

Radoslav Mićić

HIDRODESULFURIZACIJA

Novi Sad, 2011

Naziv monografije:
HIDRODESULFURIZACIJA

Autor:
dr Radislav D. Mičić

Recenzenti:
dr Erne Kiš
Redovni profesor Tehnološkog Fakulteta u Novom Sadu
u penziji

dr Gordana Bošković
redovan profesor Tehnološkog Fakulteta u Novom Sadu
dr Aleksandra Zarubica
docent Prirodno-Matematičkog Fakulteta u Nišu

Izdavač:
Tehnološki Fakultet, Univerzitet u Novom Sadu

Glavni i odgovorni urednik pojedinačnih izdanja:

dr Zoltan Zavargo
drkan Tehnološkog Fakulteta u Novom Sadu

Tehnička priprema i štampa:

Graph Style, Novi Sas

Tiraž:
300 primeraka

*Štampanje odobreno odlukom Nastavno-Naučnog veća fakulteta
020-2/56 od 21.10.2011. godine.*

CIP-каталогизација у публикацији
Библиотека Матице српске, Нови Сад
544.47

МИЋИЋ Радослав

Hidrodesulfurizacija / Radoslav Mičić. - Novi Sad :
Tehnološki fakultet, 2011 (Novi Sad : Graph Style). - 223
str. : ilustr. ; 24 cm

Tiraž 300.- Bibliografija.
ISBN 978-86-80995-98-4

a) Катализа
COBISS.SR-ID 268164359

Predgovor

Kada sam seo da pišem ovaj predgovor nisam znao od čega da krenem; Počeo sam sebi da postavljam osnovno pitanje: "Koji je smisao objavljivanja ove monografije?" Postoje na našem jeziku i na svim svetskim jezicima, autorski radovi koji se bave teorijskim osnovama katalize i u kojima se ovlaš pominju procesni aspekti pojedinih katalitičkih procesa. Sve ove knjige su sigurno stručnije i bolje napisane od moje, jer su ih pisali autori koji imaju višegodišnje naučno iskustvo. Tu leži i osnova problema većine tih knjiga. Retko koji od autora koji su ih napisali može da se pohvali praktičnim iskustvom, pa je krajnji rezultat neinventivno i nezanimljivo štivo koje je samo sebi smisao.

Za mene katalizator nije samo fiktivni pojam, čitav moj život je obeležen različitim praktičnim i teorijskim dodirima vezanim za katalitičke fenomene. Moj radni vek je obeležen svim ovim detaljima koje će čitalac naći na stranicama koje slede. Kada pišem o aktivaciji, pišem na osnovu svog iskustva, ja sam je radio. Kada pišem o deaktivaciji katalizatora, znam šta je ona, jer sam prateći promenu procesnih parametara, milion puta razmišljao o tome zašto je aktivnost manja od deklarisanje i da li je došlo do deaktivacije, ili je neki drugi problem u pitanju. Preko 35 mojih objavljenih radova, u uglednim svetskim časopisima, nikada nisu bili posledica želje da se ispuni forma, nego da se moje praktično iskustvo podeli još s nekim.

Da, postoji mnogo ljudi od kojih sam godinama učio, nikada nisam izgubio kontakt sa mojom katedrom za Fizičku hemiju i katalizu, na Tehnološkom fakultetu. Sa ovog aspekta mogu otvoreno da kažem, svi oni su obeležili moj život i zahvalan sam im na tome što su mi omogućili da se i sa naučnog aspekta bavim tako lepom i vrednom stvari.

Razmišljam koga da pomenem, a nikoga da ne zaboravim. Na prvom mestu mi je sigurno moj stari, dobri i nadasve pametni Profesor Erne Kiš. Toliko bih lepih stvari mogao da kažem o njemu, o njegovoj stručnosti i ljudskosti. Rekao bih samo jedno: "Blago studentima kojima je on bio profesor". Na drugom mestu, ako mesta postoje, je moj prijatelj i drugar, Profesor Goran Bošković. Bilo šta da kažem, neko može reći da sam pristrasan, pa zato neću ništa reći, osim jedne rečenice: Da nema njega, u ovo današnje smutno vreme, ne bi ni bilo katedre za katalizu na Novosadskom Tehnološkom fakultetu. Ništa nisam manje zahvalan ni mom mentoru i profesoru Radmili Marinković - Nedučin, sa čijom sam se stručnošću, analitičkim duhom uvek oduševljavao.

Zaista ne znam kome će ovo štivo biti namenjeno. Možda nekim studentima slobodnog duba, koji će hteti nešto da čitaju na čega ih niko ne tera, ili mladim inženjerima na početku radnog veka koji će hteti sa mnom da podele

moje iskustvo i da im sve ovo bude osnova za ulazak u suštinu nekih fenomena sa kojima će se sretati u svojoj radnoj praksi.

Možda će se sa ovom monografijom susresti i ljudi sa bogatim naučnim ili praktičnim iskustvom; ako mi ne zamere na nekim nedoslednostima i pronadū bar delić nečega sa čime se nisu sretali, učiniće me beskrajno srećnim.

Kada se sve ovo napiše, može se izvući zaključak zašto ovo štivo i postoji i zašto sam osećao obavezu da napišem nešto što na ovom jeziku ne postoji.

Nadam se poštovani čitaooe da ti otvaram vrata, da uđeš u jedan predivan svet u kome se prepliću, mašta, tehnika i suština.

I, da ne zaboravim, ova monografija je urađena u okviru projekta R. Srbije 01-172059.

