

T 43524 OTKA
Zárójelentés
2003-2006

Az egyre szigorodó környezetvédelmi előírások a gépjárművek káros emissziójának egyre alacsonyabb határértékeit szabják meg, melyeket a motorhajtóanyagok minőségjavításával, megfelelő kipufogókatalizátor-rendszerek alkalmazásával lehet elérni. Mindez azt jelenti, hogy a motorbenzinek oktánszámát növelni kell az aromástartalom, első sorban a benzoltartalom csökkentése mellett. Diesel-gázolajoknál pedig ugyancsak cél az aromástartalomnak, legfőképp a több-gyűrűs aromások tartalmának csökkentése a koromképződés visszaszorítása céljából valamint a cetánszám növelése érdekében, továbbá a nitrogéntartalmú vegyületek eltávolítása az NO_x -képződés csökkentése végett. Mindkét üzemanyagnál alapvetően fontos a kéntartalom rendkívül nagy mérvű csökkentése, ami az EU előírások szerint 2009-re maximum 50 ppm, de bizonyos területeken mindössze 10 ppm lehet, míg az összes aromástartalom csökkentésére vonatkozóan egyelőre csak ajánlások vannak. A kéntartalmaknak ezt a nagy arányú csökkentését nem az SO_x -emisszió indokolja, hanem az, hogy a hordozós nemesfém-kipufogókatalizátorok dezaktiválódását elkerüljük ezáltal.

Motorbenzinek, gázolajok kéntelenítésére ugyan számos eljárás ismert, mégis a heterogén katalitikus megoldások a legelterjedtebbek, minthogy jól illeszkednek a meglévő finomítói technológiákhoz. Kutatásainkat éppen ezért ebben az irányban folytattuk. Annál is inkább ez ígérkezett a leginkább célravezetőnek, mivel várható volt, hogy a kéntelenítéssel egyidejűen a nitrogénvegyületek denitrifikálása, az oxigéntartalmú vegyületek oxigénmentesítése, tehát a heteroatomok eltávolítása is végbe megy és a nem-kívánt aromások hidrogénezése, a dezaromatizálódás is lejátszódik.

Jelen összefoglalásban ismertetett heterogén katalitikus kísérleteinket stabilis aktivitású katalizátorokon, nagynyomású, visszakeveredés nélküli átáramoltatásos csőreaktorban végeztük stacionárius körülmények között.

Motorbenzinek minőségjavítása

A könnyű frakcióknak így a motorbenzineknek alacsony kéntartalma a könnyen hidrodesszulfurálható tioalkoholoktól és tioéterektől származik. A nehézségek akkor jelentkeznek, amikor mintegy 35-45 %-ban krakkbenzint kevernek hozzá. Ilyenkor ui. a krakkolás alapanyagául szolgáló gázolajban levő és nehezen eltávolítható benzotiofének is jelen vannak olyannyira, hogy a keverékbenzin kéntartalmának akár 90 %-át is ezek tehetik ki.

Vizsgálataink először arra a könnyű, hexánnal bezárólagos frakcióra terjedtek ki, mely ma már nem jön számításba a dehidrociklizálásnál (a reformálásnál), ahol a benzolképződést 1 % alatt kell tartani. Kialakult gyakorlat szerint ennek a n-hexánban dús frakciónak a kéntelenítését (a hidrodesszulfurálását) és az izomerizálását két külön lépésben, más-más katalizátoron valósítják meg, a frakcióban levő 3-5 % benzol telítésére pedig nem törekszenek. Előkísérleteink eredményei biztatóak voltak abban a tekintetben, hogy alkalmas körülmények között e frakció kénmentesítésével egyidejűen az izomerizáció is lejátszható a benne levő, maximum 5 % benzol pedig telíthető bizonyos fokú hidrokrakkolás mellett, ami természetesen nem kívánatos mellékreakció. Arra törekedtünk, hogy minél alacsonyabb hőmérsékleten, lehetőleg 300° C alatt játszassuk le a reakciókat, ami kedvező termodinamikai egyensúlyi feltételeket biztosít az izomerizációhoz. A kívánt átalakulásokat számba véve, választásunk bifunkciós katalizátorokra esett. Ezekben belül a zeolit-hordozós nemesfém-tartalmú kontaktok bizonyultak a legígéretesebbeknek. Közülük először a megfelelő mértékben dealuminált (Si/Al = 20,5 - 22,4) H-mordenitet találtuk a leginkább alkalmasnak, melyen a Pt-tartalmat 0,3 - 0,8 s% között változtattuk.

