeinek (dibenzotiofén, 4-metil-dibenzotiofén, 4,6-dimetil-dibenzotiofén és 4,6-dietil-dibenzotiofén) a vizsgálata azt mutatta, hogy a mély kéntelenítés technológiai feltételei között minden műveleti paraméterkombináció esetén a DBT reaktivitása volt a legnagyobb, ennél kisebb volt a 4 M-DBT-é, és a legkisebb a kénatom mellett két alkil-csoportot tartalmazó 4,6 DM-DBT-é és 4,6 DE-DBT-é.

Igazoltam, hogy az egyedi kénvegyületek kéntelenítése látszólagosan elsőrendű folyamat. A differenciális és integrális módszerrel is meghatározott látszólagos elsőrendű sebességi állandók értékeiből megállapítottam, hogy adott hőmérsékleten az egyes kénvegyületek reaktivitása a $DBT > 4 \text{ M-DBT} > 4,6 \text{ DE-DBT} \approx 4,6 \text{ DM-DBT}$ sorrendben csökken, amely megerősíti a kvalitatív módon megfigyelt reaktivitási sorrendet.

A 4,6 DM- és a 4,6 DE-DBT reaktivitását vizsgálva megállapítottam, hogy kisebb hőmérsékleteken (300-340°C) a 4,6 DE-DBT reaktivitása nagyobb volt, mint a 4,6 DM-DBT-é. Ez azt mutatta, hogy a 4,6 DE-DBT esetén a hosszabb alkillánc miatt nagyobb lesz az aromásrendszer elektronsűrűsége, amely elősegíti a molekula kapcsolódását a katalizátor hidrogénező centrumaihoz. Ez pedig kedvező a sztérikusán gátolt molekula hidrogénező úton történő kéntelenítésének.

A DBT, 4 M-DBT és 4,6 DM-DBT relatív reaktivitása, ha abszolút értékben nem is, de tendenciájában megfelelt a szakirodalomban közölteknek. A 4,6 DE-DBT és a 4,6 DM-DBT relatív reaktivitása azonban ellentmondott a szakirodalomban közölt eredményeknek, amelyek szerint a hosszabb alkillánc esetén a molekula reaktivitása csökken. Ezeket az adatokat azonban oldószerben oldott, egyedi kénvegyületekkel végzett

kísérletekkel nyerték, amely rendszer jelentősen eltér az ipari alapanyagoktól. Ezek az eredmények is azt mutatták, hogy a vizsgálati rendszer döntő mértékben befolyásolja nem csak a nyert kinetikai paraméterek értékeit, hanem a vegyületek reaktivitási sorrendjét is, tehát a közeghatást mindenképpen figyelembe kell venni a vegyületek reaktivitásának vizsgálatakor. Emiatt a különböző alapanyagokkal, eltérő katalizátoron és mérési módszerekkel nyert eredmények összehasonlítása nehéz.

Az elsőrendű sebességi állandók alapján meghatározott átlagos látszólagos aktiválási energiák a következők voltak: $E_A(\text{DBT}) = 80 \text{ kJ/mol}$, $E_A(4 \text{ M-DBT}) = 89,5 \text{ kJ/mol}$, $E_A(4,6 \text{ DM-DBT}) = 120,5 \text{ kJ/mol}$, $E_A(4,6 \text{ DE-DBT}) = 107,5 \text{ kJ/mol}$. A látszólagos aktiválási energia értékek a $4,6 \text{ DM-DBT} > 4,6 \text{ DE-DBT} > 4 \text{ M-DBT} > \text{DBT}$ sorrendben csökkentek, amely a vegyületek relatív reaktivitási sorrendjének felelt meg. Az Arrhenius egyenesek megfelelően nagy hőmérséklet esetén egy pontba futottak össze. Ez az izokinetikus pont jellemző a homológ sorok esetén nyert adatokra, amely megerősítette a számított adatok megfelelőségét.

A kéntelenítéssel párhuzamosan lejátszódó nitrogéneltávolítás vizsgálata során megállapítottam, hogy a könnyűgázolajok termékei már a legenyhébb technológiai feltételek mellett, míg az algyői nehézgázolajé a mély kéntelenítés tartományában ($340\text{--}360^\circ\text{C}$) gyakorlatilag nitrogénmentesek voltak (nitrogéntartalom $<1 \text{ mg/kg}$). Az orosz nehézgázolajból nyert minták nitrogéntartalma azonban még a mély kéntelenítés tartományában is jelentős volt, például 360°C -on $3,0 \text{ órá}^{-1}$ folyadékterhelés alkalmazása esetén is a termék maradó nitrogéntartalma 21 mg/kg volt.

Megállapítottam, hogy az orosz nehézgázolaj esetén a vizsgált hőmérséklet tartományban ($340\text{--}360^\circ\text{C}$) a nitrogéneltávolítás látszólagos elsőrendű folyamat. A kén- és nitrogéneltávolítás hatékonyság egymáshoz viszonyított sorrendje a műveleti paraméterek szigorításával (a kéntartalom csökkenésével) megváltozott, nevezetesen a vizsgált katalizátor nitrogéneltávolító hatékonysága nagyobb lett, mint a kéntelenítő hatékonysága, amely azt mutatja, hogy a vizsgált műveleti paraméterek mellett a kéntelenítés és a nitrogéneltávolítás eltérő sebességi összefüggéssel írható le.

A heteroatom-eltávolítás ipari megvalósításának szempontjából megállapítottam, hogy a mély kéntelenítés műveleti paraméterei mellett (nagy össznyomás ≥ 60 bar, hidrogén parciális nyomás ≥ 55 bar, nagy H_2 /szénhidrogén arány $\geq 400 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$) a nitrogéneltávolítás nagymértékben lejátszódik, és mindkét heteroatom-eltávolítása szempontjából a kedvező hőmérséklet-tartomány ($350\text{-}360^\circ\text{C}$) egybeesett. Ezzel szemben, kisebb nyomás (40 bar) és hidrogén/szénhidrogén arány ($200 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$) esetén a kén- és nitrogén eltávolítás kedvező hőmérséklettartománya nem esett egybe. Ezért a kén- és nitrogéntartalom együttes eltávolításának a műveleti paraméterkombinációit körültekintően kell kiválasztani.

A nagy aromástartalmú orosz gázolajok kéntelenítését és aromástartalom-csökkentését együttesen vizsgálva megállapítottam, hogy a kéntelenítés és az aromástartalom-csökkentés kedvező műveleti paraméterei, különösen a többgyűrűs aromások esetén, nem esnek egybe.

Az orosz gázolajok egygyűrűs aromástartalma 330°C alatt nagyobb volt, mint az alapanyagé. Ez azt mutatta, hogy kis hőmérsékleten az egygyűrűs aromások keletkezése a többgyűrűs aromások konszekutív gyűrűtelítésével, nagyobb sebességgel játszódott le, mint az egygyűrűs aromások átalakulása telített szénhidrogénekké.

A dízelgázolajok jövőbeni minőségi előírásai várhatóan korlátozni fogják a termékek összes, de különösen többgyűrűs aromástartalmát ($< 2\%$). A nyert kísérleti eredményeim alapján megállapítottam, hogy ezen szigorúbb előírásnak megfelelő termékek a mély kéntelenítés műveleti paraméterei között nem állíthatók elő. Ezért, ha a mély aromástartalom-csökkentés is szükséges, akkor az egylépéses eljárás nem megfelelő, és az egylépéses eljárás termékeinek további aromástartalom-csökkentését nagyobb hidrogénező aktivitású katalizátoron, az aromástartalom-csökkentés számára kedvezőbb műveleti körülmények között (alacsonyabb hőmérsékleten) kell elvégezni.

2. A részlegesen kéntelenített gázolajpárlatok további mély heteroatom-eltávolításának és aromástartalom-csökkentésének PdPt/USY, PtPd/SiO₂-Al₂O₃ és PtPd/Al₂O₃ katalizátorokon végzett vizsgálata.

A 33,5 SiO₂/Al₂O₃ arányú, 590 m²/g teljes fajlagos felületű és 51 m²/g mezopórusos fajlagos felületű USY zeolit hordozó alkalmazásával készült 0,90%-0,93% összes

fém tartalmú és 6:1-1:3 Pd/Pt tömegarányú katalizátorok heteroatom-eltávolító és aromástelítő aktivitásának vizsgálata során megállapítottam, hogy a vizsgált gázolajok kéntelítéshez, nitrogéneltávolításhoz és aromástartalom-csökkentéshez szükséges kedvező Pd/Pt arány nem esik egybe. A kisebb Pd/Pt arány az aromástelítésnek, míg a nagyobb Pd/Pt arány a kéntelenítésnek kedvezett. A nitrogéneltávolítás mértéke a Pd részarányának növekedésével először nagyobb, majd a 2:1 Pd/Pt tömegarálynál elért maximum után kisebb lett.

A Pt(0,3%)-Pd(0,6%)/USY katalizátoron különböző kén-, nitrogén- és aromástartalmú alapanyagokkal végzett kísérletek során megállapítottam, hogy a nagyobb kén- és nitrogéntartalmú alapanyagok esetén az aromáscsökkentés mértéke jelentősen kisebb lett. Az alapanyagok kén- és nitrogéntartalmú heterociklusos vegyületei valószínűleg kompetitív adszorpcióval gátolják az aromások átalakulását.

A nitrogéntartalom csökkenése minden alapanyag esetén jelentős mértékű volt és a nitrogéneltávolítás mértékét az alapanyagok egyéb jellemzői (kén- és aromástartalom) gyakorlatilag nem befolyásolták. A vizsgált Pt(0,31%)-Pd(0,6%)/USY katalizátor jelentős nitrogéneltávolító aktivitását a zeolithordozó nagy savassága okozhatta.

A Pt(0,3%)-Pd(0,6%)/USY katalizátor aktivitásának változását a legnagyobb kén- és nitrogéntartalmú alapanyaggal vizsgálva (kéntartalom 188 mg/kg, nitrogéntartalom 193 mg/kg) megállapítottam, hogy a kezdeti kismértékű aktivitás csökkenésen túl a több mint 160 órás folyamatos üzemmódban végzett tartamkísérlet után sem csökkent a katalizátor aktivitása. A nemesfém tartalmú katalizátorokra jellemző, az alapanyag kéntartalma által okozott aktivitáscsökkenést a vizsgált katalizátor esetén nem tapasztaltam. Ennek egy lehetséges magyarázata, hogy a zeolit Lewis és Brönsted savas helyei, mint elektronakceptor centrumok csökkentik a zeolitra felvitt fémek elektronsűrűségét, és ezáltal gyengítik az elektronakceptor kénatom és az elektrondonor fém közötti kötés erősséget.

A hordozó minőségi jellemzőinek a nemesfém tartalmú katalizátorok kéntelenítő és aromástelítő aktivitására, továbbá kéntűrésére gyakorolt hatásának vizsgálatát a Pt(0,3%)-Pd(0,6%)/USY katalizátoron kívül, egy Pt(0,3%)-Pd(0,6%)/SiO₂-Al₂O₃ (Al₂O₃ tartalom 15%, fajlagos felület 292 m²/g, fémdiszperzió 0,41) és egy Pt(0,3%)-Pd(0,6%)/Al₂O₃

(fajlagos felület $185 \text{ m}^2/\text{g}$, fémdiszperzió 0,38) katalizátoron is vizsgáltam, eltérő kéntartalmú (5 - 283 mg/kg) gázolajokkal. Ennek során megállapítottam, hogy a vizsgált katalizátorok aromástelítő hatékonysága kis kéntartalmú (5 mg/kg) alapanyagok esetén a $\text{PtPd/USY} > \text{PtPd/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{PtPd/Al}_2\text{O}_3$ sorrendben csökkent, amely megfelelt az egyes hordozók savasságának.

Nagyobb kéntartalmú alapanyagok alkalmazása esetén a kén- és aromástelítő aktivitás csökkenésének mértéke a PdPt/USY katalizátoron volt a legkisebb, ennél nagyobb volt a $\text{PtPd/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -é, a $\text{PtPd/Al}_2\text{O}_3$ aktivitása pedig csaknem teljesen megszűnt. A különböző kéntartalmú alapanyagokkal végzett vizsgálatok azt mutatták, hogy a PtPd/USY és a $\text{PtPd/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizátor kénmérgezése mind reverzibilisen, mind irreverzibilisen is lejátszódott.

Az aromástelítő aktivitás csökkenése azonos technológia feltételek esetén a PtPd/USY katalizátor esetén kisebb volt, mint a $\text{PtPd/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ esetén. A hidrogénező aktivitás csökkenése főleg az alapanyag kéntartalmú heterociklusos vegyületeinek aktív centrumok hozzáférését gátló hatásának tulajdonítható, különösen a $\text{PtPd/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizátor esetén, mert a kénvegyületek átalakulásából képződő kén-hidrogén parciális nyomásának növekedése sokkal kisebb volt, mint a hidrogénező aktivitás csökkenése.

Megállapítottam, hogy azonos műveleti paraméterkombinációk mellett a PdPt/USY katalizátor kéneltávolító aktivitása nagyobb, illetve annak csökkenése lényegesen kisebb volt a nagyobb kéntartalmú alapanyagok alkalmazása esetén, mint $\text{PtPd/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizátoré. A két katalizátor kéntelenítő aktivitása, illetve aktivitáscsökkenése közti jelentős különbségnek az oka az, hogy a PtPd/USY katalizátor szignifikánsan nagyobb hidrogénező aktivitása miatt az előzetes kéntelenítés után, az alapanyagokban feldúsult sztérikusan gátolt kénvegyületek hidrogénező úton történő átalakulása is nagyobb reakciósebességgel játszódik le.

Megállapítottam, hogy a vizsgált PtPd/hordozó katalizátorok közül mind az alapanyag kéntartalmával szembeni ellenállás, mind az elérhető kéntelenítési és aromáshidrogénezési aktivitás szempontjából a PtPd/USY katalizátor volt a legjobb. Így ez a katalizátor

előnyösen alkalmazható a kétlépéses mély heteroatom-eltávolító és aromástartalom csökkentő eljárások második lépésében.

IV. AZ EREDMÉNYEK IPARI ALKALMAZHATÓSÁGA

Kísérleti munkám során a nagy kéntartalmú gázolajok egylépéses heteroatom-eltávolításának és részleges aromástartalom-csökkentésének vizsgálata során meghatároztam azokat a műveleti paraméterkombinációkat, amelyek alkalmazása esetén a nyert termékek kéntartalma kielégíti a jelenleg érvényes termékszabványban előírt legfeljebb 50 mg/kg értéket. Megállapítottam továbbá, hogy az orosz nehézgázolaj esetén a vizsgált NiMo/Al₂O₃ katalizátoron ilyen termék nem állítható elő, ezért javasoltam ezen alapanyag kétlépéses mély kéntelenítését. Az aromástartalom-csökkentés tekintetében megállapítottam, hogy a kéntelenítés és aromástartalom-csökkentés (különösen a két- és többgyűrűs aromásoké) kedvező műveleti paramétertartománya nem esett egybe, és jelentősebb aromástartalom-csökkentés csak kétlépéses eljárásokkal valósítható meg.

A káros anyag kibocsátást becsülő számítások igazolták a kéntelenítés- és aromástartalom-csökkentés kedvező hatását. A kis kéntartalmú és csökkentett aromástartalmú gázolajok alkalmazásával a szénhidrogén, de különösen a részecske emisszió jelentősen csökkenthető, míg a kibocsátott szén-monoxid és nitrogén-oxidok mennyisége gyakorlatilag változatlan marad.

A kutatómunka folytatása

A bemutatott eredmények és következtetések számos új tanulmányozásra váró kérdést is felvetettek. Célszerű lenne vizsgálni az alapanyagok minőségi jellemzői (kén-, nitrogén és aromástartalom, kénvegyület-megoszlás) és a kéntelenítési folyamatok közti összefüggéseket konverziós technológiákból származó gázolajok (pl. katalitikus krakkolás könnyű ciklus olaja, kokszolói gázolaj), illetve azok közvetlen lepárlású gázolajokkal alkotott elegyei esetén is. Továbbá ezen alapanyagok elegyeinek vizsgálatát célszerű lenne elvégezni más katalizátorokon is (pl. CoMo/Al₂O₃, NiMo v. CoMo/Al₂O₃/zeolit). Ez jelentősen hozzájárulna az ipari alapanyagokkal végzett kísérletek eredményeinek megértéséhez.

Vizsgálni kellene továbbá, a kétlépéses eljárások első lépésében alkalmazott katalizátor összetételének hatását a második lépésben történő heteroatom-eltávolításra és aromástartalom-csökkentésre, és a két lépésben együttesen elérhető heteroatom-eltávolító és aromástelítő aktivitásra.