Spoštovanjem dr. Radoslav Mićić

Sadržaj

UVOD

1. Opšti deo

- 1.1. Procesi hidroobrade definicije i podela.....
- 1.2. Istorijski aspekti procesa za hidroobradu.....
- 1.3. Procesi za hidrotretiranje.....
- 1.4. Pozicioniranje procesa za hidroobradu u standardnoj rafinerijskoj šemi, Tipovi industrijskih procesa za hidrotretiranje
- 1.5. Shema tipičnog HDS procesa
- 1.6. Podela procesa za hidrotretiranje po osnovu sirovine
- 1.6.1. Benzin iz atmosferske destilacije: Sirovina za katalitički reforming.....
- 1.6.2. Kerozin iz atmosferske destilacije
- 1.6.3. Dizel i teža ulja dobijena desilacijom (Hevier Oil)
- 1.6.4. Mešavina benzina iz atmosferske destilacije i benzina sa postrojenja za krekovanje
- 1.6.5. Krekovani benzin (FCC, Termički kreking, Koker, Visbreking)
- 1.6.6. Teža krekovana sirovina
- 1.6.7. Sirovina koja sadrži diolefine
- 1.6.8. Obrada VGO, CGO, i VBGO, kao priprema sirovine za FCC
- 1.6.9. Sirovina za FCC.....
- 1.7. Rezime
- 1.8. Literatura

HEMIZAM, KINETIKA I PROCESNE PROMENLJIVE

2. Hemizam procesa hidroobrade

- 2.1. Reakcije u procesu hidroobrade
- 2.2. Najvažnije reakcije u procesu hidroobrade.....
- 2.3. Podela procesa hidroobrade na osnovu najvažnije reakcije.....
 - 2.3.1. Reakcije u procesima hidrodeshulfurizacije (HDS).....

2.3.1.1. Tipovi sumpornih jedinjenja u sirovinama i osnovne reakcije	
2.3.1.2. Kinetika procesa uklanjanja sumpornih jedinjenja	
2.3.2. Reakcije u procesima denitrifikacije (HDN)	
2.3.2.1. Tipovi azotnih jedinjenja u sirovinama	
2.3.2.2. Kinetika procesa uklanjanja azotnih jedinjenja	
2.4. Procesne promenljive postupka hidrotretiranja, hidrodesulfurizacija	
2.4.1. Temperatura	
2.4.2. Pritisak	
2.4.3. Prostorna brzina (LSHV)	
2.4.4. Kvalitet napojne sirovine	
2.4.5. Odnos H_2/CH	
2.4.6. Sadržaj vodonika	
2.5. Rezime	
2.6. Literatura	

KATALIZATORI ZA HIDROTRETIRANJE

3. Uvod	
3.1. Uslovi koje treba da ispuni svaki dobar katalizator	
3.2. Katalizatori za HDS	
3.2.1. Tipovi katalizatora	
3.2.1.1. Konvencionalni katalizatori za HDS	
3.2.1.2. Savremeni katalizatori za HDS	
3.3. Struktura HDS katalizatora	
3.3.1. Zaključna razmatranja vezana za strukturu katalizatora za HDS	
3.4. Modelni sistemi aktivnih centara i uloga promotora	
3.4.1. Aktivni centri katalizatora za HDS	
3.4.2. Uloga promotora	
3.4.3. Nosač katalizatora	
3.5. Sintaza katalizatora za hidrodesulfurizaciju	
3.5.1. Hemijska priprema	
Taloženje	
Impregnacija	
Postupak dobijanja i priprema nosača aktivnog Al_2O_3	

Impregnacija predhodno termiranog nosača aktivnog Al_2O_3	
Postupak impregnacije u dva stepena	
Simultano deponovanje Co (ili Ni) sa molibdatima	
Sinteza sol-gel metodom	
Mehaničko mešanje	
Topljenje	
3.5.2. Naknadna obrada katalizatora	
Termički tretman.....	
Oblikovanje katalizatora	
Tipični industrijski katalizatori za HDS	
3.6. Rezime	
3.7. Literatura	

AKTIVACIJA I DEAKTIVACIJA

<i>4. Aktivacija i deaktivacija katalizatora za hidrotretiranje.....</i>	
4.1. Aktivacija katalizatora sulfidovanjem.....	
4.1.1. Sulfidovanje oksidovanih prekursora	
4.1.2. Uticaj različitih parametara tokom procesa aktivacije na aktivnost katalizatora	
Uticaj postupka sulfidovanja katalizatora na njegovu aktivnost.....	
Uticaj korišćenja različitih organosulfidnih jedinjenja za sulfidovanje katalizatora na njegovu aktivnost.....	
Uticaj parcijalnog pritiska H_2S -a na aktivnost i selektivnost $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, i $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatora.	
Uticaj ex-situ i in-situ aktivacije na aktivnost katalizatora	
Uticaj povišenog pritiska na sulfidovanje $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatora	
4.2. Deaktivacija HDS katalizatora	
4.2.1. Pojam i podela procesa deaktivacije heterogenih katalizatora	
4.2.2. Trovanje katalizatora	
Tipovi i kinetika trovanja katalizatora	
Deaktivacija koksom.....	
Izvor koksa na katalizatoru	
Mehanizam formiranja koksa	
Efekat difuznih ograničenja.....	
Trovanje azotnim jedinjenjima	

Trovanje vodom.....	
Deaktivacija deponovanjem metala	
4.2.3. Starenje katalizatora	
4.3. Rezime	
4.4. Literatura	

INDUSTRIJSKI REAKTORI

5. Reaktori za HDS	
5.1. Reaktori za HDS sa nepokretnim slojem katalizatora	
5.1.1. Jednačina za brzinu procesa	
5.1.1.1. Difuzija kroz gasni film.....	
5.1.1.2. Difuzija u pore čestica	
5.1.1.3. Hemijske reakcije na graničnim površinama (otpor površinskoj reakciji)	
5.1.2. Pojednostavljena kinetika za industrijske napojne smeše	
5.1.3. Otpor difuziji proizvoda reakcije unutar pora i otpor difuziji proizvoda kroz gasni film	
5.1.4. Povezivanje izraza za brzinu	
5.1.5. Završna kinetička razmatranja.....	
5.2. Dizajn i rad reaktora za hidrotretiranje.....	
5.2.1. Podela reaktora za HDS	
5.2.2. Dizajn i konstrukcija reaktora za hidrotretiranje	
Delovi reaktora	
Dimenzije reaktora	
5.3. Rezime.....	
5.4. Literatura	

KOMERCIJALNE TEHNOLOGIJE ZA HIDROTRETIRANJE

6. Tehnologije za hidroobradu.....	
6.1. Tehnologije za obradu benzina	
6.1.1. NHT, ISAL (UOP).....	
6.1.2. FCC Gasoline Desulfurization Technology - GT-BTX Plus SM	