Ipari n-hexán-frakcióban, mely 2 % C₆-izomert tartalmazott néhány tized % pentán mellett, a benzol koncentrációját 0 - 5 % között, a C₂H₅SH-ként és C₃H₇SH-ként bevitt kéntartalmat 1 - 85 ppm között változtattuk. Az így előállított mintákkal vizsgáltuk 0,3 - 0,8 % Pt-tartalmú H-mordeniten az egyidejűen végbe menő hexán-izomerizációt, benzoltelítést és kéntartalom csökkenést hidrogén jelenlétében 25 - 40 bar összes nyomáson 1:1 - 2:1 H₂/CH arány mellett különböző térsébségeknél. Hogy az egyes összetevők a különböző reakciók lejátszódását miképp befolyásolják a finomító hidrogénezés során, megvizsgáltuk az átalakulások mértékét úgy, hogy egyszerre csak a kéntartalmat, a benzoltartalmat ill. a katalizátor Pt-tartalmát változtattuk egyébként azonos körülmények (hőmérséklet, nyomás, térsébség) mellett. Az összetételeket így változtatva, megállapítottuk, hogy a hexán-izomerizációra nézve legnagyobb a katalitikus aktivitás 0,4 % Pt-tartalomnál, míg a hidrodesszulfurálás arányosan nő és a hidrokrakkolás arányosan csökken a 0,3 - 0,8 % Pt-tartalommal. Mindez egybevág azzal, hogy a hidroizomerizációnál a savas és fémes centrumoknak van egy optimális aránya, a hidrodesszulfurálás pedig döntően a Pt-án megy végbe, míg a hidrokrakkolásnál a savas és fémes centrumok kedvező aránya valószínűleg alacsonyabb Pt-tartalomnál van. A kénvegyületek inhibeálják a hidrokrakkolást és a hidroizomerizációt, ami még a nagy átalakulások tartományában is észlelhető, ahol a konverziós izoterma (az átalakulás a téridő [= kontakt idő] függvényében) már ellaposodik. Ehhez hasonló a benzol inhibeáló hatása mind az hidroizomerizációra, mind a hidrokrakkolásra sőt a hidrodesszulfurálásra is, ami erős adszorpciójával hozható összefüggésbe. Az inhibeálások különösen jól detektálhatók a 2,2-dimetil-bután képződésének csökkenésével, ami lassú, másodlagos izomerizációs lépésben keletkezik. Így kimutatható volt, hogy a benzol fajlagos (egységnyi tömegére vonatkoztatott) inhibeáló hatása koncentrációjának növelésével csökken az elegyadszorpciós egyensúlyi magoszlásokkal egyezésben. Bizonyos fokig hasonló a kénvegyületek és a benzol inhibeáló hatása a hidrokrakkolásra: mindkettő inhibeáló hatása koncentrációjukkal exponenciálisan csökken, a maradék aktivitási határérték pedig annál nagyobb, minél magasabb a hőmérséklet. Ez utóbbi részletesebb elemzésére vizsgálataink már nem terjedtek ki.

A benzol közel teljes telítése mellett sem a kénvegyületek inhibeáló hatására, sem a katalizátor Pt-tartalmának hatására nem lehetett következtetni. Végeredményben 0,4 s% Pt-tartalmú részben dealuminált H-mordeniten 260° C-on 20 bar H₂, 10 bar szénhidrogén nyomás mellett 1,5 h⁻¹ folyadék-térsébségnél a frakció 85 ppm kéntartalma 7 ppm-re, a benzoltartalma 3 - 5 %-ról gyakorlatilag 0 %-ra csökkent. A hidrokrakkolás ezalatt csupán 3 s% folyadékvesztést okozott és az izomerizációs átalakulások a termodinamikai egyensúlyt 65 - 95 %-ig közelítették meg, aminek eredményeképp a n-hexán frakció oktánszáma 33 egységgel lett nagyobb.