A javasolt további kutatómunka eredményei alapján várhatóan olyan új tudományos összefüggések nyerhetők, amelyek hozzájárulhatnak a nagy hatásfokkal hasznosítható, korszerű és környezetbarát dízelgázolajok költségtakarékos előállításának megvalósításához.

5. IRODALOMJEGYZÉK

1. Hancsók J.: „Korszerű motor– és sugárhajtómű üzemanyagok, II. Dízelgázolajok”, Tankönyv, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém, 1999.
2. Heinze P. és Lyons D.: “Trends in Automotive Emission Requirements and Their Fuel/Vehicle Interactions”, 16th World Petroleum Conference, Calgary, June 11-15, 2000.
3. Pundir B.P., Singal S.K. és Gondal A.K.: „Diesel Fuel Quality: Engine Performance and Emissions”, Soc. Automot. Eng. /Spec. Publ./ (1994) 121
4. Chevron Diesel Fuel Technical Review, (1998), pp. 1-52.
5. Giere H.H és Metz N.: “Networking between the petroleum and automaker industry, fuel quality and emission control”, 16th World Petroleum Conference, Calgary, June 11-15, 2000.
6. Heinze P. és Lyons D., CONCAWE Report, No. 00/54 (2000) pp. 1-20
7. ACEA, EMA, JAMA: „World-wide fuel charter”, (2004)
8. S. Dixon-Decleve: „Global Automotive Fuel Quality Trends”, In Proceedings of 4th Int. Colloquium on Fuels, Esslingen, TAE, (2003) pp. 1-18.
9. Varga Z., Hancsók J., Krutec T., MOL Szakmai Tudományos Közlemények, (1) (2002) 81
10. Varga Z., Hancsók J., Tolvaj G.: „Investigation of the Deep Hydrodesulfurization of Gas Oil Fractions”, In Proceedings of 40th International Petroleum Conference, Pozsony, 2001. szeptember 17–19., pp. 1-11.
11. Lee C.K. és McGovern S., Petroleum Technology Quarterly, 6(4) (2001) 35
12. Saracco G. és mtsai, Catalysis Today, 60 (2000) 33
13. Peckham J., Diesel Fuel News, 5(6) (2001) 6
14. Hammerle R.H. és mtsai: „Emissions from Diesel Vehicles With and Without Lean NO_x and Oxidation Catalysts and Particulate Traps”, Soc. Automot. Eng. /Spec. Publ./ (1994) 197-215.
15. Neeft J.P.A., Makkee M. és Moulijn J.A., Fuel Processing Technology, 47 (1996) 1
16. Hancsók J., Bartha L., Varga Z., Molnár I., Baladincz J., MOL Szakmai Tudományos Közlemények, (2) (2001) 43
17. Ouden D. és mtsai.: „Fuel Quality Effects on Particulate Matter Emissions from Light-and Heavy-Duty Diesel Engines”, Soc. Automot. Eng. /Spec. Publ./ (1994) 159-180.
18. Pundir B.P.: „Diesel Fuel Quality and Emissions”, 2nd International Symposium on Fuel and Lubricants, 2000. 221-225.
19. Pundir B.P.: „Diesel Fuel Quality for Low Emissions”, In Proceedings of 3rd International Colloquium on Fuels, Esslingen, 17-18 January, 2001., 239-245
20. Walsh M.P.: „Reduction of Emissions from in Use Vehicles Through Fuel Quality Improvements”, 2nd International Symposium on Fuel and Lubricants, 2000. 29-41.
21. Manni M., Florio, S. és Gommellini, C., Soc. of Automot. Eng., SP-1551 (2000) 137
22. Farrauto R.J. és Heck R.M., Catalysis Today, 55 (2000) 179
23. Y. Kwon és mtsai, CONCAWE Report, 99/62 (1999) pp. 1-46
24. Shelef M. and McCabe R.W., Catalysis Today, 62 (2000) 35
25. Abd-Alla G.H., Energy Conversion and Management, 43 (2002) 1027
26. Kašpar J., Fornasiero P. és Hickey N., Catalysis Today, 77 (2003) 419
27. Meyers R.A.: „Handbook of petroleum refining processes”, McGraw-Hill, New York, 1996.
28. Gaffet D. és mtsai: „Deep step in the future refinery configuration”, 16th World Petroleum Conference, Calgary, June 11-15, 2000.

29. Greenwood G.J. és mtsai: „Next generation sulfur removal technology”, NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, March 26-28, 2000.
30. Greenwood G.J. és mtsai: „S Zorb sulphur removal technology for gasoline and distillate”, ERTC 6th Annual Meeting, Madrid, November 12-14, 2001.
31. ANON, Hart's European Fuel News, 4(21) (2000) 12
32. Johnson, B.G. és mtsai: „Application of Phillip's Zorb Process to Distillates- Meeting the Challenge”, NPRA 2001 Annual Meeting, March 18-20, 2001.
33. Song C. és Ma X., Applied Catalysis B: Environmental, 41 (2003) 207
34. Babich I.V. és Moulijn J.A., Fuel, 82 (2003) 607
35. Kane L., Hydrocarbon Processing, 80(5) (2001) 29
36. Peckham J., Diesel Fuel News, 4(9) (2000) 11
37. Bonde, S.E. és mtsai, Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., 45(2) (2000) 364
38. Otsuki S. és Kabe T., Energy&Fuels, 14 (2000) 1232
39. Mathur, A. és mtsai: „Biocatalytic Desulfurization of Diesel”, 2nd International Symposium on Fuel and Lubricants, 2000. 253-258.
40. Monticello D.J., Curr. Opin. Biotechnol., 11(6) (2000) 540
41. Peckham, J., Diesel Fuel News, 4(17) (2000) 3
42. Arena. B.J., Hydrocarbon Engineering, 6(3) (2001) 68
43. Le Borgne S. és Quintero R., Fuel Processing Technology, 81 (2003) 155
44. Speight J.G. ed.: „Petroleum Chemistry and Refining”, Taylor & Francis, London, 1998.
45. McKetta J.J. ed.: „Petroleum Processing Handbook”, Marcel Dekker, New York, 1992.
46. Speight J.G.: „The Chemistry and Technology of Petroleum 3rd ed.”, Marcel Dekker, New York, 1999.
47. Behbehani H. és Andari M.K., Petroleum Science and Technology, 18(1-2) (2000) 51
48. Yin C. és Xia D., Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., 45(1) (2000) 26
49. Gokeler U. és Müller H., Hydrocarbon Processing, 81(2) (2002) 93
50. Schulz H. és mtsai, Fuel Processing Technology, 61 (1999) 5
51. Briker Y. és mtsai, Energy&Fuel, 15 (2001) 996
52. Chang S.H. és mtsai: „Molecular Characterization of Diesel Fuels by Modern Analytical Techniques”, Symposium on Chemistry of Diesel Fuels, 216th National Meeting, American Chemical Society, Boston, 1998.
53. Rodgers R.P. és mtsai: „FT-ICR Mass Spectral Analysis of Processed and Unprocessed Diesel Fuels: An Evaluation of the Hydrotreating Process”, Symposium on Chemistry of Diesel Fuels, 216th National Meeting, American Chemical Society, Boston, 1998.
54. Ma X., Sakanishi K. és Mochida, I., Ind. Eng. Chem. Res., 33 (1994) 218
55. Andari M.K., Behbehani H. és Qabazard H., Fuel Science and Technology Internat., 14(7) (1996) 897
56. Kaufmann T.G. és mtsai, Catalysis Today, 62 (2000) 77
57. Andari M.K., Behbehani H. és Stanislaus A., Fuel Science and Technology Internat., 14(7) (1996) 939
58. Ma X., Sakanishi K. és Mochida I., Ind. Eng. Chem Res., 34 (1995) 748
59. Koranyi T.I., Dobrovolszky M., Koltai T., Matusek K., Paal Z., Tetenyi P., Fuel Processing Technology, 61(1-2) (1999) 55
60. Furimsky E., Applied Catalysis A: General, 171 (1998) 177
61. Pecorara T. A. és Chianelli R.R., Journal of Catalysis, 67(2) (1981) 430

62. Benard J. és mtsai, Surface Science, 88(2-3) (1979) L35
63. Delmon B.: „Advances in Hydropurification catalysts and catalysis”, Catalysis in Petroleum Refining 1989, Trimm D.L. et al (Editors), Elsevier, Amsterdam, 1990.
64. Topsøe H. és mtsai, Bull. Soc. Chim. Belg, 104(4-5) (1995) 283
65. Knudsen K.G., Cooper B.H. és Topsøe H., Applied Catalysis A: General, 189 (1999) 205
66. Norskov J.K. és mtsai, Catalysis Letters, 13(1-2) (1992) 1
67. Toulhoata H., Catalysis Today, 50 (1999) 625
68. Daage M. és Chianelli R.R., Journal of Catalysis, 149 (1994) 414
69. Lee J.J. és mtsai, Applied Catalysis B: Environmental, 41 (2003) 171
70. Dobrovolszky A.-né és mtsai, MTA Kémiai Közlemények, 63(2) (1985) 245
71. Pajonk G.M., Applied Catalysis A: General, 202 (2000) 157
72. Topsøe H. és mtsai, Journal of Catalysts, 68 (1981) 433
73. Topsøe H. és mtsai, Bull. Soc. Chim. Belg., 93(8-9) (1984) 783
74. Topsøe H. és mtsai: „Progress in the design of hydrotreating catalysts based on fundamental molecular insight” Catalysis in Petroleum Refining 1989, Trimm D.L. et al (Editors), Elsevier, Amsterdam, 1990.
75. Gerritsen L.A. és mtsai, Akzo Nobel Catalyst Courier, 34 (1998) 1
76. Qian W. és mtsai, Applied Catalysis A: General, 227 (2002) 19
77. Duchet J.C. és mtsai, Journal of Catalysts, 80 (1983) 386
78. Farag H. és mtsai, Catalysis Today, 50 (1999) 9
79. Vázquez P. és mtsai, Applied Catalysis A: General, 184 (1999) 303
80. Pawelec B. és mtsai, Applied Catalysis A: General, 206(2) (2001) 295
81. Borque M.P. és mtsai, Applied Catalysis A: General, 180, (1999) 53
82. Srinivas B.N. és mtsai, Am. Chem. Soc. Div. Pet. Petrol. Chem. Prepr., 45(2) (2000) 361
83. Grzechowiak J.R. és mtsai, Catalysis Today, 65(2-4) (2001) 225
84. Wang D. és mtsai, Applied Catalysis A: General, 224 (2002) 191
85. Damyanova S. és mtsai, Applied Catalysis A: General, 224 (2002) 271
86. Duchet T. és mtsai, Catalysis Today, 10 (1991) 579
87. Isoda T. és mtsai, Energy&Fuels, 14 (2000) 585
88. Bataille F. és Kasztelan S., Applied Catalysis A: General, 220 (2001) 191
89. Vissenberg M.J., Journal of Catalysis, 189 (2000) 209
90. Navarro R. és mtsai, Fuel Processing Technology, 61(1-2) (1999) 73
91. de Bont P.W. és mtsai, Applied Catalysis A: General, 202 (2000) 99
92. Landau M.V. és mtsai, Journal of Catalysis, 158 (1996) 236
93. Gaborit V. és mtsai, Catalysis Today, 57 (2000) 267
94. Kwak C. és mtsai, Applied Catalysis A: General, 185 (1999) 19
95. Chadwick D. Oen A. és Siewe C., Catalysis Today, 29 (1996) 229.
96. Shimizu T. és mtsai, Catalysis Today, 45 (1998) 271
97. Hubaut R. és mtsai, Am. Chem. Soc. Div. Pet. Petrol. Chem. Prepr., 39(4) (1994) 548
98. Minato Y. és mtsai, Applied Catalysis A: General, 209(1-2) (2001) 79
99. Zdrazil M., Catalysis Today, 65(2-4) (2001) 301

100. Liu Y., Am. Chem. Soc. Div. Pet. Petrol. Chem. Prepr., 44(3) (1999) 375
101. Nagai M. és mtsai, Am. Chem. Soc. Div. Pet. Petrol. Chem. Prepr., 39(4) (1994) 577
102. Ramanathan S. és mtsai, Am. Chem. Soc. Div. Pet. Petrol. Chem. Prepr., 39(4) (1994) 618
103. Trawczynski J., Applied Catalysis A: General, 197 (2000) 289
104. Tetenyi P., Koltai T., Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 82(2) (2004) 371
105. Reinhoudt H.R. és Sie S.T., Fuel Processing Technology, 61 (1999) 133
106. Kabe T., Journal of Catalysis, 190 (2000) 191
107. Reinhoudt H.R. és mtsai, Fuel Processing Technology, 61 (1999) 117
108. Sugioka M. és mtsai, Catalysis Today, 45 (1998) 327
109. Yoshimura Y. és mtsai, Applied Catalysis A: General, 207 (2001) 303
110. Ishihara A., Kabe T. és Qian W., Applied Catalysis A: General, 182 (1999) 345
111. Wojciechowska M. és mtsai, Catalysis Today, 65(2-4) (2001) 349
112. Bihan L.L. és Yoshimura Y., Fuel, 81 (2002) 491
113. Barrio V.L. és mtsai, Fuel, 82 (2003) 501
114. Yasuda H. és mtsai, Catalysis Today, 50 (1999) 63
115. Varga Z., Hancsók J., Tolvaj G., Horváth W., Kalló D.: „Hydrodearomatization, Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation of Gas Oils in One Step on Pt, Pd/H-USY” 2nd FEZA Conference, Taormina • Giardini Naxos • Italy, 2002. szeptember 1-5., Aiello, R., Giordano, G., Testa, F., (editors): „Impact of Zeolites and other Porous Materials on the New Technologies at the Beginning of the New Millennium”, Studies in Surface Science and Catalysis - Porous Materials in Environmentally Friendly Processes Elsevier Science B.V., Amsterdam (The Netherlands), 587-594, 2002.
116. Reinhardt J., Balfanz U. és Mayo S.: „STARS Technology for the Production of Ultra-Low Sulfur Diesel”, Akzo Nobel Catalysts Symposium, Noordwijk, The Netherlands, Paper No. H-6., 2001.
117. Lamourelle P.A.: „Clean Fuels: Route to Low Sulfur Low Aromatic Diesel”, 2001 NPRA Annual Meeting, pp. 1-12, 2001.
118. Cooper B.H. és Knudsen K.G., World Refining, 11 (2000) 14
119. Schuit G.C.A. és Gates B.C., AIChE Journal, 19(3) (1973) 417
120. Girgis M.J. és Gates B.C., Ind. Eng. Chem Res., 30 (1991) 2021
121. Shafi R. és Hutchings G.J., Catalysis Today, 59 (2000) 423
122. Nag N.K., Sapre A.V., Broderick D.H. és Gates B.C., Journal of Catalysis, 57(3) (1979) 509
123. Houalla M., Journal of Catalysis, 61(2) (1980) 523
124. van Parijs I.A., Hosten L.H. és Froment G.F., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25 (1986) 437
125. Kilanowski D.R. és Gates B.C., Journal of Catalysis, 62(1) (1980) 70
126. Rollmann L.D., Journal of Catalysis, 46(3) (1977) 243
127. Singhal G.H., Journal of Catalysis, 67(2) (1981) 457
128. Broderick D.H. és Gates B.C., AIChE Journal, 27(4) (1981) 663
129. Houalla M., Nag N.K., Sapre A.V., Broderick D.H. és Gates B.C., AIChE Journal, 24 (1978) 1015
130. Vradman L., Landau M.V. és Herskowitz M., Catalysis Today, 48 (1999) 41
131. Kasahara S., Shimizu T. és Yamada M., Catalysis Today, 35 (1997) 59
132. Kwak C. és mtsai, Applied Catalysis B: Environmental, 35 (2001) 59
133. Meille V., Schulz E., Lemaire M. és Vrinat M., Journal of Catalysis, 170 (1997) 29
134. Kabe T. és mtsai, Chemistry Letters, 12 (1991) 2233