6.1.3. CD TECH Hydrotreating.....	
6.1.4. Gasoline desulfurization, ultra-deep (Prime-G+ Process).....	154
6.2. Tehnologije za obradu dizela i srednjih destilata	
6.2.1. Hydrotreating, diesel (Prime D, IFP)	
6.2.2. Hydrotreating-HDHDC, HDAr, Catalytic dewaxing	
6.2.3. Hydrotriting-HDAr	
6.2.4. Hydrotriting Catalytic dewaxing.....	
6.2.5. Hydrotreating (UOP)	
6.2.6. Hydrotreating SynHDS	
6.2.7. Hydrotreating (Topsøe).....	
6.2.8. Hidrodearomatizacija (Topsøe).....	
6.3. Tehnologije za hidrotriting ostatka.....	
6.3.1. RCD Unionfining process (UOP).....	
6.3.2. RDS/VRDS/OCR/UFR (Chevron Lummus Global*)	
6.4. Literatura	

HIDROKREKOVANJE

7. <i>Procesi za hidrokrekovanje</i>	
7.1. Opis procesa za hidrokrekovanje	
7.2. Mehanizam hidrokrekovanja.....	
7.3. Katalizatori za hidrokrekovanje	
7.4. Izbor katalizatora za hidrokrekovanje	
7.5. Nosači katalizatora za hidrokrekovanje.....	
7.6. Termodinamika procesa hidrokrekovanja.....	
7.7. Princip rada postrojenja za hidrokrekovanje	
7.7.1. Jednostepeni procesi za hidrokrekovanje, opis procesa.....	
7.7.2. Dvostepeni procesi za hidrokrekovanje.....	
7.8. Rezime.....	
7.9. Literatura	

OZNAKE I DIMENZIJE

	- vreme kontakta
	- poroznost tablete
$(C_p)_P$	- srednji toplotni kapacitet proizvoda po molu reaktanta
$(C_p)_R$	- srednji toplotni kapacitet reaktanta po molu reaktanta
A	- faktor učestalosti
c_A	- koncentracija reaktanta
c_{Ag}	- koncentracije reaktanta u gasnoj fazi
c_{Ao}	- početna koncentracija reaktanta
c_{As}	- koncentracije reaktanta na površini čestice katalizatora
C_p	- srednji toplotni kapacitet reaktanta po molu
H_R^O	- toplota reakcije po molu reaktanta na temperaturi ulazne struje (T_O)
D_{N_2}	- koeficient difuzije kroz zrno katalizatora meren pomoću sistema azot-vodonik
E	- energija aktivacije
E	- faktor efektivnosti
F_{ao}	- molski protok
k	- konstanta brzine reakcije
K	- konstanta ravnoteže
k_{Ag}	- koeficient prenosa mase između gasa i čvrste čestice
K_i	- konstanta adsorpcione ravnoteže
$K_p H_{p_o}$	- konstanta brzine za dati parcijalni pritisak vodonika, tečnog reaktanta, temperaturu i pritisak
k_s	- konstanta brzine reakcije po jedinici površine
n_A	- molovi reaktanta reagovali po šarži
p_i	- parcijalni pritisak komponente i
p_s	- parcijalni pritisak sumpornog jedinjenja na kraju sloja katalizatora
p_s^O	- parcijalni pritisak sumpornog jedinjenja na ulazu u sloj katalizatora
R	- univerzalna gasna konstanta

r	-	radijus pore prosečne zapremine
r_A	-	brzina reakcije
S_V	-	površina pore
S_p		specifična površina
S_{sp}	-	spoljna površina zrna katalizatora
T	-	temperatura reakcione smeše
t	-	vreme trajanja reakcije
T_O	-	temperatura ulazne struje
V	-	zapreminska brzina
V_c	-	zapremina sloja katalizatora
X_A	-	stepen reagovanja, stepen konverzije

SINONIMI I AKRONIMI

AHM	-	amonijum heptamolibdat
AR/VR	-	atmosferski/vakuum ostatak
ASA	-	amorfna silika - aluminijum trioksid
BET	-	Brunauer-Emmett-Telleorova metoda za određivanje specifične površine
BTX	-	aromati (benzol, toluol, ksilol)
CCR	-	Conradson ugljenik ili kontinualni katalitički reforming
DAO	-	deasfalizovano ulje (deasphalted oil)
DBF	-	dibenzofuran
DDS	-	direktna desulfurizacija
DMDBT	-	dimetildibenzotiofen
DMDS	-	dimetildisulfid
DMS	-	dimetilsulfid
DMTHDBT	-	dimetiltetrahidrodibenzootiofen
EDC	-	Ekstraktivna destilacionu kolona
EDS	-	etilendisulfid
ESR	-	elektron spin rezonantna spektrometrija
EXAFS	-	Proširena X-ray adsorpcija fine strukture
FCC	-	fluidni katalitički kreking

HCN	- Teški benzin sa FCC postrojenja
HDA	- hidrodearomatizacija
HDM	- hidrodemetalizacija
HDN	- hidrodennitrifikacija
HDO	- hidrodeoksigenacija
HDS	- hidrodesulfurizacija
HG	- hidrogenoliza
HREM	- Elektronska mikroskopija visoke rezolucije
HR-TEM	- Transmisiona elektronska mikroskopija visoke rezolucije
HT	- hidrotretiranje
ISS	- spektroskopija sa rasejavanjem jona (<i>ion-scattering spectroscopy</i>)
LCN	- Laki benzin sa FCC postrojenja
LCO	- lako ciklično ulje (Light Cycle Oil)
LGO	- lako gasno ulje
LRS	- Laser Raman spektroskopija
LHSV	- prostorna brzina
LSR	- Laki sirovi benzin
MCN	- Srednji benzin sa FCC postrojenja
MES	- Mössbauer emisiona spektroskopija
NMR	- nuklearna magnetna rezonanca
PNA	- polinuklearni aromati
PONA	- hromatografski grupni sastav (parafini, olefini, nafteni i aromati)
RVP	- napona pare po Reidu
SEM	- skenirajuća elektronska mikroskopija
TMATM	- tetrametilamonijum tiomolibdat
TPATM	- tetrapropilamonijum tiomolibdat
TPR	- temperaturno programirana redukcija
ULSD	- Ultra low sulfur diesel, dizel sa ultra niskim sadržajem sumpora
VGO (VGU)	- vakuum gasno ulje
WABT	- srednja temperatura katalitičkog sloja