További vizsgálatainknál a fluid katalitikus krakkolásból származó un. FCC-benzin finomító hidrogénezésével foglalkoztunk, hogy a magas, esetenként 300 ppm fölötti kéntartalmat és a nagyságrendileg hasonló nitrogéntartalmat 10 ppm-re csökkentjük a lehető legkisebb oktánszám-vesztés mellett.

A nagyobb aktivitás céljából USY-zeolitra vitt Pt- és Pd-tartalmú katalizátort használtunk. A két nemesfém atomarányát 1/3 - 12/1 között változtattuk és a hordozóra kationos komplexeik formájában 0,6 s% mennyiségben vittük fel. A legnagyobb aktivitást 0,45 s% Pd- és 0,15 s% Pt-tartalomnál kaptuk. További kísérleteinknél ezt a katalizátort használtuk.

Az FCC-benzinek kéntartalma nehéz frakciójukban koncentrálódik. Az előkéntelenített gázolaj krakkolásából származó FCC-benzin 19 ppm kenet tartalmazott. 40 %-nyi könnyű frakciójában a kén 3 ppm, míg a 60 %-nyi nehéz frakciójában 30 ppm. Hidrodesszulfurálási és hidrodennitrogénezési vizsgálatainkat a nehéz frakcióval végeztük. A hidrogénező finomításkor - a körülményektől függően - a kéntartalmat 11 - 2 ppm-ig, a

nitrogéntartalmat (ami az eredeti FCC-benzinben 18 ppm, a könnyű frakcióban < 1 ppm, a nehéz frakcióban 28 ppm) < 1 ppm-ig lehetett csökkenteni, miközben az i-paraffintartalom - a körülmények szigorításától függően - 18,1 s%-ról 19,4 - 27,7 s%-ra nőtt és az 55 s% aromás tartalom 29 - 24 s%-ra csökkent. A hidrokrakkolásból származó folyadék-vesztés 0,5 - 1 s%-ot tett ki. A kezeltlen könnyű és a kezelt nehéz frakció egyesítésével 10 ppm-nél kisebb kéntartalmú benzint kaphatunk és az eredeti FCC-benzin 91-es oktánszáma mindössze 0,2 - 2 egységgel lett kisebb a dezaromatizálás ellenére az izomerizálás miatt.

Összehasonlító vizsgálatokat végeztünk az általunk korábban kifejlesztett Pt,Pd/H-USY- és konvencionális Co,Mo/Al₂O₃-katalizátoron egy olyan FCC-benzinnel, melynek eredeti 66 ppm kéntartalmát benzotiofén hozzákeverésével 196 ppm-re növeltük. Mindkét katalizátoron hasonló volt a kéneltávolítás lefutása, de míg az előbbin teljes volt a denitrifikáció, az utóbbin maradt 5 - 10 ppm-nyi nitrogén az eredeti 18 ppm-ből. A nagyobb denitrifikáló aktivitás a savas zeolit-hordozón a nitrogénbázisok erősebb megkötődésének tulajdonítható. A konvencionális katalizátoron azonban jóval nagyobb mértékű volt az olefinek telítése és ezt kéntartalom sem csökkentette, addig a mi katalizátorunkon az olefintelítés mértéke jóval kisebb volt: 10 ppm-ig menő kéntelenítésnél a kiindulási 66 ppm kéntartalom mellett Co,Mo/Al₂O₃-on 85 %, míg Pt,Pd/H-USY-on csak 35 %; 196 ppm-nél pedig ugyanezek az értékek 96 %-ot ill. 45 %-ot tettek ki. Ennek a különbségnek azért van jelentősége, mert az olefinek oktánszáma 30 -50 egységgel nagyobb mint a megfelelő paraffinoké, s így mintegy 3 egységgel nagyobb oktánszám-csökkenéssel kell számolnunk - azonos kéntelenítés mellett - konvencionális kéntelenítő kontakton, nem is szólva az ezzel járó jóval magasabb hidrogénfogyasztásról.