135. Ishihara A. és mtsai, *Journal of Catalysis*, 140 (1993) 184
136. Whitehurst D.D. és mtsai, *Catalysis Today*, 45 (1998) 299
137. Meille V., Schulz E. és Vrinat M., *Applied Catalysis A: General*, 187 (1999) ??
138. Kabe T. és mtsai, *Applied Catalysis*, 209 (2001) 237
139. Gates B.C. és Topsoe H., *Polyhedron*, 16(18) (1997) 3213
140. Milenkovic A. és mtsai, *Chemistry*, 3 (2000) 459
141. Robinson W.R.A.M. és mtsai, *Fuel Processing Technology*, 61 (1999) 89
142. Froment G.F. és mtsai, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33 (1994) 2975
143. van Parijs I.A. és Froment G.F., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 25 (1986) 431
144. Kabe T., Ishihara A. és Zhang Q., *Applied Catalysis A: General*, 97(1) (1993) L1
145. Nag N.K., *Applied Catalysis*, 10 (1984) 53
146. Landau M. V., Berger D. és Herskowitz M., *Journal of Catalysis*, 159(1) (1996) 236
147. Landau M.V., *Catalysis Today*, 36(4) (1997) 393
148. Fujikawa T. és Chiyoda O., *Catalysis Today*, 45 (1998) ??
149. Farag H. és mtsai, *Catalysis Today*, 50 (1999) 49
150. Kabe T. és mtsai, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 5146
151. Bacaud R. és mtsai, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (2002) 6005
152. Schulz H. és Böhringer W., *Catalysis Today*, 49 (1999) 87
153. Andari M. és Stanislaus A., *Fuel*, 75(14) (1996) 1664
154. Steiner P. és Blekkan E.A., *Fuel Processing Technology*, 79 (2002) 1
155. Vanrysselberghe V. és Froment G.F., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1998) 4231
156. Marroquin-Sánchez G. és mtsai, *Energy&Fuels*, 15 (2001) 1212
157. Ancheyta-Juarez J. és mtsai, *Applied Catalysis A: General*, 180 (1999) 195
158. Kumar V.R. és mtsai, *Petroleum Science & Technology*, 19(9) (2001) 1029
159. Ancheyta J. és mtsai, *Energy&Fuels*, 16 (2002) 189
160. Tsamatsoulis D. és Papayannakos N., *Chemical Engineering Science*, 53(19) (1998) 3449
161. Cheng Z.-M. és mtsai, *Chemical Engineering Science*, 59 (2004) 5465
162. Sie S.T., *Fuel Processing Technology*, 61 (1999) 149
163. Varga Z., Hancsók J., Molnár I., *MOL Szakmai Tudományos Közlemények*, (1) (2003) 27
164. Zeuthen P. és mtsai, *Catalysis Today*, 65(2-4) (2001) 307
165. Kwak C. és mtsai, *Applied Catalysis B: Environmental*, 35 (2001) 59
166. Laredo S., *Applied Catalysis A: General*, 207 (2001) 103
167. Mushrush G.W. és mtsai, *Fuel Processing Technology*, 61 (1999) 197
168. Wiwel P. és mtsai, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39 (2000) 533
169. Shin S. és mtsai, *Energy&Fuels*, 3(14) (2000) 539
170. Shi Q. és mtsai, *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.*, , 49(4) (2004) 380
171. Furimsky E., *Applied Catalysis A: General*, 199 (2000) 147
172. Girgis M.J. és Gates B.C., *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 2021
173. Furimsky E., *Fuel*, 57 (1978) 494

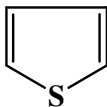
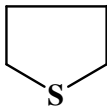
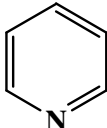
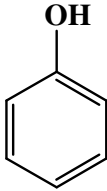
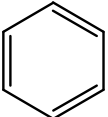
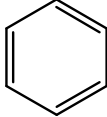
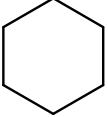
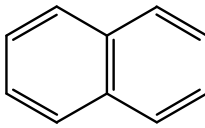
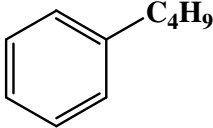
174. Furimsky E., *AIChE Journal*, 25 (1979) 306
175. Stanislaus A. és Cooper B.H., *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, 36(1) (1994) 75
176. Varga Z. és Hancsók J., *Petroleum and Coal*, 45(3-4) (2003) 147
177. Cooper B.H. és Donnis B.L., *Applied Catalysis A: General*, 137 (1996) 203
178. Sun C., Peltre M.-J. és Briend M., *Applied Catalysis A: General*, 245 (2003) 245
179. Fujikawa T., Idei K. és Ohki K., *Applied Catalysis A: General*, 205 (2001) 71
180. Barrio V.L., Arias P.L., Cambra J.F., Güemez M.B. és Pawelec B., *Fuel*, 82 (2003) 501
181. Ramírez S. és mtsai, *Catalysis Today*, 98 (2004) 323
182. Chen J. és mtsai, *Catalysis Today*, 98 (2004) 227
183. Plumail J.C. és mtsai: „Advanced catalytic engineering produces dual-activity catalysts”, 5th EMA Catalyst Technology Conference, Cannes, March 2004.
184. Marion P.: „Axens Clean Fuels Technologies”, 4th International Conference on Petroleum Refining Technology & Economics in Russia, the CIS and Baltics, Barcelona, 21-23 October, 2002.
185. Remans T.J.: „CENTINEL GOLD Technology for Hydroprocessing Applications”, 5th EMA Catalyst Technology Conference, Cannes, March 2004.
186. Bingham F.E. és Christensen P.: „Revamping HDS Units to Meet High Quality Diesel Specifications” Asian Pacific Refining Technology Conference, Kuala Lumpur, Malaysia, 8-10 March, 2000.
187. Remans T.J. és mtsai: „Catalytic Solutions for Sustainable ULSD Production: Science and Application of CENTINEL Technology Catalysts”, NPRA 2003, Annual Meeting, San Antonio, 23-25 March, 2003.
188. Ajit Sapre: „Advanced Hydroprocessing Technology”, 4th European Fuels Conference, Rome, 19 March, 2003.
189. Pappal D.A. és mtsai: „Stellar Improvements in Hydroprocessing Catalyst Activity”, NPRA 2003, Annual Meeting, San Antonio, 23-25 March, 2003.
190. Hunter M. és mtsai: „MAKFinning Premium Distillates Technologies the Future of Distillate Upgrading”, NPRA 2000, Annual Meeting, San Antonio, 26-28 March, 2000.
191. Tracy W.J.: „ExxonMobil MIDW Process: Innovative Solutions for Production of Low Sulfur Distillates Using Selective Dewaxing and Advanced Hydrotreating Catalysts”, 3rd European Catalyst Technology Conference, Paris, 27 February, 2002.
192. Bingham F.E és mtsai: „Improved Reactor Internals for Syncrude’s HGO Hydrotreaters”, NPRA 2000, Annual Meeting, San Antonio, 26-28 March, 2000.
193. Lamourelle A.P. és mtsai: „Clean Fuels: Route to Low Sulfur Low Aromatic Diesel”, NPRA 2001, Annual Meeting, New Orleans, 18-20 March, 2001.
194. Rouby J.-L. és mtsai: „Boost your ultra-low-sulphur diesel margin”, ERTC 2002 Conference, Paris, 2002.
195. Low G.: „Systematic Approach for the Revamp of a Low Pressure Hydrotreater to Produce 10 mg/kg ‘Sulphur Free’ Diesel at BP Coryton Refinery”, ERTC 2002 Conference, Paris.
196. Gembicki V. és mtsai, *Petroleum Technology Quarterly*, 9(2) (2004) 15
197. Mayo S. és mtsai, *Hydrocarbon Processing*, 80(2) (2001) 84-A
198. Lawler D. és Robinson S., *Hydrocarbon Processing*, 80(11) (2001) 41
199. Hamilton G.L. és mtsai, *Petroleum Technology Quarterly*, 5(4) (2000) 22
200. MacKinven, R., McArragher, J.S., Fredriksson, M.: „Review of the European Auto/Oil Programme and EPEFE”, in Bartz, W. J. (editor): *Fuels*, Technische Akademie Esslingen, Ostfildern, Germany, 1997, 15-34.
201. CONCAWE report, No. 96/51 (1996)
202. Mochida M. és mtsai., *Applied Catalysis A: General*, 201 (2000)

- 203. Ho C.T. és mtsai, *Catalysis Today*, 98 (2004) 3
- 204. Varga Z., Hancsók J., Kovács F., *Hungarian Journal of Industrial Chemistry*, (2) (2000) 48
- 205. Varga Z., Hancsók J., Nagy G., Kalló D., 3rd FEZA Conference, 2005 (közlésre elfogadva)
- 206. Corma A., Martínez A., Martínez-Soria V., *Journal of Catalysis*, 169 (1997) 480
- 207. Yasuda H., Kameoka T., Sato T. és mtsai, *Applied Catalysis A: General*, 185 (1999) L199.
- 208. Fujikawa T., Idei K., Ebihara T. és mtsai, *Applied Catalysis A: General*, 192 (2000) 253.
- 209. Jongpatiwut S, Li Z., és mtsai, *Applied Catalysis A: General*, 262 (2004) 241
- 210. Chiou J.-F., Huang Y.L., Lin T.B., Chang J.R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 4277
- 211. Yasuda H., Yoshimura Y., *Catalysis Letters*, 46 (1997) 43

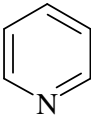
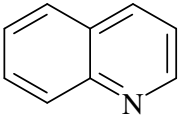
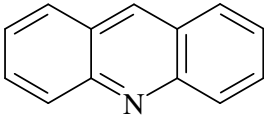
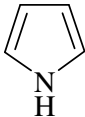
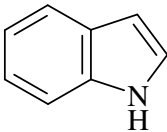
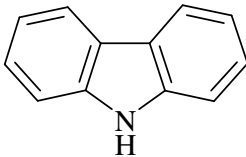
6. M E L L É K L E T E K

M1. Táblázat

A kéntelenítés során lejátszódó reakciók reakcióhője és egyensúlyi állandói [134]

Reakciók	$\Delta H^0_{430^\circ\text{C}}$ kJ/mol	lgK	
		230°C	430°C
Kéntelenítés			
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{S}$	-70,1	+7,06	+5,01
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{S}$	-117,0	+18,52	+9,11
 + 4H ₂ $\longrightarrow$ C ₄ H ₁₀ + H ₂ S	-120,1	+8,79	+5,26
 + 2H ₂ $\longrightarrow$ C ₄ H ₁₀ + H ₂ S	-280,0	+12,07	+3,85
Nitrogéneltávolítás			
 + 5H ₂ $\longrightarrow$ C ₅ H ₁₂ + NH ₃	-392,5	+16,97	+6,30
Oxigéneltávolítás			
 + H ₂ $\longrightarrow$  + H ₂ O	-127,5	+21,12	+14,38
Szénhidrogéneknek hidrogénezése			
$\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14}$	-141,5	+7,42	+3,39
$\text{C}_4\text{H}_6 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}$	-272,6	+14,54	+6,9
 + 3 H ₂ $\longrightarrow$ 	-189,6	+2,47	-1,57
 + 3H ₂ $\longrightarrow$ 	-183,3	+2,13	-2,66

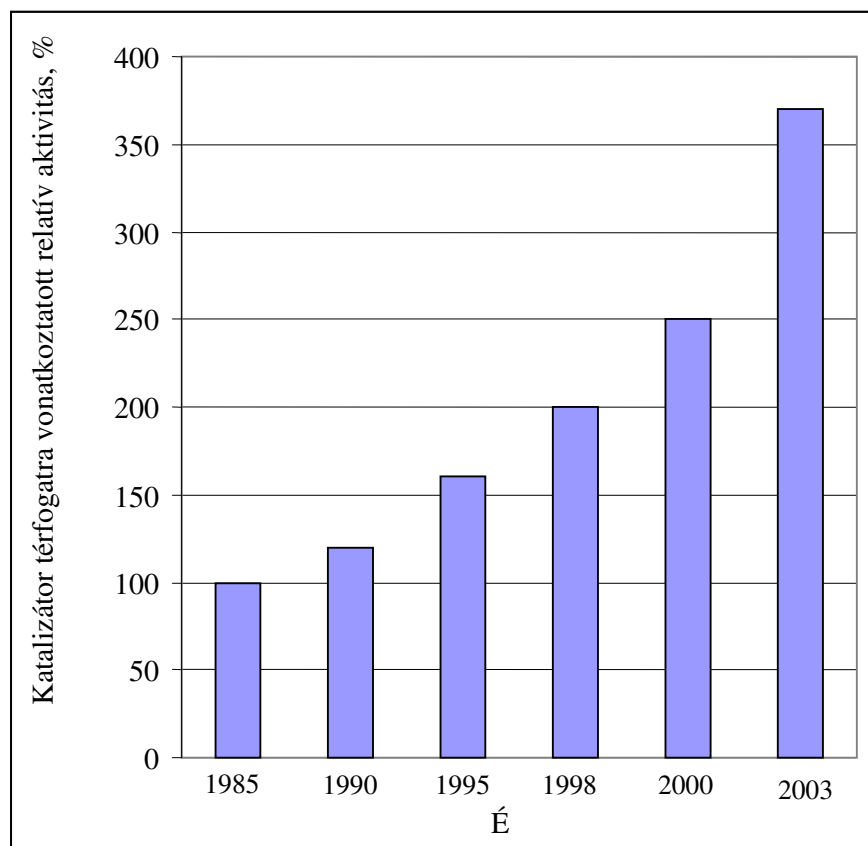
M2. Táblázat
Bázikus és nem bázikus heterociklusos nitrogénvegyületek

Bázikus nitrogén vegyületek, piridin-származékok		
		
piridin	kinolin	akridin
Nem bázikus nitrogén vegyületek, pirrol-származékok		
		
pirrol	indol	karbazol

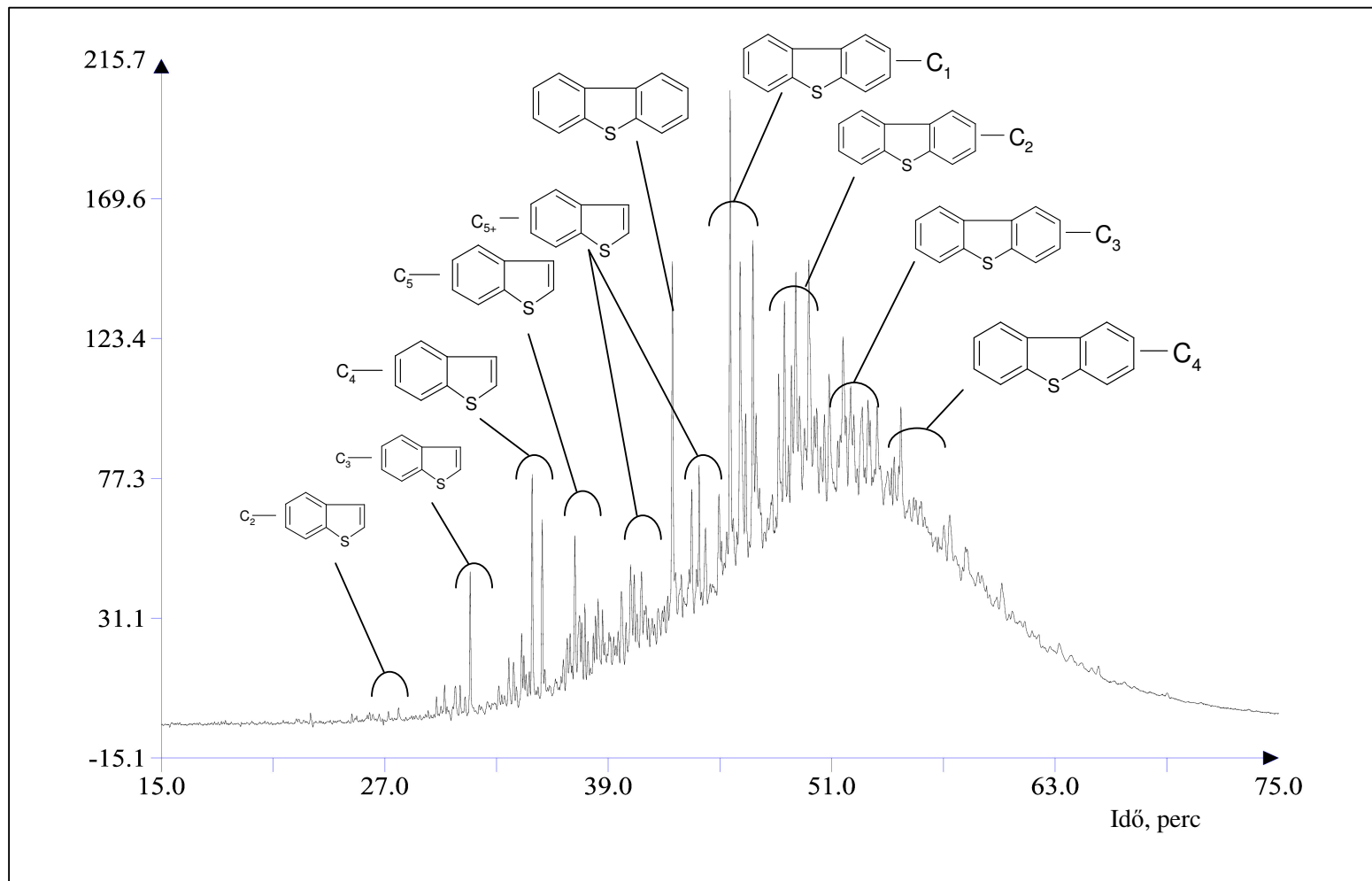
M3. Táblázat

A legfeljebb 50 mg/kg termékek előállítására alkalmazható műveleti paraméterkombinációk
(össznyomás 60 bar, hidrogén/szénhidrogén arány: 400 Nm³/m³)