XPS	- fotoelektron spektroskopija X zraka (<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
XRD	- difrakcija X-zraka
UFR	- Rreaktor za predhodnu obradu (<i>Upflow Reactor</i>)

UVOD

OPŠTI DEO

1

- 1.1. PROCESI HIDROTRITING (HIDROOBRADU)
- 1.2. PROCESI HIDROOBRADU - DEFINICIJE I PODELA
- 1.3. ISTORIJSKI ASPEKTI PROCESA ZA HIDROOBRADU
- 1.4. POZICIONIRANJE PROCESA ZA HIDROOBRADU U STANDARDNOJ RAFINERIJSKOJ ŠEMI, TIPOVI INDUSTRIJSKIH PROCESA ZA HIDROTRETIRANJE
- 1.5. ŠEMA TIPIČNOG HDS PROCESA
- 1.6. PODELA PROCESA ZA HIDROTRETIRANJE NA OSNOVU SIROVINE KOJA SE OBRADUJE
- 1.7. REZIME
- 1.8. LITERATURA

Točak je, bez sumnje, bio čovekov najveći pronalazak, međutim sve do kraja 18. i početka 19. veka, njegovo korišćenje bilo je ograničeno upotrebom snage mišića, čoveka ili životinja, ili upotrebom snage vode ili vetra. Izum parne mašine omogućio je, po prvi put, pogon koji nije zavisio od mišića ili prirode. To pokreće nagli industrijski razvoj, industrijsku revoluciju 19. veka sa svim aspektima vezanim za grozničavi lov na različita fosilna goriva, potrebna za proizvodnju pare.

Industrijska revolucija, pored snažnog zamaha u masovnoj proizvodnji svih roba utiče i na razvoj ljudske misli, pa je krajem 19. veka došlo do novog značajnog pronalaska, motora s unutrašnjim sagorevanjem. Ovo još više pojačava zahteve za energijom dobijenom iz fosilnih goriva; ali zbog specifičnosti novog pronalaska počinje da raste interes za određenom vrstom fosilnog goriva: naftom. Može se reći da je to izazvalo novu indu-

strijsku revoluciju i nakon uspostavljanja novih industrijskih odnosa, ova revolucija traje i danas uz stalni ubrzani industrijski razvoj.

Razvojem industrije, primena naftnih derivata, koji su korišćeni u početku za dobijanje petroleja za osvetljenje i goriva za potrebe motora s unutrašnjim sagorevanjem, drastično se proširila, pa oni postaju i osnovna sirovina za dobijanje nekih hemijskih i farmaceutskih proizvoda.

Razvoj industrijske prerade nafte i razvoj motora s unutrašnjim sagoravanjem utiču jedni na druge tokom 20. veka. Na ubrzan razvoj ovih povezanih industrija utiču i drugi spoljni faktori, a sa druge strane sve veća potražnja za bržim prenosom robe i putnika. Razvojem drugih vrsta prevoza (kao što je avionski prevoz), pojavljuje se potreba za razvojem specifičnih vrsta goriva i novih tehnologija za njihovo dobijanje.

Globalno sa razvojem industrije povećava se proizvodnja različitih vrsta goriva iz nafte; povećava se emisija štetnih materija zbog prirode samih goriva i kontaminanata koji se nalaze u njima. Neminovno razvoj industrijske svesti inicira svest o onečišćenju okoline, što direktno utiče na razvoj procesa u kojima se dobijaju goriva koja pored industrijskih karakteristika, počinju da zadovoljavaju i ekološke norme.

Da bi se razumela kompleksnost različitih tehnologija za preradu sirove nafte, mora se poći od činjenice da sirova nafta predstavlja smešu raznih gasovitih, tečnih i čvrstih ugljovodonika, koji se razlikuju po hemijskom sastavu, tački ključanja ili topljenja i po gustini.

Hemijska analiza sirove nafte pokazuje njen vrlo promenljiv sastav u zavisnosti od porekla, pa pored niza ugljovodoničnih jedinjenja veoma različitih, kako po molekulskoj masi, tako i po strukturi, nafte sadrže u zavisnosti od porekla, veće ili manje količine i drugih jedinjenja. Elementarni sastav nafte kreće se u vrlo širokim granicama, sadržaj ugljenika je 81-87%; vodonika 10-14%; sumpora 0-6%; kiseonika 0-7%; azota 0-2%, a neke nafte sadrže i izvesne količine fosfora, gvožđa, nikla, vanadijuma, aluminijuma, kalcijuma, natrijuma, kalcijuma, magnezijuma i dr.

Da bi se sirova nafta mogla koristiti u komercijalnoj upotrebi, potrebno ju je obraditi u industrijskim procesima i dobiti proizvode, čije karakteristike zadovoljavaju specifične uslove korišćenja u širokom dijapazonu od različitih vrsta energetske goriva do petrohemijske industrije.

Postoje dve osnovne podele rafinerijskih procesa: na osnovu prirode samih procesa i na osnovu načina dobijanja željenog proizvoda.

Na osnovu prirode samog procesa, procesi mogu biti termički ili katalitički, a poznat je i određen broj hemijskih procesa.

U odnosu na način na koji se dobijaju, željeni, specifični, proizvodi, grubo bi se podela mogla izvršiti na procese fizičke separacije, ugljovodoničnih frakcija, na osnovu temperature ključanja (različite vrste destilacija), procese promene molekuskog oblika (reforming i izomerizacija), promenu molekulske veličine (krekovanje i polimerizacija), kao i na procese poboljšanja kvaliteta, uklanjanjem različitih vrsta kontaminanata.

U današnje vreme su u čitavoj paleti katalitičkih procesa, najzastupljeniji procesi kod kojih se katalitički akt odigrava uz prisustvo viška vodonika-procesi hidrobrade.