A frakcióban az egyedi olefinek átalakulását nyomon követve Pt,Pd/H-USY-on megállapíthatjuk, hogy - a gázolaj szénhidrogén-közegében - (1) a kettőskötés α -helyzetből β -ba tolódik és (2) a β -olefin hidrogéneződik, de (3) cisz-preferencia nem egyértelműsíthető. Ami pedig a hidrokrakkolást illeti, az csak 300° C felett válik jelentékennyé, de ekkor jóval nagyobb mértékben mint a Co,Mo/Al₂O₃-on.

Az FCC-benzinek finomító hidrogénezésekor Pt,Pd/H-USY-katalizátoron a hidrodeszulfurálás, az olefinek és az aromások telítése, a hidroizomerizáció, a hidrokrakkolás, vagyis minden H₂-aktiválást igénylő reakció nem nulla téridőnél indul, hanem később, és pedig annál később, minél alacsonyabb a hőmérséklet, minél nagyobb a kéntartalom (66 ill. 196 ppm). A jelenség okának magyarázatául az analitikai hibát, a tökéletlen temperálást, a hibásan mért betáplálási sebességet elvethetjük:

- Analitikai hiba oka lehetne, ha a kis koncentrációban megjelenő terméket nem, vagy csak pontatlanul mutatnánk ki; ez teljességgel kizárható, miután igen valószínűtlen, hogy mind a négy átalakulás termékére ilyen bizonytalanság egyformán álljon fenn.
- Tökéletlen temperálás azt jelentené, hogy a betáplálás nem éri el a katalizátorágy elején a reakció-hőmérsékletet ("hideg zóna" van az oszlop elején); az ágy hossza mentén mért hőmérséklet-eloszlás viszont egyenletesnek bizonyult, valamint a magasabb reakció-hőmérsékleteknél ez a kezdeti "hideg" szakasz egyre hosszabb és nem egyre rövidebb kellene legyen - ez a lehetőség tehát kizárható.
- A betáplálási sebesség-mérés úgy lenne hibás, ha nagy betáplálási sebességeknél (kis téridőknél) kisebb lenne a mért betáplálási sebesség mint a valódi; ha ez így lenne, miért lenne a mért betáplálási sebesség egyre kisebb a hőmérséklet csökkenésével; ilyen hiba az alkalmazott kísérleti technikánál (bürettában mérve a betáplált folyadék fogyását) nem fordulhat elő.

Ugyancsak kizárhatjuk a hidrogén aktiválásának időigényét, hogy ti. hidrogénezési reakciók akkor indulnak csak be, mikor az aktivált hidrogén (pl. H[•]) egy bizonyos koncentráció szintet már elért. Ugyancsak kizárható, hogy a vizsgált ipari alapanyagban valamilyen komponens megkötődése okozná a reakció késleltetését, mert ez fáradáshoz vezetne, ami pedig nem

figyelhető meg. Valószínű, hogy vagy egy vegyület kötődik meg a katalizátoron és deszorbeálódó terméké alakul, vagy egy igen reaktív vegyület minden generált aktív hidrogén elfogyaszt, míg át nem alakul. - A jelenség okainak felderítése folyamatban van.

A korszerű tendenciáknak megfelelően vizsgálatainkat kiterjesztettük a C₅ - C₆ paraffin-frakció alacsony hőmérsékletű, 130 - 160° C-os izomerizációjára is, mely klórozott Al₂O₃-hordozós Pt-án megy végbe. A katalizátor 5 - 10 s%-ig történő klórozásával és utókezelésével sikerült a frakcióban levő néhány % benzol telítése mellett az izomerizáció hatékonyságát úgy megnövelni, hogy a termék oktánszáma 2 - 4 egységgel magasabb a hozama pedig 3 - 7 %-kal nagyobb lett mint a szokásos, közepes hőmérsékletű (230 - 270° C-os) eljárásoknál (összes nyomás 10 - 15 bar, hidrogén/szénhidrogén-mólarány 1/1, folyadék-térsebesség 1,0 - 3,0 h⁻¹).