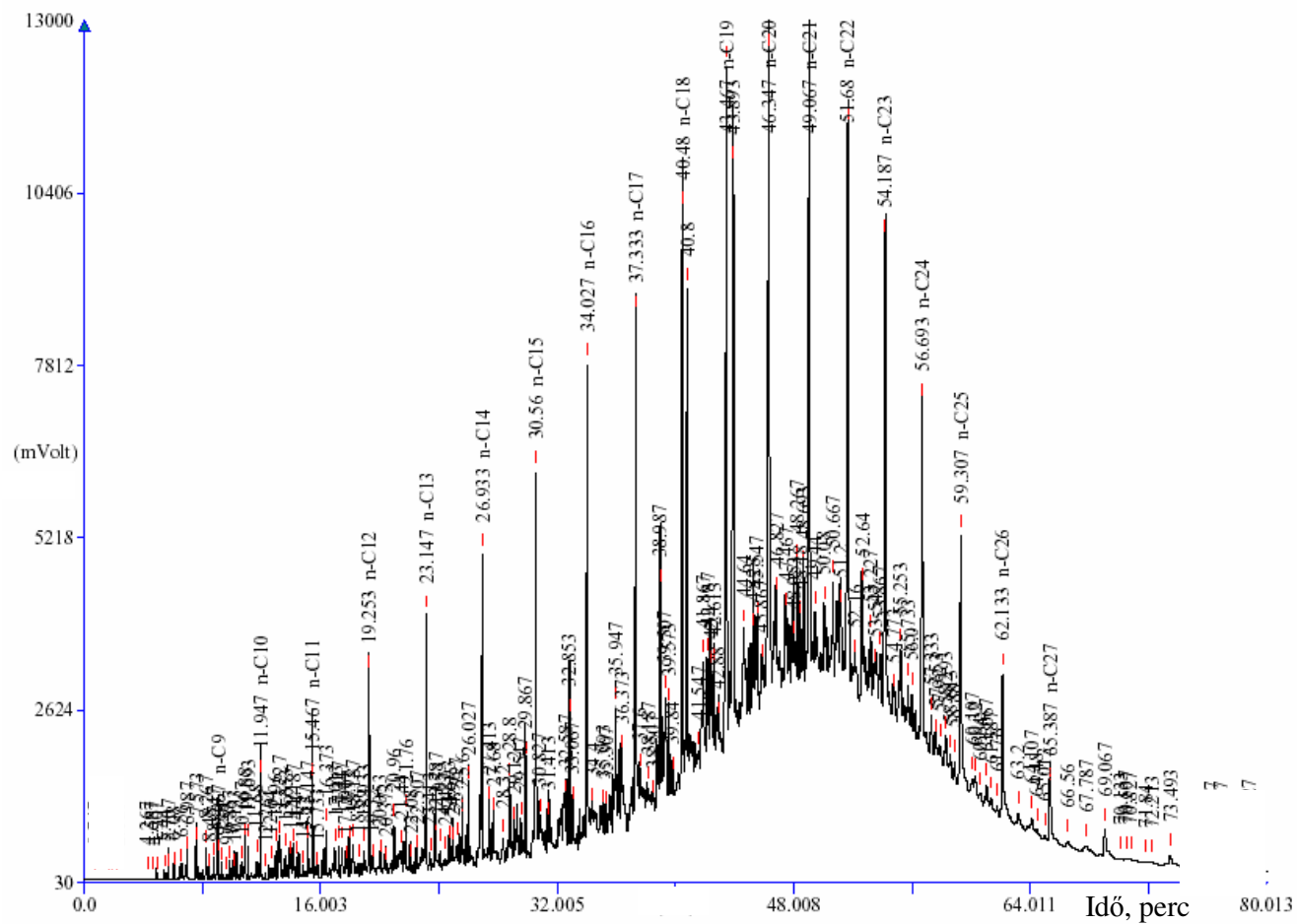
Alapanyag	Műveleti paraméterek	Termék kéntartalma, mg/kg
Algyői könnyűgázolaj	T= 280°C, LHSV= 1,0 óra ⁻¹	37
	T= 300°C, LHSV= 1,5 óra ⁻¹	42
	T= 300°C, LHSV= 1,0 óra ⁻¹	15
	T= 310°C, LHSV= 1,5 óra ⁻¹	25
	T= 310°C, LHSV= 1,0 óra ⁻¹	8
	T= 320°C, LHSV= 2,0 óra ⁻¹	36
	T= 320°C, LHSV= 1,5 óra ⁻¹	17
	T= 320°C, LHSV= 1,0 óra ⁻¹	5
Orosz könnyűgázolaj	T= 340°C, LHSV= 1,0 óra ⁻¹	29
	T= 350°C, LHSV= 1,5 óra ⁻¹	40
	T= 350°C, LHSV= 1,0 óra ⁻¹	19
Algyői nehézgázolaj	T= 340°C, LHSV= 1,0 óra ⁻¹	46
	T= 350°C, LHSV= 1,0 óra ⁻¹	35
	T= 360°C, LHSV= 1,5 óra ⁻¹	47
	T= 360°C, LHSV= 1,0 óra ⁻¹	28



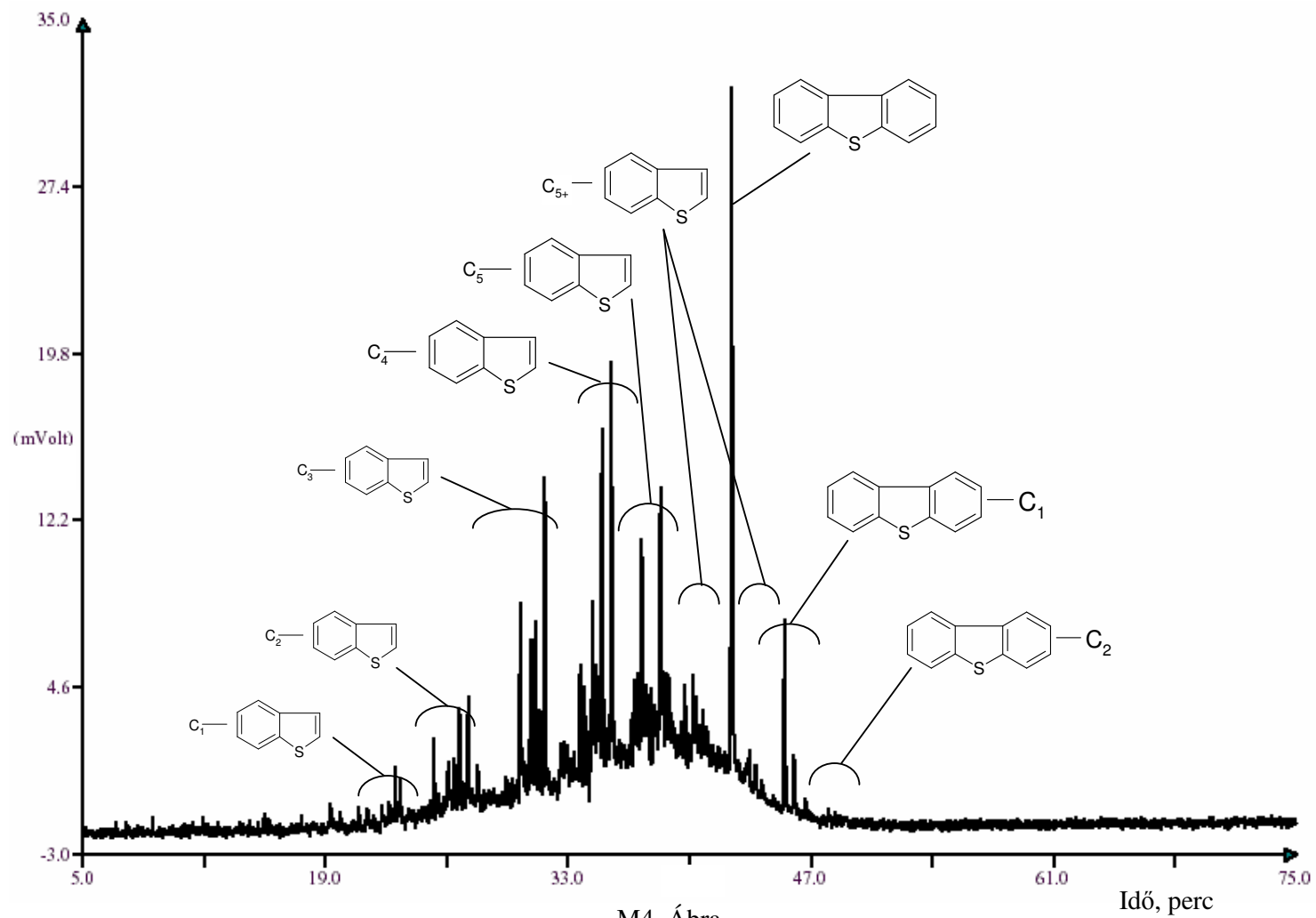
M1. Ábra
A gázolaj kéntelenítő katalizátorok katalizátor-térfogatra vonatkoztatott relatív aktivitásának
változása



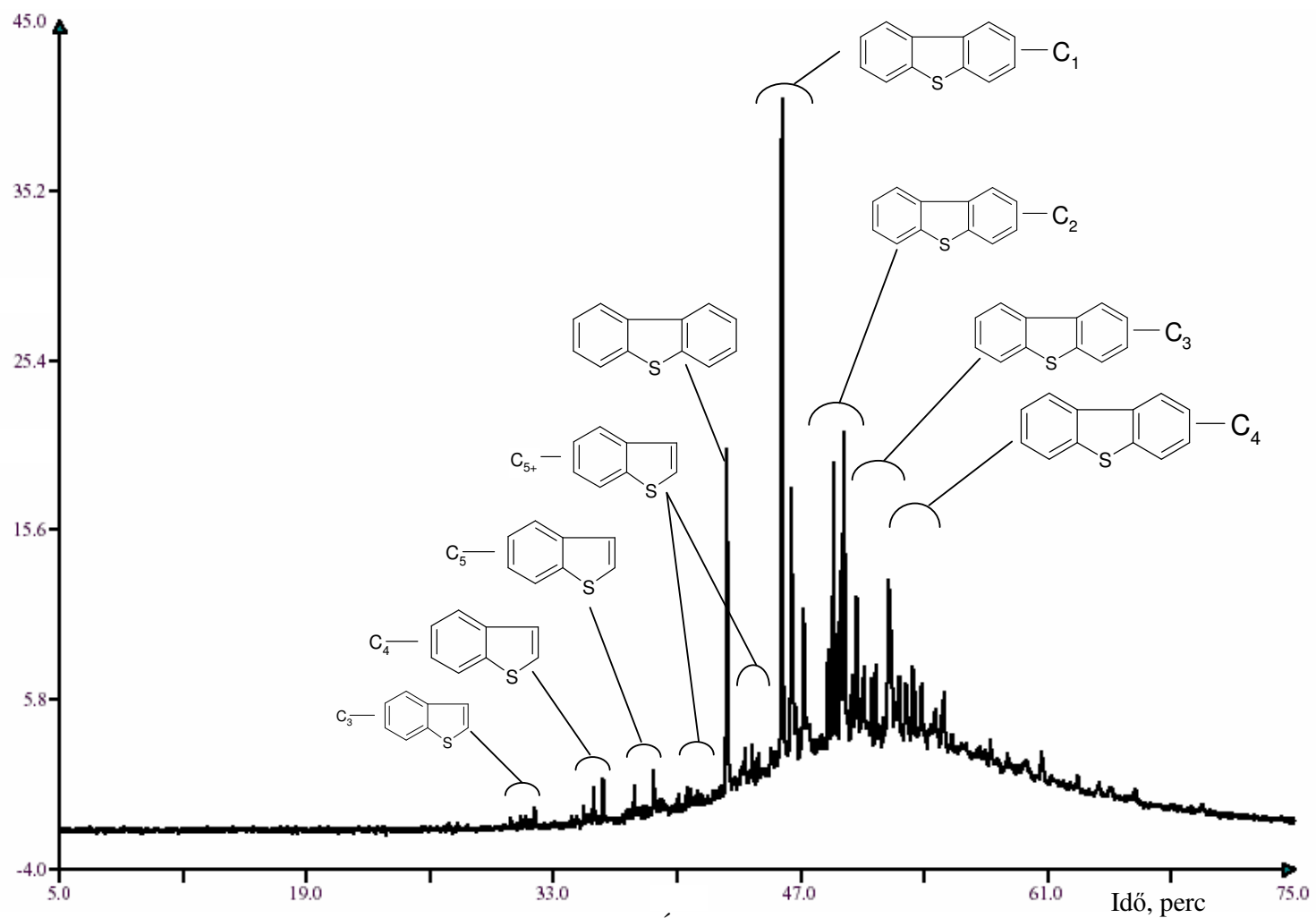
M2. Ábra
Az orosz nehézgázolaj kénszelektív kromatogramja



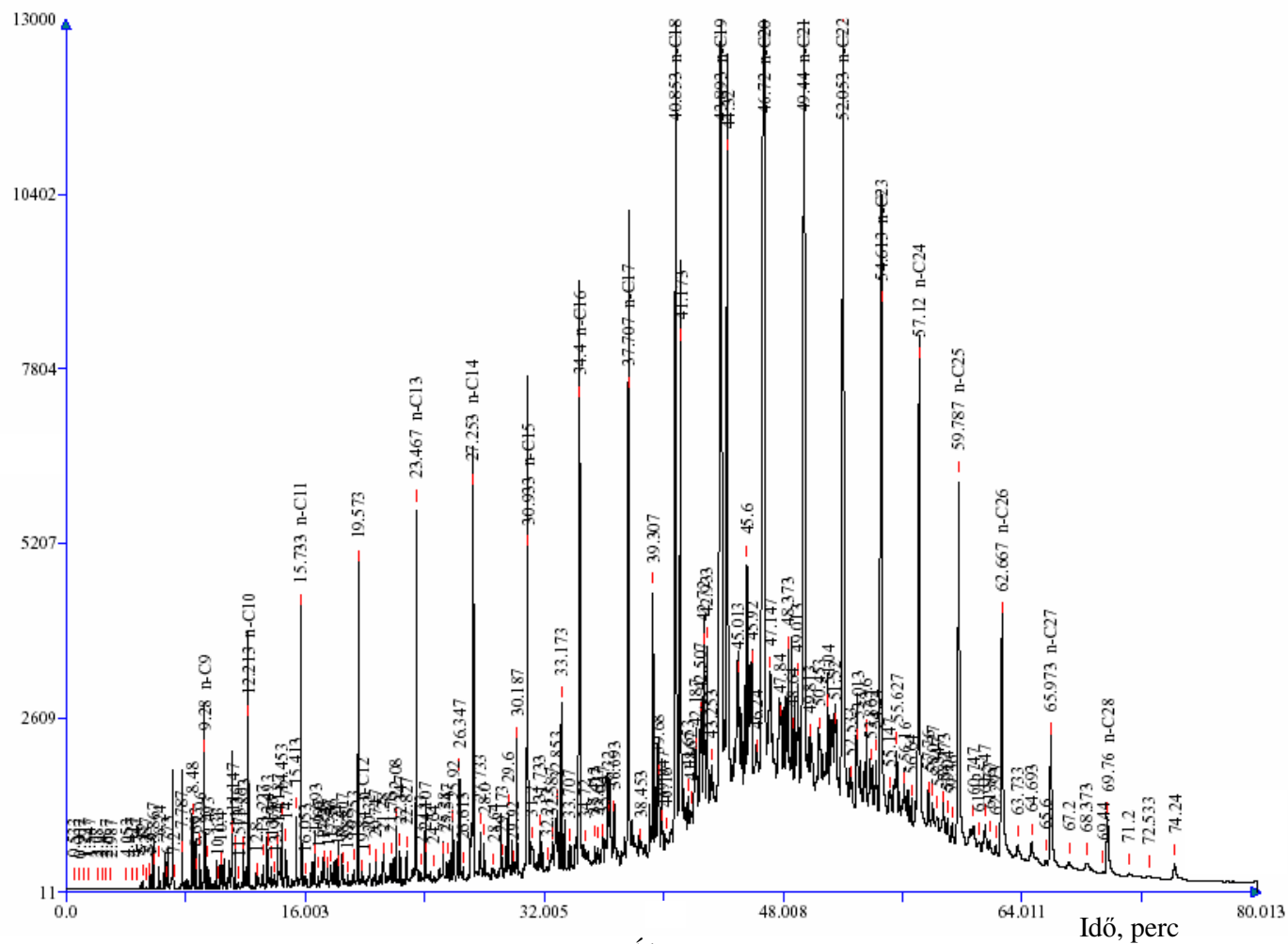
M3. Ábra
Az orosz nehézgázolaj karbonszelektív kromatogramja