1.1. Procesi hidrobrade-definicije i podela

Hidrobrada je generalni termin za sve rafinerijske procese, kod kojih se različite rafinerijske sirovine obrađuju u prisustvu heterogenih katalitičkih sistema, pod nad pritiskom vodonika i na povišenoj temperaturi.

Primarne tehnologije hidrobrade su procesi za hidrotretiranje i hidrokrekovanje.

U procesima za hidrotretiranje se iz tečnih rafinerijskih sirovina, uklanjaju kontaminanti i prevode u gasovita jedinjenja, koja se naknadnom separacijom relativno lako odvajaju od prečišćenog tečnog proizvoda.

Drugi tip procesa za hidrobradu su procesi za hidrokrekovanje, koji služe za konverziju rafinerijskih sirovina visokih tačaka ključanja, najčešće destilacionog opsega teškog gasnog ulja, do teškog ostatka u lakše i čistije naftne proizvode.

Pošto se ova monografija primarno bavi procesima za hidrotretiranje, kratki osvrt na procese za hidrokrekovanje dat je u poglavlju 7.

1.2. Istorijski aspekti procesa za hidrobradu

Procesi za hidrotretiranje i hidrokrekovanje, spadaju u najstarije katalitičke procese u naftnoj i petrohemijskoj industriji.

U osnovi procesi za hidrotretiranje, predstavljaju procese za uklanjanje kontaminanata iz naftnih frakcija. Kao predistorija postupka za uklanjanje kontaminanata, mogu se uzeti procesi koji su se zasnivali na različitim metodama ekstrakcije sumpornom kiselinom i natrijum hidroksidom, selekti-

vnim rastvaračima, rafinacija pomoću alkalnih rastvora i adsorpcionom rafinacijom pomoću bentonita. Ovi industrijski procesi služili su za uklanjanje sumpornih kontaminanata i razvijeni pre više decenija 2 .

Čitav niz nedostataka prethodno pobrojanih procesa, nametnuo je potrebu za uvođenjem katalitičkih procesa za hidrotretiranje, koji su se pri različitim uslovima rada mogli primeniti za gotovo sve naftne frakcije.

Kao početak istorije hidroobrade može se uzeti objavljivanje rada od *Sabattier-a* i *Senderens-a*. Rad je objavljen 1897. godine i vezan je za hidrogenaciju nezasićenih ugljovodonika u parnoj fazi preko katalizatora na bazi nikla.

1904. godine, *Ipattieff* je objavio rad vezan za opseg izvodljivosti reakcije hidrogenacije na povišenom pritisku vodonika.

Korišćenje vodonika u termičkim procesima predstavlja možda najznačajnije unapređenje u rafinerijskoj tehnologiji tokom dvadesetog veka (*Bridge et al.*, 1981; *Dolbear*, 1998).

U to vreme, napredak automobilske industrije dovodi do značajnog povećanja potrošnje benzina. Potreba za povećanjem proizvodnje benzina inicirala je eksperimentalni rad *Bergius-a*, koji je započeo 1910. godine u Nemačkoj u Hanoveru i vezan za proizvodnju benzina krekingom teških ulja i uljnog ostatka, kao i pretvaranjem uglja u tečno gorivo.

Tokom istraživanja *Bergius* je shvatio da je osnovni uzrok lošeg kvaliteta benzina, koji se na ovaj način dobija, veliki sadržaj nezasićenih ugljovodonika, a da se vodonik izdvaja u formi metana tokom procesa krekovanja. Na osnovu ovoga je zaključio da se smanjenje količine vodonika u sistemu mora nadoknađivati dodavanjem novih količina, čime se zasićuju nezasićeni ugljovodonici u benzinu, kao proizvodu. Pored zasićenja nezasićenih ugljovodonika, primetio je da prisustvom povećane količine vodonika, izaziva inhibiranje reakcija stvaranja koksa.



Friedrich Bergius

Bergius je takođe primetio da se veći deo sumpora koji se nalazi u uljima eliminiše iz tečne faze prevođenjem u gasoviti H_2S .

Bergius je kao katalizator u procesu uklanjanja sumpora koristio govožde (III)

oksid (ferioksid). Zapravo u procesu su se feri oksid i formirani sulfid ponášali kao katalizator, ali je njihovo katalitičko dejstvo bilo vrlo slabo.

Na osnovu njegovih istraživanja, postavljene su principijelne osnove katalitičkog procesa hidroobrade, jer su se prvi put objedinili svi osnovni principi ovog procesa, da se termička reakcija odvija u prisustvu viška vodonika i u prisustvu katalizatora.

Prvo postrojenje za hidrogenaciju smeđeg uglja bilo je izgrađeno u Lojni (*Leuna Werke*), u Nemačkoj i stavljeno u pogon 1927. godine. Ovaj proces je služio za konverziju benzina iz lignita i dobijanje lakših naftnih frakcija koje su se mogle destilisati iz naftnih ostataka (atmosferski i vakuum ostatak).

Poslednja velika ekspanzija u razvoju tehnologije hidrogenovanja odigrala se tokom II svetskog rata u Evropi i to naročito u Nemačkoj. Nemačka je intenzivno koristila hidrogenaciju tokom II svetskog rata za proizvodnju benzina, tako da je 1944. godine proizvedeno oko 3,5 miliona tona ovoga derivata.

Prvo postrojenje koje je izgrađeno u Sjedinjenim Državama pušteno je u rad 1930. godine u *Louisiana-i*, u *Baton Rouge-u* u rafineriji *Standard Oil Company* i tokom II svetskog rata u *Humble Oil and Refining Company*, kao i *Shell Development Company*, razvijene su i druge nove tehnologije za dobijanje benzina, ali su se one manje zasnivale na hidrogenovanju, pa se narednih dvadesetak godina ne registruje izgradnja novih postrojenja zasnovanih na hidroobradi.

Iako je u naftnoj industriji postojao veliki interes za procese hidrogenovanja, relativno mala ekspanzija ovih procesa bila je posledica nedostatka jeftinog vodonika. Ova situacija se promenila u ranim 50-im godinama pojavom postrojenja za katalitičko reformiranje, kod koga se vodonik dobija kao nusproizvod. Paralelno sa pojavom procesa kojim se dobijao relativno jeftin vodonik, došlo je i do nagle ekspanzije novih tehnologija vezanih za procese za hidrodesulfurizaciju i blagu hidrogenaciju.