Gázolajok minőségjavítása

Gázolajok hidrogénező finomításának vizsgálatakor a következő alapanyagokból indultunk ki (zárójelben jelük és kéntartalmuk): magyar könnyű- (*mk*, 600 ppm), orosz könnyű- (*ok*, 1800 ppm), magyar nehéz- (*mn*, 5100 ppm), orosz nehéz- (*on*, 9300 ppm) gázolaj. Az előkísérletek alapján a hidrodesszulfurálást a következő körülmények között végeztük: hőmérséklet 300 - 360° C, nyomás 40 - 60 bar, betáplálás 400 Nm³ H₂/m³ gázolaj, foladék-térsebesség 1 - 2 h⁻¹, katalizátor foszforral promoteált Ni,Mo/Al₂O₃. A reakció-körülmények alkalmas megválasztásával mind a négy gázolajpárlat kéntartalmát a megkívánt 50 ppm alá lehetett csökkenteni.

Míthogy azonban a végső cél az ennél is kisebb kéntartalom (10 ppm), ezért az 50 ppm-ig kéntelenített gázolajok további kéntelenítését részletesebben tanulmányoztuk. Meghatároztuk ebben a tartományban a kéntelenítés fenomenológikus kinetikáját (konzisztens dimenziókban: $r = k c_s^n$, ahol r : a kéntelenítés sebessége; k : a sebességi állandó; c_s : a kéntartalom; n : a rendűség): az aktuális kéntartalomra vonatkozó rendűséget és a látszólagos aktiválási energiát az egyes gázolajoknál. A legnagyobb a rendűség (1,9) és az aktiválási energia (163 kJ/mól) az *on*-nél, míg ugyanezek *mk*-nál 1,15-nek és 52 kJ/mólnak adódtak. A rendűségek a reakcióhőmérséklettel nem változnak, ami a termékgtátlást kizárja. A kéntelenítés sebességének függése a maradék kéntartalomtól *mn*-nél és *ok*-nál azonos lefutású, míg *on*-nél jóval kisebbek a sebességek ugyanazonoknál a kéntartalmaknál. Ez azt jelenti, hogy *on*-ben a nehezen kénteleníthető vegyületek adják a maradék kén egyre nagyobb hányadát, ezért lesz azután pl. 10 ppm S-tartalom mellett az *on*-nél negyed akkora a kéntelenítés sebessége mint *mn* ill. *ok* esetén.

Szemügyre vettük ezek után az egyes szóba jövő kénvegyületek kéntelenítési reakció-képességét. Megbizonyosodtunk arról, hogy egyes dialkil-dibenzotioféneket sztérikus okokból nem lehet közvetlenül kénteleníteni, hanem csak maghidrogénezésük után. A 2,6-dialkil-dibenzotiofénekekben a kénatom közvetlen kötődése a felületi fématomhoz az alkilcsoport miatt sztérikusán gátolt, így a molekula csak lapjával tud adszorbeálódni, aminek következtében először az egyik, majd a másik benzolgyűrű hidrogéneződik, s ezek után az alkilcsoportok sztérikus gátlása már nem érvényesül a hidrodesszulfurizáláskor. Emiatt lényeges, hogy a katalizátornak nagy legyen a hidrogénező aktivitása, még kén ill. kénhidrogén jelenlétében is, és a körülmények a kedvezzenek a maghidrogénezésnek (a hőmérséklet 300° C alatt legyen). Meghatároztuk a vizsgált gázolajokban az egyedi kénvegyületek jellemző képviselőinek mennyiségét. Kítűnt, hogy a benzotiofének/dibenzotiofének (BT/DBT) aránya ppm/ppm-ben *mk*-ban 86/14, *ok*-ban 82/18, *mn*-ben 59/42, *on*-ben 40/61. Az *on*-ben a kéntelenítési reaktivitás DBT > 4-metil-DBT > 4,6-dietil-DBT > 4,6-dimetil-DBT sorban csökken, ahogy ezeknek az egyedi kénvegyületeknek átalakulását leíró első rendű sebességi egyenletek sebességi állandóiból meghatározhattuk. Az aktiválási energiák pedig a fenti sorrendben rendre nőnek 80-tól 120 kJ/mól-ig.

A 4,6-dialkil-DBT-ek átalakulási sebessége 10 ppm kéntartalomnál közel megegyezik az *on* kéntelenítésének sebességével, jeléül annak, hogy a "makacs" kénvegyületek ebbe a típusba tartoznak. Eddig megmagyarázhatatlan módon a reakció rendősége monoton nő a gázolajok 4,6-dialkil-DBT-tartalmával, de az összes kéntartalommal semmiféle összefüggés nem ismerhető fel.