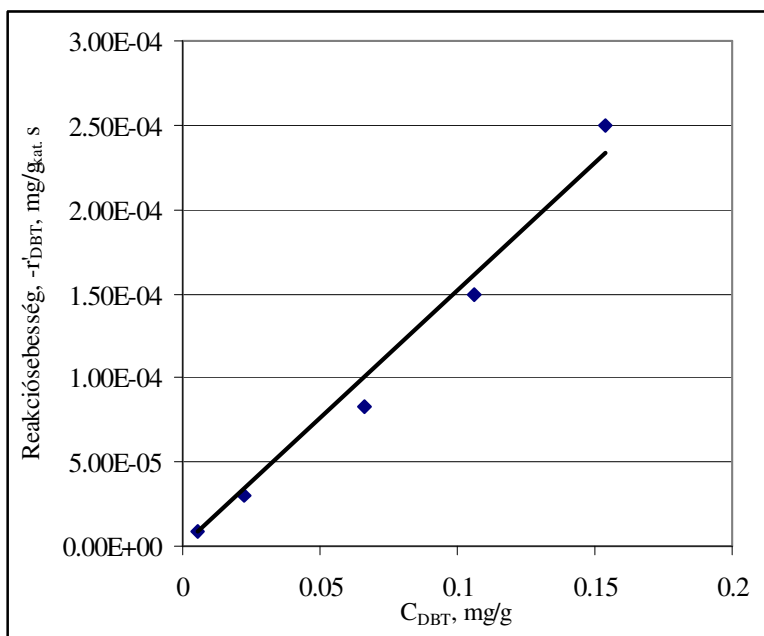
M4. Ábra
Az algyői könnyűgázolaj kénszelektív kromatogramja



M6. Ábra
Az algyői nehézgázolaj kénszelektív kromatogramja

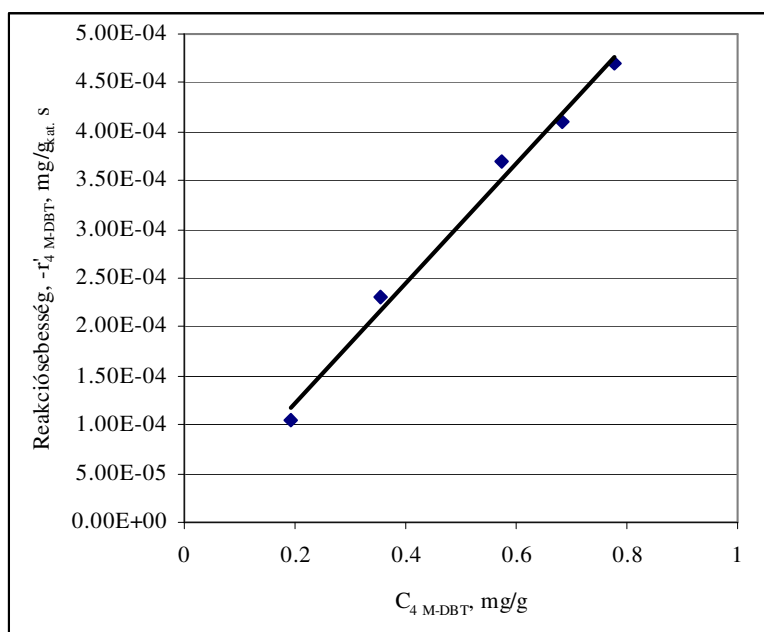


M7. Ábra
Az algyői nehézgázolaj karbonszelektív kromatogramja



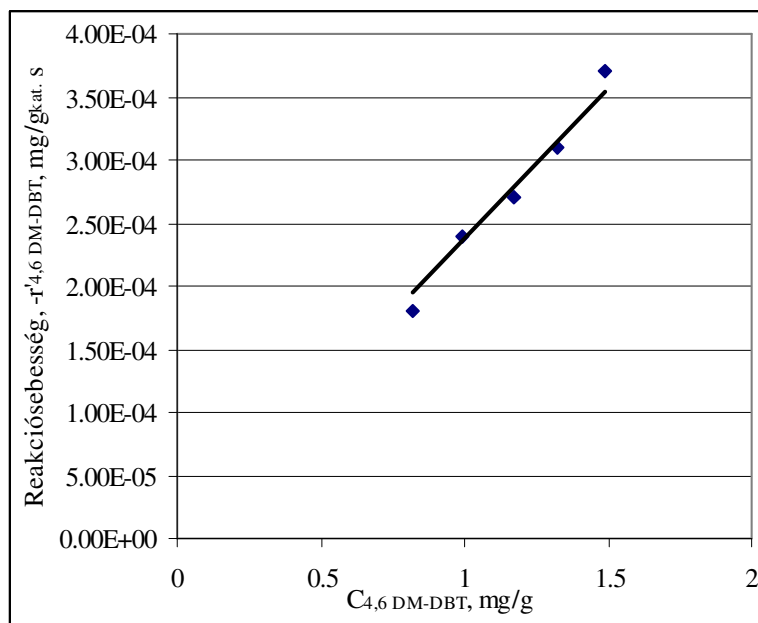
M8. Ábra

A reakciósebesség változása a maradó DBT tartalom függvényében (320°C)



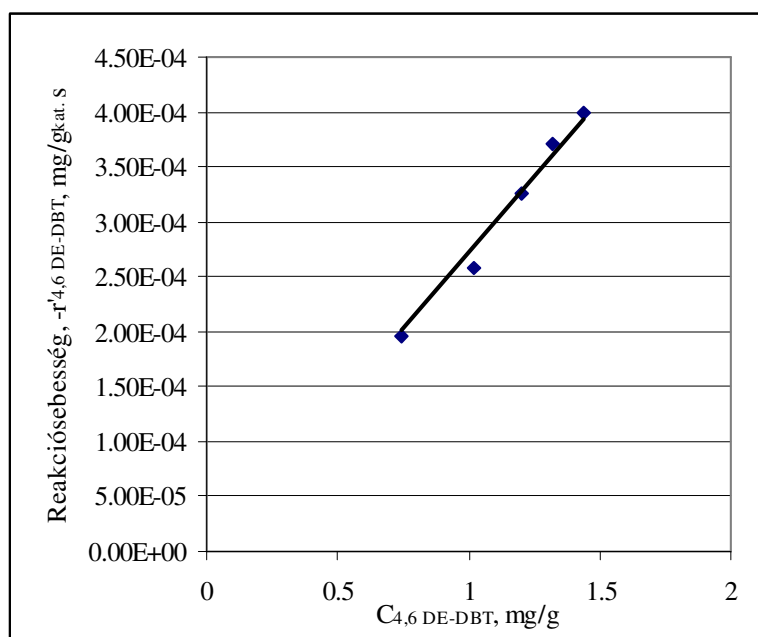
M9. Ábra

A reakciósebesség változása a maradó 4 M-DBT tartalom függvényében (320°C)



M10. Ábra

A reakciósebesség változása a maradó 4,6 DM-DBT tartalom függvényében (320°C)



M11. Ábra

A reakciósebesség változása a maradó 4,6 DM-DBT tartalom függvényében (320°C)

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

**GÁZOLAJPÁRLATOK KATALITIKUS KÉNTelenÍTÉSÉNEK
VIZSGÁLATA**

Készítette: VARGA ZOLTÁN

a Veszprémi Egyetem

Vegyésszmérnöki Tudományok Doktori Iskolája keretében

Témavezető: Dr. Hancsók Jenő
egyetemi docens, PhD, Eur. Ing.

VESZPRÉMI EGYETEM
Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszék

Veszprém

2005

BEVEZETÉS

A dízelgázolajok legfeljebb megengedett kéntartalmát az utóbbi évtizedben több lépésben jelentősen szigorították a jelenleg érvényes 50 mg/kg értékre, ezen kívül 2009-től a kereskedelmi forgalomba kerülő dízelgázolajok legfeljebb kéntartalma 10 mg/kg lehet. A nagyfokú szigorítás oka nem csak a kén-oxidok kibocsátásának csökkentése, hanem főleg a korszerű kipufogógáz-kezelő rendszerek katalizátorának aktivitásvédelme. Napjainkban a gázolajpárlatok kéntelenítését a kőolajfinomítókban csaknem kizárólag hidrogénező heterogén katalitikus úton végzik, annak ellenére, hogy számos más „alternatív” megoldást is kidolgoztak.

A gázolajok kéntartalmát különböző szerkezetű és reaktivitású kénvegyületek adják; ezek mennyisége és részaránya nagymértékben függ a kőolaj eredetétől. Az egyes kénvegyületek reaktivitása több nagyságrenddel eltér egymástól, a nagyfokú kéntelenítés megvalósításához azonban a legnehezebben átalakítható heterociklusos kénvegyületek eltávolítását is meg kell oldani. Ezek a vegyületek a kénatom mellett egy vagy két alkilcsoportot tartalmaznak, amelyek sztérikusan gátolják a kénvegyületek kapcsolódását a katalizátor aktív centrumaihoz. Ezért fontos ismerni a gázolajok kéntelenítésének sikeressége, azok kénvegyület-összetétele, az alapanyag minőségi jellemzői és az alkalmazott katalizátor jelleg közti összefüggéseket.

A szakirodalomban számos közlemény foglalkozik a kéntelenítés katalizátorainak vizsgálatával, a gázolajokban lévő kénvegyületek - első sorban a dibenzotiofén és alkil-származékainak - különböző oldószerekben végzett kéntelenítésnek vizsgálatával. Viszonylag kevés közlemény tárgyalja azonban ezen kénvegyületek ipari alapanyagokban, a mély kéntelenítés műveleti paraméterei között történő átalakulását, továbbá, a gázolajok heterociklusos kénvegyület tartalmának és azok megoszlásának a kéntelenítés folyamatára gyakorolt hatását.

A Veszprémi Egyetem Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszékén több mint 25 éve foglalkoznak különböző kőolajszármazékok kéntelenítésének vizsgálatával különböző katalizátorokon. Kísérleti munkám során különböző összetételű - kén-, nitrogén- és aromástartalmú - gázolajpárlatok mély heteroatom-eltávolítását és aromástartalom-csökkentését tanulmányoztam. Ennek során vizsgáltam egyrészt nagy kén- és nitrogéntartalmú alapanyagok egy lépéses heteroatom-eltávolítását NiMo/Al₂O₃/promotor katalizátoron, ennek során célom volt:

- annak megállapítása, hogy a műveleti paraméterek és az alapanyagok összetétele /kén-, nitrogén- és aromástartalma, forrásponttartománya, stb./ hogyan befolyásolják az elérhető kéntelenítés mértékét;
- a gázolajpárlatokban lévő egyedi vegyületek közül azon vegyülettípusok kiválasztása, amelyek legnagyobb mértékben befolyásolják a mély kéntelenítés sikerességét, továbbá e vegyületek átalakulásának kinetikai vizsgálata;
- a kéntelenítéssel párhuzamosan lejátszódó nitrogéneltávolítás és részleges aromástartalom-csökkentés vizsgálata;
- azon műveleti paraméterkombinációk meghatározása, amelyek alkalmazása esetén a vizsgált gázolajokból olyan termékek állíthatók elő, amelyek kéntartalma kielégíti a jelenleg érvényes termékszabványban előírt értéket (50 mg/kg)
- annak megállapítása, hogy a nyert termékek motorikus alkalmazása során milyen mértékű kipufogógáz-emisszió csökkenés érhető el.

Továbbá vizsgáltam részlegesen kéntelenített gázolajpárlatok további mély heteroatom-eltávolítását és aromástartalom-csökkentését PdPt/USY, PtPd/SiO₂-Al₂O₃ és PtPd/Al₂O₃ katalizátorokon; ennek során célom volt:

- a PtPd/USY katalizátor Pt/Pd arányának a heteroatom-eltávolítás és aromástartalom-csökkentés hatékonyságára gyakorolt hatásának vizsgálata;
- az alapanyagok jellemzőinek a PtPd/USY katalizátor heteroatom-eltávolító és aromástelítő aktivitására gyakorolt hatásának felderítése;
- az alapanyagok kéntartalma és a PtPd-tartalmú katalizátorok hordozójának jellege és a katalizátor aktivitása közti összefüggések vizsgálata.

II. KÍSÉRLETI ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

A kísérleteket a Finommechanikai- és Elektronikus Műszergyártó Szövetkezet által gyártott, és a Tanszék által módosított OL-105/1 típusú ikerreaktoron végeztem. Ezen berendezés tartalmazza azokat a készülékeket és gépegységeket, amelyek az iparban egy kéntelenítő üzem reaktorkörében is megtalálhatók.

Kutatómunkám során a nagy kéntartalmú alapanyagok egylépéses kéntelenítésének vizsgálatát kereskedelmi forgalomból származó NiMo/Al₂O₃ katalizátoron tanulmányoztam, a mély kéntelenítés iparban alkalmazott műveleti paramétereit mellett. A részlegesen kéntelenített gázolajok további heteroatom-eltávolításához és aromástartalom csökkentéséhez fejlesztés alatt álló különböző Pt/Pd arányú PtPd/USY zeolit katalizátorokat, továbbá PtPd/SiO₂-Al₂O₃ és PtPd/Al₂O₃ katalizátorokat alkalmaztam. Az alapanyagok és termékek jellemzőinek meghatározása a megfelelő magyar szabványok alapján történt. A gázolajok kénvegyület-összetételének és néhány kiválasztott kénvegyület mennyiségének meghatározását atomemissziós detektorral kapcsolt gázkromatográffal (GC-AED) végeztem.

Az egyedi kénvegyületek átalakulásának vizsgálatokor az elsőrendű reakciósebességi állandót integrális és differenciális számítási módon is meghatároztam. A látszólagos aktiválási energiák meghatározása céljából a reakciósebességi állandók logaritmusát az 1000/T (K) függvényében ábrázoltam. A nyert egyenes meredekségéből határoztam meg az aktiválási energiát az $m = E_A/R$ összefüggés alapján.

A termékek előnyös alkalmazástechnikai tulajdonságának igazolására emissziót becslő számításokat végeztem az ACEA/EUROPIA és a CONCAWE által felállított empirikus egyenletek felhasználásával.

III. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Nagy kéntartalmú gázolajok egylépéses kéntelenítésének vizsgálata NiMo/Al₂O₃ katalizátoron.

a., A hazai kőolaj-feldolgozásban felhasznált algyői, illetve orosz eredetű kőolajból előállított könnyű- és nehézgázolajok kénvegyület-összetételének vizsgálata során megállapítottam, hogy a könnyűgázolajok jellemző kénvegyület típusai az alkil-benzotiofének, ezen belül is az alkil-oldalláncban összesen 3, 4, és 5 szénatomot tartalmazó kénvegyületek voltak. A nehézgázolajok esetén a dibenzotiofén (DBT) alkil-származékai adták a kéntartalom legnagyobb részét. A nehezebben kénteleníthető dibenzotiofént és alkil-származékait (4-metil-dibenzotiofén, 4,6-dimetil-dibenzotiofén és 4,6-dietil-dibenzotiofén) legnagyobb mennyiségben az orosz nehézgázolaj tartalmazta. A 4-metil-dibenzotiofénből (4 M-DBT) az orosz könnyűgázolaj nagyobb mennyiséget tartalmazott, mint a magasabb forráspont-tartománnyal rendelkező algyői

nehézgázolaj, ezzel szemben ez utóbbi 4,6-dimetil-dibenzotiofén (4,6 DM-DBT) tartalma nagyobb volt. A 4,6-dietil-dibenzotiofént (4,6 DE-DBT) csak a nehézgázolajok tartalmazták.

b., Megállapítottam, hogy a nagyfokú kéntelenítés tartományában ($< 50\text{mg/kg}$) az algyői nehézgázolaj termékei rendre nagyobb kéntartalmúak voltak, mint az ugyanazon technológiai feltételek közt nyert orosz könnyűgázolajé, annak ellenére, hogy ez utóbbinak nagyobb volt a kezdeti kéntartalma (1200 mg/kg , illetve 5100 mg/kg). Ennek magyarázata, hogy az algyői nehézgázolaj nagyobb mennyiségben tartalmazott olyan alkil-dibenzotiofén származékokat (ezen belül is 4,6 dialkil-dibenzotioféneket), amelyek átalakulása a legnehezebben játszódik le. Ez azt mutatja, hogy egy gázolajpárlat összes kéntartalma nem ad elegendő információt a mély kéntelenítés tartományában lejátszódó folyamatokról. Ezért mindenképpen ismerni kell a gázolajok kénvegyület-összetételét, illetve a legnehezebben átalakuló vegyületek mennyiségét a kéntelenítés várható nehézségének megítéléséhez.

c., Igazoltam, hogy az egyedi kénvegyületek kéntelenítése látszólagosan elsőrendű folyamat. A differenciális és integrális módszerrel is meghatározott látszólagos elsőrendű sebességi állandók értékeiből megállapítottam, hogy adott hőmérsékleten az egyes kénvegyületek reaktivitása a $\text{DBT} > 4\text{ M-DBT} > 4,6\text{ DE-DBT} \approx 4,6\text{ DM-DBT}$ sorrendben csökken.