U principu, procesi hidrogenovanja su primarno bili predviđeni za prethodnu obradu benzina, kao i drugih naftnih proizvoda sa nižim temperaturama ključanja (kao što su kerozin ili avionsko gorivo), kod kojih je bilo potrebno uklanjanje sumpora i drugih kontaminanata. Postepeno se sa razvojem interesa za kvalitet težih naftnih proizvoda (kao što su dizel i vakuum rafinatti, mazut i vakuum ostatak), povećavao značaj procesa hidroobrade težih sirovina.

Potreba za promenom strukture rafinerijskih proizvoda i dobijanje sve više „belih derivata“ (benzin, kerozin i dizela) iz težih naftnih frakcija, inicirala je potrebu za ubrzanim razvojem procesa za hidrokrekovanje.

Prvo moderno postrojenje za hidrokrekovanje pušteno je u rad 1959. godine od Standard Oil Company iz Kalifornije. Postrojenje je bilo malog kapaciteta, proizvodilo je samo oko 160 m³/danu. Rafinerije su brzo shvatile da fleksibilnost u proizvodnji goriva i srednjih destilata koja se dobija novo instaliranim postrojenjem komplementarna je sa postojećim FCC postrojenjem. To je uslovalo nagli rast kapaciteta za hidrokrekovanje u U.S., sa 480 m³/danu 1961 na preko 19.000 m³/danu u sledećih 5 godina. 1983 su instalisani kapaciteti osmostručeni u odnosu na 1965. god. i iznosili su oko 160.000 m³/danu.

Izvan U.S. rane konstrukcije služile su za proizvodnju TNG-a iz benzinske sirovine. Odličan kvalitet destilacionih produkata koji se dobijao hidrokrekovanjem gasnih ulja i ostalih teških produkata predstavljali su šansu da postrojenja za hidrokrekovanje postane najvažniji konverzioni stepen u razvoju rafinerija, gde se zahteva povećanje količine dizel i avionska goriva. Operativni HK kapaciteti izvan U.S. u 1983 godini narasli su na oko 76.000 m³/danu. Dramatičan porast interesovanja za porast rafinerijske produkcije goriva odrazio se u ubrzanoj izgradnji ovih postrojenja, pa se procenjuje da se momentalno grade postrojenja koja će imati, približno 120.000 m³/danu produkciju „belih derivata“, dobijenih hidrokrekovanjem, a veći deo ovih kapaciteta je izvan U.S.

Ako se uzmu u obzir i postrojenja za hidrotretiranje, rezultat te ekspanzije je da je 2001. godine u rafinerijama bilo više od 1600 postrojenja za hidroobradu sa kapacitetom većim od 39.000.000 *barrel-a*/danu (4,8 miliona MT / danu).

Sve oštrij uslovi rada u postrojenjima za hidroobradu diktiraju i trenutni razvoj ovih procesa, koji uključuju nove konstrukcije reaktora (distributori), kao i razvoj novih katalitičkih sistema koji je usmeren ka boljem dizajnu u pogledu izbora nosača, izbora aktivne komponente i promotora, postupka sinteze i oblikovanja.

Cilj novih istraživanja vezanih za procese hidroobrade je povećanje aktivnosti i selektivnosti katalitičkih sistema, kao i istraživanja vezana za otpornost katalizatora na sinterovanje i trovanje. Zbog sve oštrijih uslova rada postrojenja za hidroobradu i smanjenja dužine radnog ciklusa, važan aspekt je i jednostavnost i efikasnost regeneracije deaktiviranih katalizatora

3 .

1.3 Procesi za hidrotretiranje

Hidrotretiranje spada u procese hidroobrade. To je katalitička obrada vodonikom kojom se iz naftnih frakcija, selektivnom reakcijom uklanjaju neželjena jedinjenja, uz prisustvo vodonika, na relativno visokim temperaturama i pri umerenom pritisku. Neželjena jedinjenja koja se uklanjaju uključuju sumpor, azot, olefine i arome.

Laki ugljovodonici (benzinska frakcija, opseg C_4 - C_{10}), uglavnom se obrađuju radi eliminisanja kontaminata, zbog naknadne obrade u postrojenju za katalitičko reformiranje, a teži destilati, u rasponu od mlaznog goriva do teških vakuum gasnih ulja (kerozin i dizel C_{10} - C_{28}), tretiraju se da bi se zadovoljile stroge specifikacije kvaliteta proizvoda ili da bi se dobila pogodna sirovina za korišćenje u drugim rafinerijskim procesima.

Procesi hidrotretiranja koriste se i za poboljšanje kvaliteta atmosferskog ostatka, smanjenje sadržaja sumpora i organo-metalnih jedinjenja.

Pošto se svi procesi za uklanjanje kontaminata vrše se u prisustvu viška vodonika, oni su zbog toga praćeni i saturacijom nezasićenih ugljovodonika (zasićenje olefinskih ugljovodonika).

Mnoge od specifikacija, vezane za kvalitet proizvoda, propisane su na osnovu ekoloških zahteva, koji postaju sve strožiji svake godine.

Postrojenja za hidrotretiranje su dizajnirana za rad u različitim uslovima, u zavisnosti od mnogih faktora, kao što su vrsta sirovine, željena dužina radnog ciklusa i očekivan kvalitet proizvoda, ali se može reći da ova postrojenja rade u opsezima: prostorne brzine (LHSV) 0,2 do 8,0 H^2 cirkulacija je od 50 do 675 Nm^3/m^3 sirovine, parcijalni pritisak H_2 je od 14 do 138 bara, temperaturni opseg na početku radnog ciklusa (SOR, *start of run*) je između 290 i 370 °C. Generalno se može reći da su donje granice vezane za hidro-obradu benzina, a gornje za hidro-obradu atmosferskog ostatka.

Uporedo sa pooštavanjem ekološke regulative i preradom sirovina sve lošijeg kvaliteta razvijaju se i nove metode i procesi za uklanjanje sumpornih kontaminata 1 .