30 % körüli aromástartalmú, különböző mértékben előkéntelenített gázolajok hidrodeszulfurálását és egyidejű hidrodearomatizációját (indoklását l. a bevezető részben) vizsgáltuk 5 - 158 - 283 ppm kéntartalom mellett USY, SiO₂-Al₂O₃ és Al₂O₃-hordozóra néhány tized tömeg %-ban vitt Pt,Pd-katalizátoron. Megállapítottuk, hogy a kezdeti hidrodearomatizálási aktivitás 5 - 8 óra alatt egy stacionárius szintig csökken, ami - azonos kéntartalmú betáplálás esetén - legmagasabb az USY-, kisebb a SiO₂-Al₂O₃- és legkisebb az Al₂O₃-hordozó esetén. Az aktivitások stacionárius szintje függ a betáplálás kéntartalmától, még hozzá részben reverzibilisen: a megnövelt kéntartalmat az eredetire csökkentve visszaáll az eredeti átalakulás. Mindemellett van egy csökkent aktivitási szint, melyhez képest az aktivitást az eredeti szintre nem lehet növelni még gyakorlatilag kénmentes betáplálás mellett sem. Ugyancsak USY-hordozós katalizátornak volt a legnagyobb a hidrodeszulfuráló aktivitása és legkisebb a kénérzékenysége (a hidrodearomatizáló aktivitás csökkenése). A hordozók eltérő hatása Brønsted savasságukkal hozható összefüggésbe: minél erősebb a hordozó savassága ("elektron-affinitása"), annál gyengébb a kén elektron-akceptoros megkötődése a hordozott fémen. Az USY-zeolithhordozós katalizátor nagyobb hidrodeszulfuráló aktivitását az is indokolhatja, hogy ezen a kénnel vicinális dialkil-DBT-ek izomerizációja, dezalkilezése is végbe mehet.

A gázolaj-kéntelenítéskor 60 - 80 %-os denitrifikáció is lejátszódik, valamint a többgyűrűs aromások legnagyobb része egygyűrűsökké, az egygyűrűsök mintegy fele nafténekké hidrogéneződik. Ezáltal csökken az NO_x-emisszió, és a koromképződés.

Az aromás telítést 40 - 55 %-ról 70 - 90 %-ra lehet növelni egy második, hidrodearomatizáló lépésben, aminek Pt,Pd/USY a megfelelő katalizátora. Kísérleteinket előkéntelenített *ok*, *mn* és *on* gázolajjal végeztük, melyek még néhány 10 ppm nitrogént tartalmaztak. Ezen a katalizátoron - egyébként azonos körülmények között - minél nagyobb volt a gázolaj kén- és nitrogéntartalma, annál kisebb mértékű volt a hidrokrakkolásból származó folyadékveszteség s egyben kisebb a hidrodearomatizálás mértéke is. A kén ui. a fémes centrumokat, a nitrogénvegyületek (nehéz gázolajok esetén főleg kinolin- v. akridin-származékok) pedig savas centrumokat blokkolják. Az összes aromás tartalmat a hőmérséklet emelésével, a hidrogénnyomástól függően, 340 - 360° C-ig lehetett csökkenteni a legkisebb téridőknél 25- ill. 35 %-ról 5- ill. 12 %-ra. A naftének azután 50 bar hidrogénnyomáson 320° C felett gyűrűfelszakadással paraffinokká hidrogéneződnek. Mindezek eredményeképp a cetánszám 5 -8 egységgel nagyobb lesz.

Kutatásaink legújabb iránya növényi olajokból teljes hidrogénezéssel és hidroizomerizációval a korszerű követelményeknek megfelelő biogázolajat előállítani (ez nem azonos a trigliceridek átészterezésével kapott zsírsav-metil-észterekkel, a "biodiesel"-l). A reakció Pt- ill. Ni-tartalmú zeolitokon (ZSM-22, BEA, USY, MCM-41) mérsékeltén erélyes körülmények között megy végbe.