A 4,6 DM- és a 4,6 DE-DBT reaktivitását vizsgálva megállapítottam, hogy kisebb hőmérsékleteken ($300\text{--}340^\circ\text{C}$) a 4,6 DE-DBT reaktivitása nagyobb volt, mint a 4,6 DM-DBT-é. Ez azt mutatta, hogy a 4,6 DE-DBT esetén a hosszabb alkilánc miatt nagyobb lesz az aromásrendszer elektronsűrűsége, amely elősegíti a molekula kapcsolódását a katalizátor hidrogénező centrumaihoz. Ez pedig kedvező a sztérikusan gátolt molekula hidrogénező úton történő kéntelenítésének.

A DBT, 4 M-DBT és 4,6 DM-DBT relatív reaktivitása, ha abszolút értékben nem is, de tendenciájában megfelelt a szakirodalomban közölteknek. A 4,6 DE-DBT és a 4,6 DM-DBT relatív reaktivitása azonban ellentmondott a szakirodalomban közölt eredményeknek, amelyek szerint a hosszabb alkilánc esetén a molekula reaktivitása

csökken. Ezeket az adatokat azonban oldószerben oldott, egyedi kénvegyületekkel végzett kísérletekkel nyerték, amely rendszer jelentősen eltér az ipari alapanyagoktól. Ezek az eredmények is azt mutatták, hogy a vizsgálati rendszer döntő mértékben befolyásolja nem csak a nyert kinetikai paraméterek értékeit, hanem a vegyületek reaktivitási sorrendjét is, tehát a közeghatást mindenképpen figyelembe kell venni a vegyületek reaktivitásának vizsgálatakor. Emiatt a különböző alapanyagokkal, eltérő katalizátoron és mérési módszerekkel nyert eredmények összehasonlítása nehéz.

Az elsőrendű sebességi állandók alapján meghatározott átlagos látszólagos aktiválási energiák a következők voltak: $E_A(\text{DBT}) = 80 \text{ kJ/mol}$, $E_A(4 \text{ M-DBT}) = 89,5 \text{ kJ/mol}$, $E_A(4,6 \text{ DM-DBT}) = 120,5 \text{ kJ/mol}$, $E_A(4,6 \text{ DE-DBT}) = 107,5 \text{ kJ/mol}$. A látszólagos aktiválási energia értékek a $4,6 \text{ DM-DBT} > 4,6 \text{ DE-DBT} > 4 \text{ M-DBT} > \text{DBT}$ sorrendben csökkentek, amely a vegyületek relatív reaktivitási sorrendjének felelt meg. Az Arrhenius egyenesek megfelelően nagy hőmérséklet esetén egy pontba futottak össze. Ez az izokinetikus pont jellemző a homológ sorok esetén nyert adatokra, amely megerősítette a számított adatok megfelelőségét.

d., Megállapítottam, hogy az orosz nehézgázolaj esetén a vizsgált hőmérséklet tartományban ($340\text{-}360^\circ\text{C}$) a nitrogéneltávolítás látszólagos elsőrendű folyamat. A kén- és nitrogéneltávolítás hatékonyság egymáshoz viszonyított sorrendje a műveleti paraméterek szigorításával (a kéntartalom csökkenésével) megváltozott, nevezetesen a vizsgált katalizátor nitrogéneltávolító hatékonysága nagyobb lett, mint a kéntelenítő hatékonysága, amely azt mutatja, hogy a vizsgált műveleti paraméterek mellett a kéntelenítés és a nitrogéneltávolítás eltérő sebességi összefüggéssel írható le.

A heteroatom-eltávolítás ipari megvalósításának szempontjából megállapítottam, hogy a mély kéntelenítés műveleti paraméterei mellett (nagy össznyomás $\geq 60 \text{ bar}$, hidrogén parciális nyomás $\geq 55 \text{ bar}$, nagy $\text{H}_2/\text{szénhidrogén}$ arány $\geq 400 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$) a nitrogéneltávolítás nagymértékben lejártszódik, és mindkét heteroatom eltávolítása szempontjából a kedvező hőmérséklettartomány ($350\text{-}360^\circ\text{C}$) egybeesett. Ezzel szemben, kisebb nyomás (40 bar) és hidrogén/szénhidrogén arány ($200 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$) esetén a kén- és nitrogén eltávolítás kedvező hőmérséklettartománya nem esett egybe. Ezért a

kén- és nitrogéntartalom együttes eltávolításának műveleti paraméterkombinációit körültekintően kell kiválasztani.

e., A nagy aromástartalmú orosz gázolajok kéntelenítését és aromástartalom-csökkentését együttesen vizsgálva megállapítottam, hogy a kéntelenítés és az aromástartalom-csökkentés kedvező műveleti paraméterei, különösen a többgyűrűs aromások esetén, nem esnek egybe.

Az orosz gázolajok egygyűrűs aromástartalma 330°C alatt nagyobb volt, mint az alapanyagé. Ez azt mutatta, hogy kis hőmérsékleten az egygyűrűs aromások keletkezése a többgyűrűs aromások konszekutív gyűrűtelítésével, nagyobb sebességgel játszódott le, mint az egygyűrűs aromások átalakulása telített szénhidrogénekké.

A dízelgázolajok jövőbeni minőségi előírásai várhatóan korlátozni fogják a termékek összes, de különösen többgyűrűs aromástartalmát (< 2%). A nyert kísérleti eredményeim alapján megállapítottam, hogy ezen szigorúbb előírásnak megfelelő termékek a mély kéntelenítés műveleti paraméterei között nem állíthatók elő. Ezért, ha a mély aromástartalom-csökkentés is szükséges, akkor az egy lépéses eljárás nem megfelelő, és az egy lépéses eljárás termékeinek további aromástartalom-csökkentését nagyobb hidrogénező aktivitású katalizátoron, az aromástartalom-csökkentés számára kedvezőbb műveleti körülmények között (alacsonyabb hőmérsékleten) kell elvégezni.

2. A részlegesen kéntelenített gázolajpárlatok további mély heteroatom-eltávolításának és aromástartalom-csökkentésének PdPt/USY, PtPd/SiO₂-Al₂O₃ és PtPd/Al₂O₃ katalizátorokon végzett vizsgálata.

a., A 33,5 SiO₂/Al₂O₃ arányú, 590 m²/g teljes fajlagos felületű és 51 m²/g mezopórusos fajlagos felületű USY zeolit hordozó alkalmazásával készült 0,90%-0,93% összes fémtartalmú és 6:1-1:3 Pd/Pt tömegarányú katalizátorok heteroatom-eltávolító és aromástelítő aktivitásának vizsgálata során megállapítottam, hogy a vizsgált gázolajok kéntelítéshez, nitrogéneltávolításhoz és aromástartalom-csökkentéshez szükséges kedvező Pd/Pt arány nem esik egybe. A kisebb Pd/Pt arány az aromástelítésnek, míg a nagyobb Pd/Pt arány a kéntelenítésnek kedvezett. A nitrogéneltávolítás mértéke a Pd

részarányának növekedésével először nagyobb, majd a 2:1 Pd/Pt tömegarányánál elért maximum után kisebb lett.

b., A Pt(0,3%)-Pd(0,6%)/USY katalizátoron különböző kén-, nitrogén- és aromástartalmú alapanyagokkal végzett kísérletek során megállapítottam, hogy a nagyobb kén- és nitrogéntartalmú alapanyagok esetén az aromáscsökkenés mértéke jelentősen kisebb lett. Az alapanyagok kén- és nitrogéntartalmú heterociklusos vegyületei valószínűleg kompetitív adszorpcióval gátolják az aromások átalakulását.

A nitrogéntartalom csökkenése minden alapanyag esetén jelentős mértékű volt és a nitrogéneltávolítás mértékét az alapanyagok egyéb jellemzői (kén- és aromástartalom) gyakorlatilag nem befolyásolták. A vizsgált Pt(0,31%)-Pd(0,6%)/USY katalizátor jelentős nitrogéneltávolító aktivitását a zeolithordozó nagy savassága okozhatta.

c., A Pt(0,3%)-Pd(0,6%)/USY katalizátor aktivitásának változását a legnagyobb kén- és nitrogéntartalmú alapanyaggal vizsgálva (kéntartalom 188 mg/kg, nitrogéntartalom 193 mg/kg) megállapítottam, hogy a kezdeti kismértékű aktivitás csökkenésen túl a több mint 160 órás folyamatos üzemmódban végzett tartamkísérlet után sem csökkent a katalizátor aktivitása. A nemesfém-tartalmú katalizátorokra jellemző, az alapanyag kéntartalma által okozott aktivitáscsökkenést a vizsgált katalizátor esetén nem tapasztaltam. Ennek egy lehetséges magyarázata, hogy a zeolit Lewis és Brönsted savas helyei, mint elektronakceptor centrumok csökkentik a zeolitra felvitt fémek elektronsűrűségét, és ezáltal gyengítik az elektronakceptor kénatom és az elektrondonor fém közötti kötéserősséget.

d., A hordozó minőségi jellemzőinek a nemesfém-tartalmú katalizátorok kéntelenítő és aromástelítő aktivitására, továbbá kéntűrésére gyakorolt hatásának vizsgálatát a Pt(0,3%)-Pd(0,6%)/USY katalizátoron kívül, egy Pt(0,3%)-Pd(0,6%)/SiO₂-Al₂O₃ (Al₂O₃ tartalom 15%, fajlagos felület 292 m²/g, fémdiszperzió 0,41) és egy Pt(0,3%)-Pd(0,6%)/Al₂O₃ (fajlagos felület 185 m²/g, fémdiszperzió 0,38) katalizátoron is vizsgáltam, eltérő kéntartalmú (5-283 mg/kg) gázolajokkal. Ennek során megállapítottam, hogy a vizsgált katalizátorok aromástelítő hatékonysága kis

kéntartalmú (5 mg/kg) alapanyagok esetén a $\text{PtPd/USY} > \text{PtPd/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{PtPd/Al}_2\text{O}_3$ sorrendben csökkent, amely megfelelt az egyes hordozók savasságának.

Nagyobb kéntartalmú alapanyagok alkalmazása esetén a kén- és aromástelítő aktivitás csökkenésének mértéke a PdPt/USY katalizátoron volt a legkisebb, ennél nagyobb volt a $\text{PtPd/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -é, a $\text{PtPd/Al}_2\text{O}_3$ aktivitása pedig csaknem teljesen megszűnt. A különböző kéntartalmú alapanyagokkal végzett vizsgálatok azt mutatták, hogy a PtPd/USY és a $\text{PtPd/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizátor kénmérgezése mind reverzibilisen, mind irreverzibilisen is lejátszódott.

Az aromástelítő aktivitás csökkenése azonos technológia feltételek esetén a PtPd/USY katalizátor esetén kisebb volt, mint a $\text{PtPd/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ esetén. A hidrogénező aktivitás csökkenése főleg az alapanyag kéntartalmú heterociklusos vegyületeinek aktív centrumok hozzáférését gátló hatásának tulajdonítható, különösen a $\text{PtPd/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizátor esetén, mert a kénvegyületek átalakulásából képződő kén-hidrogén parciális nyomásának növekedése sokkal kisebb volt, mint a hidrogénező aktivitás csökkenése.

e., Megállapítottam, hogy azonos műveleti paraméterkombinációk mellett a PdPt/USY katalizátor kéneltávolító aktivitása nagyobb, illetve annak csökkenése lényegesen kisebb volt a nagyobb kéntartalmú alapanyagok alkalmazása esetén, mint $\text{PtPd/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizátoré. A két katalizátor kéntelenítő aktivitása, illetve aktivitáscsökkenése közti jelentős különbségnek az oka az, hogy a PtPd/USY katalizátor szignifikánsan nagyobb hidrogénező aktivitása miatt az előzetes kéntelenítés után, az alapanyagokban feldúsult sztérikusan gátolt kénvegyületek hidrogénező úton történő átalakulása is nagyobb reakciósebességgel játszódik le.

f., Megállapítottam, hogy a vizsgált PtPd /hordozó katalizátorok közül mind az alapanyag kéntartalmával szembeni ellenállás, mind az elérhető kéntelenítési és aromáshidrogénezési aktivitás szempontjából a PtPd/USY katalizátor volt a legjobb. Így ez a katalizátor előnyösen alkalmazható a kétlépéses mély heteroatom-eltávolító és aromástartalom csökkentő eljárások második lépésében.

IV. AZ EREDMÉNYEK IPARI ALKALMAZHATÓSÁGA

Kísérleti munkám során a nagy kéntartalmú gázolajok egylépéses heteroatom-eltávolításának és részleges aromástartalom-csökkentésének vizsgálata során meghatároztam azokat a műveleti paraméterkombinációkat, amelyek alkalmazása esetén a nyert termékek kéntartalma kielégíti a jelenleg érvényes termékszabványban előírt legfeljebb 50 mg/kg értéket. Megállapítottam továbbá, hogy az orosz nehézgázolaj esetén a vizsgált NiMo/Al₂O₃ katalizátoron ilyen termék nem állítható elő, ezért javasoltam ezen alapanyag kétlépéses mély kéntelenítését. Az aromástartalom-csökkentés tekintetében megállapítottam, hogy a kéntelenítés és aromástartalom-csökkentés (különösen a két- és többgyűrűs aromásoké) kedvező műveleti paramétertartománya nem esett egybe, és jelentősebb aromástartalom-csökkentés csak kétlépéses eljárásokkal valósítható meg.

A káros anyag kibocsátást becselő számítások igazolták a kéntelenítés- és aromástartalom-csökkentés kedvező hatását. A kis kéntartalmú és csökkentett aromástartalmú gázolajok alkalmazásával a szénhidrogén, de különösen a részecske emisszió jelentősen csökkenthető, míg a kibocsátott szén-monoxid és nitrogén-oxidok mennyisége gyakorlatilag változatlan marad.

V. KÖZLEMÉNYEK, ELŐADÁSOK JEGYZÉKE

Szakmai folyóirat, illetve könyvrészlet

- 1) **Varga Zoltán**, Hancsók Jenő, Kovács Ferenc: „Production of Environmentally Friendly Diesel Fuels”, Hungarian Journal of Industrial Chemistry, Vol. 2, pp. 48-52, 2000.
- 2) **Varga Zoltán**, Hancsók Jenő, Gergely János, Perger József: “Investigation of the Two Step Hydrogenation of Middle Distillates”, Petroleum and Coal, 42(3-4), 176-180, 2000.
- 3) Hancsók Jenő, **Varga Zoltán**, Szirmai László: „Advantageous and Disadvantageous Properties of Diesel Fuels of Low Sulphur and Reduced Aromatic Content”, Hungarian Journal of Industrial Chemistry, 29 2001 57-60.
- 4) **Varga Z.**, Hancsók J., G.Tolvaj, W.Horvath, D.Kallo: „Hydrodearomatization, Hdrosulfurization and Hydrodenitrogenation of Gas Oils in One Step on Pt, Pd/H-USY”, Aiello, R., Giordano, G., Testa, F. (editors): „Impact of Zeolites and other Porous Materials on the New Technologies at the Beginning of the New Millennium”, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 142, 2002, Elsevier Science B.V., Amsterdam (The Netherlands), 587-594, ISBN 0-444-51174-1

- 5) **Varga Zoltán**, Hancsók Jenő, Krutek Tímea: „Kis heteroatom-tartalmú dízelgázolajok előállítása I. Kénmentesítés”, MOL Szakmai Tudományos Közlemények, (1) **2002** 81-98.
- 6) Hancsók J., **Varga .Z.**: „Investigation of the production of gas oil of low aromatic content” Hungarian Journal of Industrial Chemistry, **2002** (3) 177-180.
- 7) **Varga Zoltán**, Hancsók Jenő, Molnár István: „Kis heteroatom-tartalmú dízelgázolajok előállítása II. Nitrogénmentesítés”, MOL Szakmai Tudományos Közlemények, (1), 2003 27-37.
- 8) **Varga Z.**, Hancsók J.: „Deep Hydrodesulphurisation of Gas Oils”, Petroleum and Coal, 45(3-4) **2003** 147-153.
- 9) **Varga Zoltán**, Hancsók Jenő: „Gázolajok alternatív kénmentesítési eljárásai”, MOL Szakmai Tudományos Közlemények, (2) **2004** 82-99.
- 10) **Z. Varga**, J. Hancsók, G. Nagy: Investigation of the deep hydrodesulphurization of gas oil fractions, Hungarian Journal of Industrial Chemistry, 31(1-2) **2003** 37-45. (a folyóirat 2005-ben jelent meg)
- 11) **Zoltán Varga**, Jenő Hancsók, Dénes Kalló, Árpád Stumpf: „Investigation of the HDS kinetics of dibenzothiophene and its derivatives in real gas oil”, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, (közlésre beküldve)