Do oko 1980-te god. procesi hidrotretiranja predstavljali su licenciranu tehnologiju i bio je ponuđen veliki broj različitih licenci, a postrojenja su projektovana i isporučivana sa katalitičkom šaržom. U proteklih 30 godina, katalizatori za hidroobradu postali su tržišna roba, zamena katalizatora i poboljšanje performansi procesa sada se nudi bez naknade za licenciranje.

Hidrotretiranje je proces selektivnog hidrogenovanja veza ugljenik-kontaminant (ugljenik-sumpor, ugljenik-kiseonik, ugljenik-azot, ugljenik-metal), pa se podela procesa za hidrotretiranje može izvršiti na osnovu vrste kontaminanata koji se dominantno uklanjaju iz tečnih naftnih frakcija.

Kod procesa hidrodesulfurizacije najfavorizovanije su reakcije uklanjanja sumpornih jedinjenja, kod hidrogenitrifikacije, azotnih, hidrodeoksigenacije, kiseoničnih jedinjenja, a hidrodemetalizacijom se uklanjaju metali.

1.4. Pozicioniranje procesa za hidrotretiranje u standardnoj rafinerijskoj šemi, Tipovi industrijskih procesa za hidrotretiranje

Hidrotretiranje predstavlja nezaobilazan proces u preradi nafte i njenih derivata, a po obimu instalisanih kapaciteta u industriji je najrašireniji proces heterogene katalize.

U literaturi se nalazi čitav niz komercijalnih katalitičkih procesa za hidrotretiranje, različitih naziva u zavisnosti od primenjenog patenta i specifičnosti procesa (*hydrofining, hydrotriting, unibon, feed preparation itd.*), ali se umesto hidrotretiranja najčešće koristi termin hidrodesulfurizacija (HDS), jer je u ovim procesima primarna reakcija hidrodesulfurizacija, pa ovaj termin verovatno najpribližnije opisuje suštinu procesa 4 .

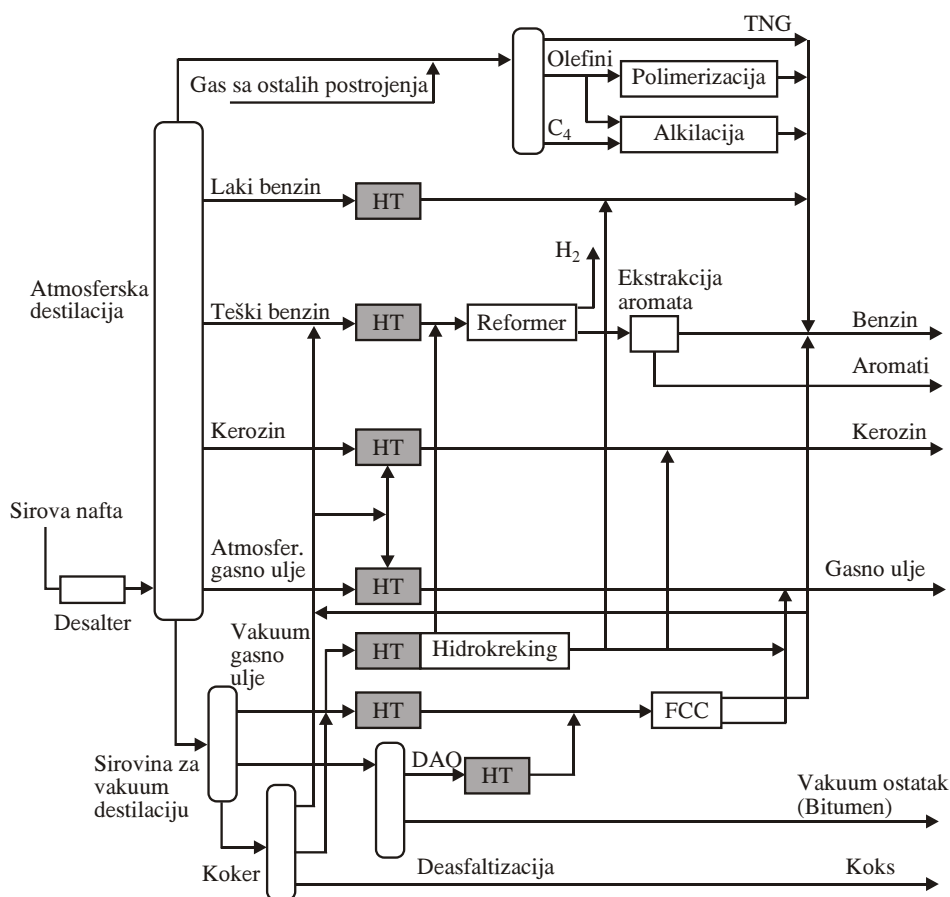
HDS je opšti naziv za širok spektar procesa u kojima različita jedinjenja sumpora prisutna u nafti i njenim derivatima, reaguju sa vodonikom u prisustvu katalizatora, uz izdvajanje sumporvodonika kao gasovitog proizvoda. Ovi procesi, po svojoj prirodi, spadaju u procese hidroobrade u širem smislu, jer je primarna reakcija hidrodesulfurizacije, a ne čista reakcija hidrogenovanja nezasićenih ugljovodonika.

Zbog sve oštrijih ekoloških zahteva u smislu smanjenja količine sumpora u naftnim derivatima i prerade nafte sve lošijeg kvaliteta, i sa većim sadržajem sumpornih jedinjenja, svakim danom raste značaj ovog procesa.

Podela procesa može se izvršiti i na osnovu ulazne sirovine koju ovi procesi obrađuju, jer tip sirovine i željeni kvalitet produkta određuju tehnologiju i konstrukciju procesa.

Globalno pozicioniranje procesa za hidrotretiranje može se predstaviti opštom rafinerijskom šemom.