Konferencia kiadványban teljes terjedelemben megjelent előadások:

- 1) **Varga Zoltán**, Hancsók Jenő, Gergely János, Perger József: „Investigation of the Production of Gas Oil of Low Aromatic Content”, In Proceedings of Interfaces'99 Conference, Sopron, **1999**. szeptember 8-10., 69-74.
- 2) Hancsók Jenő, **Varga Zoltán**, Gergely János, Perger József: „Investigation of the Two Step Hydrogenation of Middle Distillates”, In Proceedings of 39th International Petroleum Conference, Pozsony, **1999**. szeptember 20-23., F1.-1 - F1.-10.
- 3) Hancsók Jenő, **Varga Zoltán**, Szirmai László: „Advantageous and Disadvantageous Properties of Diesel Fuels of Low Sulphur and Reduced Aromatic Content”, In Proceedings of 7th International Conference on Tribology, Budapest, **2000**. szeptember 4 - 5., 371-374.
- 4) **Varga Zoltán**, Hancsók Jenő, Szirmai László: „A kis kéntartalmú dízelgázolajok alkalmazástechnikai előnyei és hátrányai”, Műszaki Kémiai Napok 2000, Konferencia kiadvány, 173, **2000**. (ISBN 963 00 2831 X)
- 5) **Varga Zoltán**, Hancsók Jenő, Szirmai László: „The Advantageous and Disadvantageous Effects of the Application of Diesel Fuels with Low Sulphur and Reduced Aromatic Content”, In Proceedings of 2nd World Tribology Congress, Bécs, **2001**. szeptember 3-7., Paper No. 394 (pp. 1-4), published by The Austrian Tribology Society, ISBN 3-901657-09-06. (CD-ROM)
- 6) **Varga Zoltán**, Hancsók Jenő, Tolvaj Gábor: „Investigation of the Deep Hydrodesulfurization of Gas Oil Fractions”, In Proceedings of 40th International

- Petroleum Conference, Pozsony, **2001**. szeptember 17–19., pp. 1-11., ISSN 1335-888X. (CD-ROM)
- 7) **Varga Zoltán**, Hancsók Jenő: „Csökkentett aromástartalmú gázolajpárlatok előállításának vizsgálata”, Műszaki Kémiai Napok 2001, Konferencia kiadvány, 51-56., **2001**. (ISBN 963 00 6467 7)
 - 8) **Varga Zoltán**, Hancsók Jenő: „Investigation of Hydrodesulphurization, Hydrodenitrogenation and Aromatic Content Reduction of Gas Oil Fractions on Noble Metal/Zeolite Catalyst”, In Proceedings of 5th International Symposium Motor Fuels **2002** Conference, Vyhne, 2002, pp. 1-14. ISBN 80-968011-3-9
 - 9) **Z. Varga**, J. Hancsók, F. Kovács, L. Szirmai: “Lubricity Properties of Low Sulfur Diesel Fuels – Problems and Solutions”, In Proceedings of VIIIth International Symposium Intertribo **2002**, Stara Lesna, 2002, pp. 131-134, ISBN 80-233-0476-3
 - 10) **Varga Z.**, Hancsók J., Molnár I., Horváth I., Tolvaj G., Resofszi G.: „Deep Hydrodesulfurisation of Gas Oils”, In Proceedings of Interfaces **2002** Conference, Budapest, 2002. szeptember 19-20., pp. 159-165.
 - 11) **Varga Zoltán**, Hancsók Jenő: „Gázolajpárlatok mély heteroatommentesítésének vizsgálata Co-Mo/Al₂O₃ katalizátoron”, Műszaki Kémiai Napok`02 Konferencia kiadvány, **2002**, 383-388. ISBN 963 7172 95 5
 - 12) **Zoltán Varga**, Jenő Hancsók: “Investigation of the Deep Hydrodesulphurization of Gas Oil Fraction”, In Proceedings of 41st International Petroleum Conference, Bratislava, October 6th-8th, **2003**., pp. 1-14, CD-ROM, ISBN 80-968981-6-7.
 - 13) **Varga Z.**, Hancsók J., Molnár I., Wáhlne Horváth Ilona: „Nehézgázolajpárlat mély heteroatommentesítésének vizsgálata”, Műszaki Kémiai Napok`03 Konferencia kiadvány, **2003**, 424-430. ISBN 963 7172 99 8
 - 14) Gábor Nagy, Jenő Hancsók, **Zoltán Varga**: “Investigation of the Hydrodearomatization of a Gasoil Fraction, In Proceedings of 6th International Symposium Motor Fuels 2004 Conference, Vyhne, **2004**. június 14-17, MF-2215, pp. 1-15. ISBN 80-968011-3-9
 - 15) **Varga Zoltán**, Hancsók Jenő, Nagy Gábor, Stumpf Árpád: „Gázolajpárlatokban lévő heterociklusos kénvegyületek átalakulásának vizsgálata a mély heteroatommentesítés körülményei között”, Műszaki Kémiai Napok`04 Konferencia kiadvány, **2004**, 277-281, ISBN 963 9495 37 9
 - 16) Nagy G., Hancsók J., **Varga Z.**: „Vízgőzös pirolízis gázolaj alapanyagának minőségjavítása”, Műszaki Kémiai Napok`04 Konferencia kiadvány, **2004**, 272-276, ISBN 963 9495 37 9
 - 17) G. Nagy, J. Hancsók, **Z. Varga**: “Investigation of the Reduction in Diesel Fuels”, In Proceedings of 5th International Colloquium FUEL 2005, Bartz W.J. ed., Technische Akademie Esslingen, **2005**. január 12-13, 385-392, ISBN 3-924813-59-0
 - 18) **Varga Zoltán**, Hancsók Jenő, Kalló Dénes, Stumpf Árpád: „Gázolajpárlatok kénvegyület-összetétele és a kéntelenítés kinetikai paraméterei közti összefüggés vizsgálata”, Műszaki Kémiai Napok`05 Konferencia kiadvány, **2005**, 272-275, ISBN 963 9495 71 9

- 19) Nagy G., Hancsók J., **Varga Z.**: „Középpárlatok aromástartalom-csökkentésének vizsgálata motorhajtóanyag és vízgőzös pirolízis alapanyag előállítása céljából”, Műszaki Kémiai Napok`05 Konferencia kiadvány, **2005**, 262-266, ISBN 963 9495 71 9
- 20) **Z. Varga**, J. Hancsók, G. Nagy, D. Kalló: „Hydrotreating of gasoils on bimetallic catalysts: effect of the composition of the feeds”, 3rd International FEZA Conference, Prága, **2005**. augusztus 23-26. (közlésre elfogadva)
- 21) **Z. Varga**, J. Hancsók, G. Nagy, Á. Stumpf, D. Kalló: „Investigation of hydrotreating of gas oil fractions of different crude oils”, 7th World Congress of Chemical Engineering, Glasgow, **2005**. július 10-14. (közlésre elfogadva)

**INVESTIGATION OF CATALYTIC HYDRODESULPHURIZATION OF
GAS OILS**

**Written by
ZOLTÁN VARGA**

**University of Veszprém
Chemical Engineering Sciences PhD School**

Supervisor: Dr. Jenő HANCSÓK
associate professor, PhD, Eur. Ing.

**University of Veszprém
Department of Hydrocarbon and Coal Processing
Hungary**

2005

I. INTRODUCTION

The maximum sulphur content of diesel fuels was decreased stepwise in the last decade to the presently valid value of 50 mg/kg, additionally the diesel fuels should be sold by maximum sulphur content of 10 mg/kg from the year of 2009. The reasons of this decrease are not only the reduction of emission of sulphur oxides but also to keep the activity of catalyst of the exhaust gas treating system for long time. For the time being hydrodesulphurization of gas oils is carried out by heterogen catalytic processes in spite of many alternative processes have been developed.

Sulphur content of gas oils consists of sulphur compounds having different chemical structures and reactivities. Their concentration and distribution are largely depended on the origin of crude oil. Reactivity of sulphur compounds is differ in some orders of magnitude, but the less reactive heterocyclic sulphur compound should also be converted in the range of deep hydrodesulphurization. Those contain one or two alkyl group(s) adjacent to the sulphur atom. This alkyl groups hinder the interaction between the active sites of catalyst and the sulphur atom by steric effect. From this reason the correlations between the hydrodesulphurization ability of gas oils and their sulphur compound distribution, properties of feeds and of the applied catalyst are should be known.

Many research reports were published in the literature on investigation of hydrotreating catalysts as well as on study of hydrodesulphurization of those heterocyclic compounds to be present in the gas oil (mainly dibenzothiophene and its alkyl derivatives) carried out in different solvents. However, the investigation of HDS of these sulphur compounds carried out in real feed at the process condition of deep HDS scarcely covered. Additionally, it is little information about the effect of the quantity of sulphur compounds and their distribution on the HDS of gas oils.

Investigation of HDS of refinery streams on different types of catalyst has been done at the University of Veszprém Department of Hydrocarbon and Coal Processing more than 25 years ago. Deep heteroatom removal as well as reduction of aromatic content of gas oils having different composition (sulphur, nitrogen and aromatic contents) was studied on running the experimental work. One part of the research work was to investigate the deep heteroatom removal of gas oils of high sulphur and nitrogen content on NiMo/Al₂O₃/promoter catalyst. Objects of this study were the follows:

- study of the effect of process conditions and composition of feeds (sulphur, nitrogen and aromatic content, boiling point range, etc.) on the attainable reduction in the sulphur content;
- selection of those individual sulphur compounds of the investigated gas oils having influence the HDS in a large extent, additionally study of the kinetical properties of conversion of these compounds;
- investigation of hydrodenitrogenation and aromatic content reduction take place parallel to HDS;
- determination of advantageous process parameters of HDS of gas oils ensuring the production of gas oils having sulphur content lower than the maximum allowable sulphur content (<50 mg/kg) of the standard regarding to diesel fuel;
- determination of the degree of reduction of potential exhaust gas emission with applying the obtained products.

Besides the deep heteroatom removal and reduction of aromatics of partially hydrodesulphurized gas oils on PdPt/USY, PtPd/SiO₂-Al₂O₃ and PtPd/Al₂O₃ catalysts were also investigated. The objects of this study were:

- investigation of the effect of the Pt/Pd ratio of PtPd/USY catalysts on the efficiency of heteroatom removal and reduction of aromatics;
- determination of the impact of properties of feed on the heteroatom removal and aromatic saturation activities of PtPd/USY catalyst;
- study of the interaction between the sulphur content of feeds, nature of the support of PtPd catalysts and activities.

II. EXPERIMENTAL

Experiments were carried out in a high pressure reactor system (OL-105/1 type). This contained all of equipments to be in a reactor system of a HDS plant.

One step HDS of feeds having high sulphur content was investigated on a commercially available NiMo/Al₂O₃ catalyst at industrially relevant process parameters of deep HDS.

Study of deep heteroatom removal and aromatic content reduction of partially hydrodesulphurized feeds carried out on PtPd/USY catalysts containing Pt and Pd in different ratio as well as on PtPd/SiO₂-Al₂O₃ and PtPd/Al₂O₃ catalysts.

Properties of feeds and products determined with standard test methods. Determination of sulphur compound distribution and the quantification of some selected sulphur compounds of the gas oils were done with GC-AED equipment.

The first order rate constant of HDS of individual sulphur compounds was determined both integral and differential methods. After finding the apparent rate constant at various temperatures, the apparent activation energies were calculated, too, by plotting $\ln k$ vs. $1/T$ according to Arrhenius equation. Activation energies were calculated from the slope of regression lines according to the $m=E_A/R$ equation.

The advantageous effect of the products on the exhaust gas emissions were confirmed with the estimation of potential emission of gas oils using empirical equations approved by ACEA/EUROPIA and CONCAWE.

III. RESULTS AND DISCUSSION

1. Investigation of one step HDS of gas oils having high sulfur content on NiMo/Al₂O₃ catalyst.

a., Determination of sulphur compounds distribution of straight run light and heavy gas oils produced from Hungarian (Algyő) and Russian crudes being applied in the Hungarian refining industry was performed. This showed that the characteristic sulphur compound of the light gas oils was the alkyl dibenzothiophenes, mainly those having summa 3, 4 and 5 carbon atoms in the alkyl chains. The sulphur content of heavy gas oils was given mainly by dibenzothiophene and its alkyl derivatives. The heavy gas oil obtained from Russian crude contained the highest concentration of less reactive sulphur compounds e.g. dibenzothiophene and its alkyl derivatives (4 methyl dibenzothiophene, 4,6 dimethyl dibenzothiophene and 4,6 diethyl dibenzothiophene). The light gas oil obtained from Russian crude contained more 4 methyl dibenzothiophene (4 M-DBT) than the heavy gas oil produced from Hungarian crude despite the latter had higher end boiling point. On contrary, the amount of 4,6 dimethyl dibenzothiophene (4,6 DM-DBT) was higher in the latter. The 4,6 diethyl dibenzothiophene was only detected in the heavy gas oils.

- b., It was found that the products of Hungarian heavy gas oil had higher sulphur content than those of Russian light gas oil at same process parameters in the deep HDS range (< 50 mg/kg product sulphur content) despite the sulphur content of this latter was originally higher (1200 mg/kg and 5100 mg/kg, respectively). Explanation of this is that the Hungarian heavy gas oil contained higher amount of alkyl dibenzothiophenes (especially 4,6 dialkyl dibenzothiophenes) which are the most refractive sulphur compounds. This clearly shows that the overall properties of the gas oil fractions as for instance the total sulphur content do not give satisfactory information on HDS ability of feeds. The knowledge of the distribution of sulphur compounds and of the quantity of most refractory ones is inevitable.
- c., I confirmed that the desulphurization of individual sulphur compounds is apparent first order process. The rate constant and activation energy of HDS of individual sulphur compounds were calculated applying both integral and differential methods. On the basis of the first order rate constants of the individual sulphur compounds their reactivities were determined which decreased in the following order $\text{DBT} > 4\text{ M-DBT} > 4,6\text{ DE-DBT} \approx 4,6\text{ DM-DBT}$ at constant temperatures.

Investigation of reactivity of 4,6 DM-DBT and 4,6 DE-DBT showed that the reactivity of 4,6 DE-DBT at lower temperatures (300-340°C) was slightly higher than that of 4,6 DM-DBT. This demonstrate that the higher electron density of aromatic system of 4,6 DE-DBT caused the longer alkyl chain promotes the interaction between the molecule and the hydrogenating active sites. Accordingly, this is advantageous for the HDS reaction of sterically hindered sulphur compounds taking place through the hydrogenating route.

The relative reactivities of DBT, 4 M-DBT and 4,6 DM-DBT agreed with those reported in the literature although the absolute values showed differences. However, the relative reactivities of 4,6 DM-DBT and 4,6 DE-DBT contradicted the results reported in the literature showed the reactivity of molecule decreased with the longer alkyl chain. Nevertheless, these results were obtained on the basis of experiments applying model sulphur compounds dissolved in different solvents; those systems differ of those using industrial feeds. These results demonstrated that the experimental conditions influence

not only the value of the kinetic parameter but the reactivity order of the sulphur compounds. Consequently, the matrix effect should be considered at the investigation of reactivities of sulphur compounds. From this reason the comparison of results were obtained with different feeds, catalysts and experimental methods is difficult.

The activation energies of investigated DBTs were as follows: $E_A(\text{DBT}) = 80 \text{ kJ/mol}$, $E_A(4 \text{ M-DBT}) = 89.5 \text{ kJ/mol}$, $E_A(4,6 \text{ DM-DBT}) = 120.5 \text{ kJ/mol}$, $E_A(4,6 \text{ DE-DBT}) = 107.5 \text{ kJ/mol}$. The activation energies decreased in the following order $4,6 \text{ DM-DBT} > 4,6 \text{ DE-DBT} > 4 \text{ M-DBT} > \text{DBT}$ which corresponded to the reactivity order. Lines on the Arrhenius plot run into one point at adequately high temperature. This phenomenon is characteristic for molecules of homologue series, which supports the acceptance of the calculated values.

d., It was stated that the HDN of Russian crude took place according to first order kinetics in the investigated temperature range (340°C - 360°C). Relative order of the HDS and HDN efficiencies was changed at stricter process conditions (meaning lower residual sulphur content of products), namely, the HDN efficiency of catalyst became higher than the HDS efficiency. This shows that the rate of removal of nitrogen and sulphur contents of gas oil can be described with different correlations.