Na shemi (1.1) hipotetičke rafinerije ilustrirani su osnovni rafinerijski procesi i njihova povezanost. U različitim procesima hidrotretiranja dešavaju se, primarno, različite reakcije, u zavisnosti od svojstva sirovine i željenih karakteristika finalnog proizvoda. Karakteristični su procesi HDS koji se nalazi ispred katalitičkog reforminga, proces HDN pre hidrokrekinga i proces HDM-a koji je ispred procesa fluidnog katalitičkog krekinga (FCC). Cilj svih ovih procesa hidroobrade je uklanjanje specifičnih kontaminanata iz sirovina za navedene katalitičke procese. Na shemi 1.1 se vidi da se najveći deo frakcija koja izlaze iz vakuum i atmosferske destilacije obrađuje hidrotretiranjem.



Slika 1.1. Shema hipotetičke rafinerije sa mestima procesa za hidrotretiranje

1.5. Shema tipičnog HDS procesa

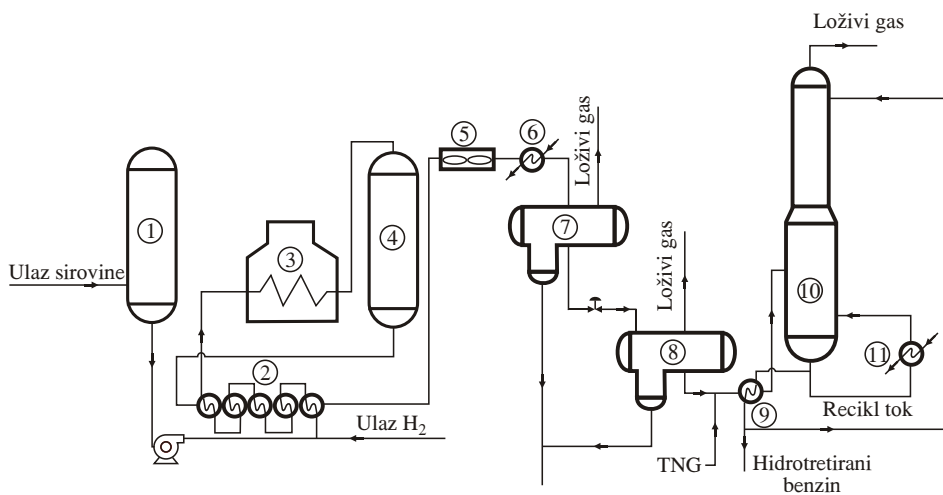
Opis postrojenja i toka:

Sva postrojenja za hidrotretiranje imaju sličnu šemu toka, sa razlikama u delu za separaciju gasnog efluenta i produkta (jedna ili dve separacione kolone, jedan ili dva separatora). Osnovne razlike kod komercijalnih postrojenja su u radnim parametrima (pritisku, temperaturi i prostornoj brzini), koji zavise od vrste sirovine koja se obrađuje, kao i od željenog kvaliteta proizvoda.

Uprošćena shema karakterističnog postrojenja za hidrotretiranje može se podeliti na tri procesne celine:

- sekciju grejanja,
- reaktorsku sekciju i
- sekciju separatora.

Kao karakterističan primer jednog ovakvog postrojenja dato je semiregenerativno postrojenje za hidrotretiranje benzina (slika 1.2) 5 .



Slika. 1.2. Shema postrojenja za hidroobradu: napojna posuda (1), izmenjivači toplote za predgrevanje sirovine (2), peć (3), reaktor (4), ventilator (5), vodeni bladnjak (6), separator visokog pritiska (7), separator niskog pritiska (8), protivstrujni izmenjivači absorber-stripiera (9,11), absorber-stripier (10)

a) Sekcija grejanja

Napojna sirovina (sirovi benzin), dolazi iz atmosferskog postrojenja u napojnu posudu (1), koja služi da bi se obezbedio konstantan kvalitet i dotok sirovine.

Napojna pumpa potiskuje sirovi benzin, u koji se uvodi gas bogat vodonikom (iznad 70% vodonika), prema izmenjivačima toplote (2), u kojima se vrši predgrevanje sirovine izlaznim tokom produkta.

Posle izmenjivača toplote sirovina ide u peć (3), gde se zagreva na temperaturu reakcije. Tokom eksploatacije, zbog delimične deaktivacije katalizatora radna temperatura se povećava, da bi se postigao željeni efekat hidroobrade, ali nikada iznad maksimalne projektne temperature za postrojenje.

b) Reaktorska sekcija

Efluent iz peći ulazi u reaktor (4) kroz mlaznicu distributera, a distribicioni pod ga ravnomerno raspoređuje po reaktoru. U reaktoru sirovi benzin, u prisustvu gasa bogatog vodonikom, na određenom pritisku i temperaturi uz odgovarajući katalizator, podleže procesu selektivnog hidrogenovanja veza ugljenik-sumpor, ugljenik-kiseonik, ugljenik-metali u frakcijama nafte, tj. odstranjivanju sumpora i drugih kontaminanata iz sirovog benzina u cilju poboljšanja kvaliteta. Procesu hidrogenovanja podležu i olefini koji zasićavanjem prelaze u stabilna jedinjenja, kao i organski halidi koji se u reaktoru razlažu.

Dok sirovina prolazi preko katalizatora njena se temperatura povećava, jer su reakcije koje se tu odvijaju egzotermne i u funkciji je sastava napojne sirovine (naročito je kritičan sadržaj olefina, koji ekstremno povećavaju ukupnu egzoternost reakcijahidrogenovanjem). Temperatura se mora pažljivo kontrolisati i održavati u optimalnim granicama, kako bi se postigla željena desulfurizacija.

Reaktorski efluent se hladi u seriji protivstrujnih izmenjivača zagrevajući napojnu smešu, a zatim uvodi u kondenzator produkta. Ispred kondenzatora produkta (7) u reaktorski efluent dodaje se ohlađeni parni kondenzat (4% u odnosu na količinu sirovine), da bi se ispiranjem uklonile soli nastale razgradnjom halida i smanjili problemi oko korozije opreme u sekciji stripovanja.

Efluent iz hladnjaka (6), odlazi u separator visokog pritiska (7), gde se razdvajaju tečna i gasna faza. Tečni produkt odlazi u separator kondenzata (8), gde se stabilizuje, a gas iz separatora visokog pritiska (7), odlazi jednim delom na postrojenje za hidrodesulfurizaciju kerozina, odnosno vakuum gasnog ulja