From the industrial aspect of the heteroatom removal was stated that nitrogen content of products significantly decreased at the process conditions of deep HDS (high total pressure $\geq 60 \text{ bar}$ and hydrogen partial pressure $\geq 55 \text{ bar}$, high H_2 to hydrocarbon ratio $\geq 400 \text{ m}^3/\text{m}^3$), and the advantageous temperature range (350 - 360°C) for removal of both heteroatom coincided. On the contrary, the advantageous temperature range for removal of nitrogen and sulphur compounds did not coincide at lower pressure (40 bar) and lower hydrogen to hydrocarbon ratio ($200 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$). Consequently, the selection of appropriate process parameters for the HDS and HDN should be made with carefulness.

e., Simultaneous investigation of sulphur and aromatic content reduction of Russian gas oils having relatively high aromatics showed that the advantageous process parameters of the desulphurization and aromatic content reduction did not coincide, especially for the poly aromatics.

Mono aromatic content of products of Russian light gas oil was higher than that of feed at below 330°C, which means that below this temperature the formation of mono aromatics from di- and poly aromatics by consecutive ring opening hydrogenation takes place with a higher rate of reaction than their further saturation to naphthenes.

Regarding the specification of total aromatic and poly aromatic contents of diesel fuels further restriction will be expected in the near future, i.e. the poly aromatic content is going to be restricted to 2%. The results showed that product meeting this strict requirement can not be produced at the process conditions of deep HDS. Therefore, if deep aromatic reduction of gas oils is required the hydrotreating of gas oils in one step is not satisfactory and further aromatic reduction in products of this process should be done using catalysts of higher hydrogenating activity and applying process conditions to be favourable for saturation of aromatics (e.g. lower temperature).

2. Investigation of deep heteroatom removal and aromatic content reduction of partially hydrotreated gas oils on PdPt/USY, PtPd/SiO₂-Al₂O₃ and PtPd/Al₂O₃ catalysts.

a., Results of experiments were carried out on catalyst having total metal content 0.9-0.93% and their Pd/Pt mass ratios varied between 6:1-1:3 supported on USY zeolite of 33.5 SiO₂/Al₂O₃ ratio, total and mesopore surface areas 590 m²/g and 51 m²/g showed that the advantageous Pt/Pd ratio for desulphurizing, denitrogenating and aromatic saturating of gas oils did not coincide. The lower Pd/Pt ratio was favourable for saturating aromatics and the higher was advantageous for the desulphurization. The HDN activity of the catalysts increased first with increasing Pd/Pt ratio until a maximum at Pd/Pt ratio of 2:1 then decreased with further rising of this ratio.

b., On the base of results of experiments performed on Pt(0.31%)-Pd(0.6%)/USY catalyst using gas oils of various sulphur, nitrogen and aromatic contents it was determined that the properties of feeds greatly influenced the degree of attainable saturation of aromatics. The rate of reduction of aromatics considerable decreased with increasing sulphur and nitrogen contents of feeds. Presumably, the heterocyclic compounds exert inhibiting effects on hydrogenation of aromatics because of competitive adsorption.

The reduction in nitrogen content of products was significant for every feed applied and it was practically independent from the properties of feeds (e.g. sulphur and aromatic content). The high hydrodenitrogenation activity of the investigated Pt(0.31%)-Pd(0.6%)/USY catalyst related to the high acidity of zeolite support.

c., The long-term stability test (more than 160 hours) of the Pt(0.31%)-Pd(0.6%)/USY catalyst running with feed of highest sulphur (188 mg/kg) and nitrogen (193 mg/kg) contents demonstrated that the activity of the catalyst practically did not changed, except in the start-up period. The typical activity loss of noble metal catalysts caused the sulphur content of the feed did not observed for the investigated catalyst at every process parameters applied. These results point to a good sulfur resistance of this catalyst which may be attributed to the decrease of electron density of metal clusters by the acidic support resulting in weakening of the bond between the electron acceptor sulfur atoms and the electron deficient Pt/Pd particles.

d., Effect of the type of support of noble metal catalysts on hydrodesulphurization and aromatic saturation activities was investigated on Pt(0.31%)-Pd(0.6%)/USY catalyst as well as a Pt(0.3%)-Pd(0.6%)/SiO₂-Al₂O₃ catalyst (Al₂O₃ content 15%, specific surface area 292 m²/g, metal dispersion 0.41) and a Pt(0.3%)-Pd(0.6%)/Al₂O₃ catalyst (specific surface area 185 m²/g, metal dispersion 0.38) applying gas oils of various sulphur content (5-283 mg/kg). Applying the feed having the lowest sulfur content (5 mg/kg) HDA activity of the catalysts decreased in the order Pt-Pd/USY>Pt-Pd/SiO₂-Al₂O₃>Pt-Pd/Al₂O₃ which correspond to the acid strength of the investigated catalysts.

Applying feeds of higher sulfur content HDA and HDS activities decreased for both catalysts. The lowest degree of activity loss was observed for Pt-Pd/USY, somewhat higher for Pt-Pd/SiO₂-Al₂O₃ and very high for Pt-Pd/Al₂O₃. Results of experiments applying feeds of various sulphur content indicated that the sulphur poison of Pt-Pd/USY and Pt-Pd/SiO₂-Al₂O₃ catalyst took place reversible and irreversible manner.

Applying feeds of higher sulphur content the decrease of the aromatic saturation activity of PtPd/USY catalyst was lower than that of PtPd/SiO₂-Al₂O₃ catalyst at same process

conditions. The reduction of hydrogenating activity may be ascribed to the sulfur compounds in the feed presumably blocking of the active sites of the catalysts, especially in case of PtPd/SiO₂-Al₂O₃, because the partial pressure of produced H₂S increased less than the relative activity decreased.

e., It was stated that the hydrodesulphurization activity of the PtPd/USY catalyst was higher than that of the PtPd/SiO₂-Al₂O₃ catalyst using same feed and process conditions. Additionally, the decrease of the hydrodesulphurization activity of the former was lower than that of the latter with applying feed of higher sulphur content. Difference in the desulphurising activity and in the activity decrease of the investigated catalysts ascribed to the higher hydrogenation activity of the PtPd/USY catalyst resulting higher reaction rate of desulphurization of sterically hindered sulphur compounds those accumulated in the gas oil after the previous hydrotreating.

f., It was stated that among the investigated PtPd/support catalysts the PtPd/USY provided the highest hydrodearomatization and hydrodesulphurization activities and sulfur tolerance. On the base of the experimental results it was determined that the PtPd/USY can be advantageously applied in the second step of deep hydrodesulphurizing and hydrodearomatizing processes implemented in two steps.

IV. INDUSTRIAL APPLICATION OF THE RESULTS

On the base of the experimental results of investigation of the one step heteroatom and aromatic contents reduction of gas oils having high sulphur content the process conditions resulting products of sulphur content lower than 50 mg/kg (requirement of valid product standard for diesel fuel) were determined. It was stated that on introducing the Russian heavy gas oil product of sulphur content below 50 mg/kg can not be obtained on the investigated NiMo/Al₂O₃ catalyst. Accordingly, the desulphurization of this feed in two steps process is suggested. Regarding to the reduction of aromatics of gas oils it was determined that the advantageous process conditions of deep hydrodesulphurization and hydrodearomatization did not coincide, consequently for reducing the aromatic content in significant level the application of two steps hydrotreating process is inevitable.

Results of the estimation of exhaust gas emissions confirmed the advantageous effect of desulphurization and aromatic content reduction of the gas oils. The hydrocarbon and especially the particulate matter emissions can be decreased with the application of gas oils of low sulphur and aromatic content. While the carbon monoxide and nitrogen oxides emissions practically do not change.

V. LIST OF PUBLICATIONS

Journal papers and chapter of books

- 1) **Varga Zoltán**, Hancsók Jenő, Kovács Ferenc: „Production of Environmentally Friendly Diesel Fuels”, Hungarian Journal of Industrial Chemistry, Vol. 2, pp. 48-52, 2000.
- 2) **Varga Zoltán**, Hancsók Jenő, Gergely János, Perger József: “Investigation of the Two Step Hydrogenation of Middle Distillates”, Petroleum and Coal, 42(3-4), 176-180, 2000.
- 3) Hancsók Jenő, **Varga Zoltán**, Szirmai László: „Advantageous and Disadvantageous Properties of Diesel Fuels of Low Sulphur and Reduced Aromatic Content”, Hungarian Journal of Industrial Chemistry, 29 2001 57-60.
- 4) **Varga Z.**, Hancsók J., G.Tolvaj, W.Horvath, D.Kallo: „Hydrodearomatization, Hdrodesulfurization and Hydrodenitrogenation of Gas Oils in One Step on Pt, Pd/H-USY”, Aiello, R., Giordano, G., Testa, F. (editors): „Impact of Zeolites and other Porous Materials on the New Technologies at the Beginning of the New Millennium”, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 142, 2002, Elsevier Science B.V., Amsterdam (The Netherlands), 587-594, ISBN 0-444-51174-1
- 5) **Varga Zoltán**, Hancsók Jenő, Krutek Tímea: „Kis heteroatom-tartalmú dízelgázolajok előállítása I. Kénmentesítés”, MOL Szakmai Tudományos Közlemények, (1) 2002 81-98.
- 6) Hancsók J., **Varga .Z.**: „Investigation of the production of gas oil of low aromatic content” Hungarian Journal of Industrial Chemistry, 2002 (3) 177-180.
- 7) **Varga Zoltán**, Hancsók Jenő, Molnár István: „Kis heteroatom-tartalmú dízelgázolajok előállítása II. Nitrogénmentesítés”, MOL Szakmai Tudományos Közlemények, (1), 2003 27-37.
- 8) **Varga Z.**, Hancsók J.: „Deep Hydrodesulphurisation of Gas Oils”, Petroleum and Coal, 45(3-4) 2003 147-153.
- 9) **Varga Zoltán**, Hancsók Jenő: „Gázolajok alternatív kénmentesítési eljárásai”, MOL Szakmai Tudományos Közlemények, (2) 2004 82-99.
- 10) **Z. Varga**, J. Hancsók, G. Nagy: “Investigation of the deep hydrodesulphurization of gas oil fractions”, Hungarian Journal of Industrial Chemistry, 31(1-2) 2003 37-45. (the issue published in 2005)

- 11) **Zoltán Varga**, Jenő Hancsók, Dénes Kalló, Árpád Stumpf: „Investigation of the HDS kinetics of dibenzothiophene and its derivatives in real gas oil”, Reaction Kinetics and Catalysis Letters (sent in publication).

Conference papers

- 1) **Varga Zoltán**, Hancsók Jenő, Gergely János, Perger József: „Investigation of the Production of Gas Oil of Low Aromatic Content”, In Proceedings of Interfaces’99 Conference, Sopron, September 8-10, **1999**, 69-74.
- 2) Hancsók Jenő, **Varga Zoltán**, Gergely János, Perger József: „Investigation of the Two Step Hydrogenation of Middle Distillates”, In Proceedings of 39th International Petroleum Conference, Pozsony, September 20-23, **1999**, F1.-1 - F1.-10.
- 3) Hancsók Jenő, **Varga Zoltán**, Szirmai László: „Advantageous and Disadvantageous Properties of Diesel Fuels of Low Sulphur and Reduced Aromatic Content”, In Proceedings of 7th International Conference on Tribology, Budapest, September 4 – 5, **2000**, 371-374.
- 4) **Varga Zoltán**, Hancsók Jenő, Szirmai László: „A kis kéntartalmú dízelgázolajok alkalmazástechnikai előnyei és hátrányai”, Műszaki Kémiai Napok 2000, Konferencia kiadvány, 173, **2000**. (ISBN 963 00 2831 X)
- 5) **Varga Zoltán**, Hancsók Jenő, Szirmai László: „The Advantageous and Disadvantageous Effects of the Application of Diesel Fuels with Low Sulphur and Reduced Aromatic Content”, In Proceedings of 2nd World Tribology Congress, Bécs, September 3-7, **2001**, Paper No. 394 (pp. 1-4), published by The Austrian Tribology Society, ISBN 3-901657-09-06. (CD-ROM)
- 6) **Varga Zoltán**, Hancsók Jenő, Tolvaj Gábor: „Investigation of the Deep Hydrodesulfurization of Gas Oil Fractions”, In Proceedings of 40th International Petroleum Conference, Pozsony, September 17–19, **2001**, pp. 1-11., ISSN 1335-888X. (CD-ROM)
- 7) **Varga Zoltán**, Hancsók Jenő: „Csökkentett aromástartalmú gázolajpárlatok előállításának vizsgálata”, Műszaki Kémiai Napok 2001, Konferencia kiadvány, 51-56., **2001**. (ISBN 963 00 6467 7)
- 8) **Varga Zoltán**, Hancsók Jenő: „Investigation of Hydrodesulphurization, Hydrodenitrogenation and Aromatic Content Reduction of Gas Oil Fractions on Noble Metal/Zeolite Catalyst”, In Proceedings of 5th International Symposium Motor Fuels **2002** Conference, Vyhne, 2002, pp. 1-14. ISBN 80-968011-3-9
- 9) **Z. Varga**, J. Hancsók, F. Kovács, L. Szirmai: “Lubricity Properties of Low Sulfur Diesel Fuels – Problems and Solutions”, In Proceedings of VIIIth International Symposium Intertribo **2002**, Stara Lesna, 2002, pp. 131-134, ISBN 80-233-0476-3
- 10) **Varga Z.**, Hancsók J., Molnár I., Horváth I., Tolvaj G., Resofszki G.: „Deep Hydrodesulfurisation of Gas Oils”, In Proceedings of Interfaces 2002 Conference, Budapest, September 19-20, **2002**., pp. 159-165.

- 11) **Varga Zoltán**, Hancsók Jenő: „Gázolajpárlatok mély heteroatommentesítésének vizsgálata Co-Mo/Al₂O₃ katalizátoron”, Műszaki Kémiai Napok`02 Konferencia kiadvány, **2002**, 383-388. ISBN 963 7172 95 5
- 12) **Zoltán Varga**, Jenő Hancsók: “Investigation of the Deep Hydrodesulphurization of Gas Oil Fraction”, In Proceedings of 41st International Petroleum Conference, Bratislava, October 6-8, **2003**, pp. 1-14, CD-ROM, ISBN 80-968981-6-7.
- 13) **Varga Z.**, Hancsók J., Molnár I., Wáhlne Horváth Ilona: „Nehézgázolajpárlat mély heteroatommentesítésének vizsgálata”, Műszaki Kémiai Napok`03 Konferencia kiadvány, **2003**, 424-430. ISBN 963 7172 99 8
- 14) Gábor Nagy, Jenő Hancsók, **Zoltán Varga**: “Investigation of the Hydrodearomatization of a Gasoil Fraction, In Proceedings of 6th International Symposium Motor Fuels 2004 Conference, Vyhne, June 14-17, **2004**, MF-2215, pp. 1-15. ISBN 80-968011-3-9
- 15) **Varga Zoltán**, Hancsók Jenő, Nagy Gábor, Stumpf Árpád: „Gázolajpárlatokban lévő heterociklusos kénvegyületek átalakulásának vizsgálata a mély heteroatommentesítés körülményei között”, Műszaki Kémiai Napok`04 Konferencia kiadvány, **2004**, 277-281, ISBN 963 9495 37 9
- 16) Nagy G., Hancsók J., **Varga Z.**: „Vízgőzös pirolízis gázolaj alapanyagának minőségjavítása”, Műszaki Kémiai Napok`04 Konferencia kiadvány, **2004**, 272-276, ISBN 963 9495 37 9
- 17) G. Nagy, J. Hancsók, **Z. Varga**: “Investigation of the Reduction in Diesel Fuels”, In Proceedings of 5th International Colloquium FUEL 2005, Bartz W.J. ed., Technische Akademie Esslingen, January 12-13, **2005**, 385-392, ISBN 3-924813-59-0
- 18) **Varga Zoltán**, Hancsók Jenő, Kalló Dénes, Stumpf Árpád: „Gázolajpárlatok kénvegyület-összetétele és a kéntelenítés kinetikai paraméterei közti összefüggés vizsgálata”, Műszaki Kémiai Napok`05 Konferencia kiadvány, **2005**, 272-275, ISBN 963 9495 71 9
- 19) **Nagy G., Hancsók J., Varga Z.**: „Középpárlatok aromástartalom-csökkentésének vizsgálata motorhajtóanyag és vízgőzös pirolízis alapanyag előállítása céljából”, Műszaki Kémiai Napok`05 Konferencia kiadvány, **2005**, 262-266, ISBN 963 9495 71 9
- 20) **Z. Varga**, J. Hancsók, G. Nagy, D. Kalló: „Hydrotreating of gasoils on bimetallic catalysts: effect of the composition of the feeds”, 3rd International FEZA Conference, Prága, August 23-26, **2005**. (accepted for publication)
- 21) **Z. Varga**, J. Hancsók, G. Nagy, Á. Stumpf, D. Kalló: „Investigation of hydrotreating of gas oil fractions of different crude oils”, 7th World Congress of Chemical Engineering, Glasgow, July 10-14, **2005**. (accepted for publication)